



HAL
open science

Modélisation de la décomposition thermique des solides

Aurélien Thiry-Muller

► **To cite this version:**

Aurélien Thiry-Muller. Modélisation de la décomposition thermique des solides. Thermique [physics.class-ph]. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0294 . tel-02096047

HAL Id: tel-02096047

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02096047v1>

Submitted on 11 Apr 2019

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE DE DOCTORAT



SIMPPÉ



Modélisation de la décomposition thermique des solides

Thèse présentée et soutenue publiquement le 13 décembre 2018

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

en Énergie et Mécanique

présentée par Aurélien THIRY

Composition du jury

<i>Président :</i>	N. Chaumeix	Directeur de Recherche ICARE-CNRS
<i>Rapporteurs :</i>	S. Bourbigot	Professeur, Université de Lille
	T. Rogaume	Professeur, Université de Poitiers
<i>Directeur de thèse :</i>	P. Boulet	Professeur, Université de Lorraine
<i>Examineurs :</i>	A. Trouvé	Professeur, Université du Maryland
	V. Vitzthum	Maître de Conférences, HDR, Université de Lorraine
<i>Invités :</i>	J.P. Vantelon	Directeur de Recherche Honoraire CNRS
	P. Carlotti	Docteur, HDR, Directeur sécurité et prévention des risques ARTELIA

«
Es war ein König in Thule,
Gar treu bis an das Grab,
Dem sterbend seine Buhle
Einen goldnen Becher gab.
Es ging ihm nichts darüber,
Er leert' ihn jeden Schmaus ;
Die Augen gingen ihm über,
So oft er trank daraus.

Pas grave, ça va sécher papa »

Goethe et ATM, the third

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Résumé

Les travaux présentés dans ce mémoire se concentrent sur la compréhension, la description et enfin la modélisation de la décomposition des matériaux d'aménagement ou d'ameublement d'usage courant (principalement des polymères naturels et de synthèse) sous l'effet de la chaleur. Ce champ de la recherche n'est pas nouveau, et de nombreux modèles existent à ce jour (le plus souvent des modèles d'Arrhénius associés à diverses fonctions cinétiques). Toutefois, contrairement aux développements liés à la description de la cinétique chimique en phase gazeuse, la plupart des modèles exploités à ce jour pour la phase solide souffrent généralement d'une justification théorique insuffisante. De plus, des essais, en particulier à petite échelle, laissent apparaître des comportements qui, au-delà de ne pas être prédits par les modèles existants, viennent de surcroît invalider certaines de leurs hypothèses sous-jacentes. Le contexte des travaux est plus précisément celui de la décomposition anaérobie des solides, à petite échelle, pour des masses de l'ordre du milligramme, pour se concentrer à la fois sur la cinétique de perte de masse et, dans une moindre mesure, sur les transferts thermiques dans la phase condensée.

Le travail est articulé autour de trois volets principaux qui forment chacun un chapitre du présent ouvrage.

Le premier concerne la réalisation de nombreux essais à l'analyseur thermogravimétrique (ATG), sur la base de plans d'expérience. Le but est d'une part de déterminer les variables d'influence de la décomposition thermique et, d'autre part, d'identifier les écarts de comportement par rapport aux prédictions de certains modèles existants dans la littérature. Le résultat majeur de cette campagne est l'absence de convergence en masse des essais, même pour des masses expérimentales très faibles. De même, les effets de la vitesse de chauffage et de la dilution en phase solide ont été explorés, mettant ainsi en avant des comportements très éloignés des prédictions théoriques.

Le second concerne la modélisation de la décomposition thermique d'un matériau soumis à un essai à l'analyseur thermogravimétrique et la mise en évidence des problématiques liées aux transferts thermiques au sein du matériau. Il a été démontré que les conditions aux limites de Dirichlet, usuellement utilisées pour décrire ce dispositif, ne sont pas adaptées pour reproduire les spécificités liées au dispositif expérimental.

Le troisième volet a consisté à construire un modèle cinétique issu d'hypothèses liées à la phase solide. Ce modèle est basé dans un premier temps sur les travaux d'Eyring concernant la théorie du complexe activé. Par la suite, l'exploitation du formalisme thermodynamique lié au complexe activé a permis de proposer une formulation nouvelle, dite « hors approximation d'Ellingham », pour décrire la décomposition des matériaux sous l'effet de la température. Ce modèle a été comparé à deux modèles usuels, dits (A, E, 1) et (A, E, n), et conduit à de meilleures modélisations pour les mécanismes mono-réactionnels.

Enfin, les perspectives de ce travail concernent, en premier lieu, une meilleure caractérisation des conditions aux limites thermiques au sein d'un analyseur thermogravimétrique, afin de reproduire numériquement les essais réalisés. En second lieu, il apparaît comme pertinent d'étendre le modèle développé à des mécanismes multi-réactionnels, afin d'augmenter ses capacités prédictives pour les applications visées.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Abstract

The work presented in this thesis focuses on understanding, describing and finally modelling the degradation, under heat exposure, of commonly used furnishing materials (mainly natural or synthetic polymers). This is not a new research field, as many models exist nowadays (such as Arrhenius models associated with varied kinetics functions). However, unlike for development related to gas phase chemical kinetics, most current solid phase chemical kinetics related models suffer from insufficient theoretical backgrounds. Moreover, laboratory experiments, more precisely small scale ones, reveal some behaviours, that are not only mispredicted by current models, but also invalidate some of the underlying assumptions these models are based on.

This work context is more precisely related to solid anaerobic decomposition, at small scale, for mass in the range of one milligram, in order to focus on both mass loss kinetics and, to a lesser extent, on heat transfer in solid phase.

This work was structured into three main sections, each of them being a chapter of this thesis.

First part concerns numerous experiments based on experimental plans and performed with a thermogravimetric analyzer (TGA). This aims at, on the one hand, determining most influent variables on thermal decomposition, and, on the other hand, identifying behaviour discrepancies between experimental data and predictions of current models available in the literature. Test campaign main result is that there is no mass convergence with TGA, even for very low masses. In addition, the effect of both heating rate and solid phase dilution were explored. This led to some behaviours significantly different from theoretical predictions.

Second part concerns the modelling of material thermal degradation in a TGA analysis. It also highlights problems related to heat transfer inside solid material. It is demonstrated in this work that Dirichlet boundary conditions, which are usually used to describe TGA device, are not adequate to reproduce such experimental specificities.

Third and last part is dedicated to the elaboration of a kinetic model relying on assumptions specific to the solid phase. First and foremost this model is based on Eyring's work on transition state theory. Then, exploring thermodynamic formalism related to transition state allowed the formulation of a new model of thermal degradation called "outside Eyring assumption". This model is compared to two commonly used ones, so-called (A, E, 1) and (A, E, n) and led to best prediction for single reaction mechanisms.

Finally, the prospects inspired by this work concern, first, a better characterisation of thermal boundary condition in TGA, in order to be able to reproduce experiments by modelling. Secondly, it may be relevant to extend the developed model to multiple reaction mechanisms, in order to increase its predictive capabilities for the targeted applications.

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à Pierre Carlotti et Pascal Boulet pour avoir accepté de diriger ces travaux et leur avoir imprimé la marque de la rigueur scientifique et du questionnement permanent.

Je tiens également à remercier l'intégralité de mon jury, et en particulier Serge Bourbigot et Thomas Rogaume qui, au-delà de leur rôle de rapporteur, ont également largement inspiré une partie de ces travaux.

Cette thèse a été un projet professionnel, mais aussi pour beaucoup une aventure personnelle. Un grand merci à Anne, ma femme et, subsidiairement, ma collègue, pour son soutien, ses conseils humains et scientifiques et sa patience. Merci à Adrien, mon fils, qui aura été une aventure concomitante à ces travaux, bien plus intense sous bien des aspects. Enfin, merci à ma mère, qui aura soutenu ce projet de tout son coeur mais n'aura pu en voir l'aboutissement.

Je souhaite spécialement remercier Mme Sylvie Dupont, qui aura su mettre toute sa rigueur et sa méticulosité dans la réalisation des quelques centaines d'essais d'analyse thermique qui auront été nécessaires pour nourrir ces travaux.

Merci à Bruno Fargette, Hervé Bazin, Alexis Coppalle, Jean-Pierre Garo et surtout aux époux Vantelon pour m'avoir encouragé et permis de me lancer dans une telle entreprise.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Jean-Luc Paillat pour son aide sur les sources du code Thermakin, Anthony Collin pour son aide sur les algorithmes PSO et Mathieu Suzanne pour les échanges et questionnements sur les différents phénomènes mis en jeu.

Enfin, je remercie vivement ma belle équipe, en plus de ceux-ci déjà cités précédemment, laquelle m'a accompagné durant la majeure partie de ces travaux : Marie-Christine Bonenfant, Delphine Cendra, Manel Chaouchi, Christophe Czekaj, Nicolas Dreuille, Giacomo Erez, Renato Mole-Antonazzia et Adissa Traoré.

Pour conclure ces remerciements, je voudrais remercier Stanislas Stoliarov pour ses discussions particulièrement enrichissantes et pour la mise à disposition des sources de Thermakin et les résultats de plusieurs dizaines d'essais à l'analyseur thermogravimétrique ayant enrichi le panel de matériau auquel j'ai confronté mon modèle.

Table des matières

Résumé	iii
Remerciements	vii
Introduction	1
1 Perte de masse par décomposition thermique	3
1.1 Modélisation de la décomposition thermique des matériaux	3
1.1.1 Cadre des travaux	3
1.1.2 Loi cinétique de décomposition : modèle d'Arrhénius	9
1.1.3 Autres modèles de loi cinétique	19
1.1.4 Utilisation de la méthode isoconversionnelle <i>model-free</i>	23
1.2 Cadre expérimental des travaux	25
1.2.1 Dispositifs expérimentaux	25
1.2.2 Analyse fine de l'analyseur thermogravimétrique	28
1.2.3 Matériaux étudiés	32
1.3 Synthèse et positionnement des travaux	34
1.3.1 Positionnement des travaux	34
1.3.2 Données expérimentales	36
1.3.3 Verrous scientifiques	36
2 Décomposition à petite échelle et fonctionnement de l'analyseur thermogravimétrique	39
2.1 Analyse dimensionnelle et fonction Φ	39
2.1.1 Analyse dimensionnelle	39
2.1.2 Fonction Φ	42
2.2 Maîtrise des erreurs	44
2.2.1 Sources d'erreurs	44
2.2.2 Incertitudes de mesures	46
2.2.3 Hypothèse de solide thermiquement mince	51
2.3 Étude paramétrique sur deux matériaux de référence	54
2.3.1 Plan d'expérience	55
2.3.2 Effets de la masse initiale et de la taille du creuset	56
2.3.3 Effets de la vitesse de chauffage et de la vitesse de balayage	62
3 Analyse des données issues de l'analyseur thermogravimétrique	67
3.1 Résultats expérimentaux	67
3.1.1 Normes et fonctions "coût" utilisées	67
3.1.2 Convergence en masse	70
3.1.3 Dilution de l'échantillon par un composé inerte	75
3.1.4 Températures en face inférieure de l'échantillon	82
3.2 Modélisation d'un échantillon à l'analyseur thermogravimétrique	89
3.2.1 Équations et nombres adimensionnés	89
3.2.2 Outils numériques existants	90

3.2.3	Modélisation avec ThermaKin	93
3.3	Résultat des modélisations	96
3.3.1	Influence des propriétés intrinsèques	96
3.3.2	Influence des conditions expérimentales	100
3.3.3	Vers une remise en question des hypothèses du modèle	105
4	Modèle de constante de réaction hors approximation d'Ellingham	113
4.1	Quelques éléments de thermodynamique	113
4.1.1	Fondamentaux	113
4.1.2	Théorie du complexe activé	116
4.1.3	Remarques sur la constante de temps	118
4.2	Constante de réaction hors approximation d'Ellingham	120
4.2.1	Expression de l'enthalpie libre du complexe activé	120
4.2.2	Mise en forme - intégration	121
4.2.3	Formulation finale	123
4.3	Développements théoriques sur le modèle	126
4.3.1	Influence de la température de référence	126
4.3.2	Capacité thermique de réaction du complexe activé	128
4.3.3	Analogies avec la loi d'Arrhénius	130
5	Application de la loi cinétique hors-Ellingham	135
5.1	Démarche de comparaison	135
5.1.1	Identification des paramètres du modèle <i>OE</i>	135
5.1.2	Choix des modèles de référence	138
5.1.3	Algorithmes utilisés	138
5.2	Comparaisons détaillées sur le polyéthylène et le polypropylène	143
5.2.1	Comparaisons sur Φ	143
5.2.2	Comparaisons sur la masse	147
5.2.3	Discussion	150
5.3	Applications à d'autres matériaux	155
5.3.1	Matériaux testés	155
5.3.2	Résultats	157
5.3.3	Synthèse	162
	Conclusions et perspectives	165
	Bibliographie	169

pour mon petit bonhomme...

Introduction

Il est passionnant, pour un expert des dégradations relevées sur site après sinistre, d'avoir l'opportunité d'approfondir ses connaissances et d'apporter sa contribution académique, en particulier à la plus petite échelle accessible dont découle l'écrasante majorité des phénomènes auquel il est confronté. Rapidement, il s'avère que la décomposition d'un solide sous l'effet de la chaleur est une problématique notablement complexe. Les notions de transfert thermique, de cinétique, de schéma réactionnel, de phase réactive, ... sont autant d'aspects du problème qu'il est indispensable de considérer pour en comprendre les mécanismes et les décrire.

Et les enjeux associés sont de première importance et revêtent un caractère d'actualité de plus en plus marqué. Dans les métiers classiques liés à l'investigation post-incendie, la connaissance des lois de décomposition thermique des matériaux permet d'avancer vers une donnée primordiale en vue de toute reconstitution de sinistre : le terme source de dégagement de masse, de quantité de mouvement et de chaleur (BABRAUSKAS et PEACOCK, 1990). Au-delà de ces termes sources, la compréhension de ces phénomènes ouvre la perspective d'une meilleure lecture des dommages sur scène d'incendie et de la réalisation de véritables cartographies des effets thermiques générés par un sinistre (SUZANNE, 2009, THIRY et al., 2011 et RIERA, 2013). Enfin, une notion fondamentale en expertise post-incendie est la notion de *first ignited item* (NFPA 921 : *Guide for Fire and Explosion Investigations* 2017), c'est-à-dire le premier élément combustible se décomposant sous l'action de la chaleur, avec flamme vive et capacité de propagation. Une meilleure compréhension des mécanismes et des propriétés inhérentes à ces phénomènes peut représenter une avancée notable dans la démonstration matérielle de la cause d'un incendie.

Ces concepts sont également de prime importance pour des disciplines connexes, dans lesquelles le comportement d'un matériau soumis à une sollicitation thermique nécessite des modélisations prédictives ou des optimisations de processus.

Ainsi, il est possible de citer les études de danger liées au stockage de plus ou moins longue durée de matières réactives, comme par exemple le stockage de produits chimiques, de déchets nucléaires ou encore de matière explosive (RODUIT et al., 2014).

L'autre application majeure identifiée reste le traitement des déchets organiques, dans le cadre d'une optimisation du rendement des centrales thermiques ou des incinérateurs (SCOTT et al., 2007, HAYHURST, 2013 et ANCA-COUCÉ, BERGER et ZOBEL, 2014). En effet, dans ces applications, il est primordial d'optimiser à la fois le conditionnement des combustibles et les conditions d'incinération pour permettre un meilleur rendement et, surtout, une émission polluante moins importante.

Toutefois, l'état de l'art sur l'utilisation des modèles cinétiques montre que plusieurs difficultés sont rencontrées lors de leur application. La première tient à la très grande non-linéarité des phénomènes, qui se traduit souvent par une divergence des calculs effectués lorsque les données d'entrée sont mal connues. Concernant ces données d'entrée, ces applications sont particulièrement complexes dans la mesure où il n'est pas rare, dans la littérature, de recueillir des paramètres cinétiques variant d'un ordre de grandeur pour un même matériau, questionnant à la fois le sens physique de ces grandeurs et la pertinence

des méthodes et moyens expérimentaux utilisés pour les calculer.

Le chapitre premier de ce manuscrit fait un état des lieux sur le traitement des phénomènes de cinétique chimique en phase solide, tant du point de vue théorique qu'expérimental. Ainsi, après une revue des modèles cinétiques couramment employés et des dispositifs expérimentaux utilisés pour nourrir les modèles, la description du contexte et du positionnement du présent travail est effectuée. Ce positionnement fait apparaître en particulier deux problématiques majeures sur le sujet. La première est l'absence de maîtrise des conditions aux limites thermiques sur les échantillons soumis à une analyse thermique. La seconde est que les modèles utilisés ne reposent pas sur des fondements théoriques robustes, induisant des difficultés à modéliser certains phénomènes liés aux spécificités de la phase solide.

Le deuxième chapitre se focalise sur l'analyseur thermogravimétrique, qui est le système choisi pour évaluer les modèles cinétiques et en extraire des données d'entrée. Il débute par une analyse dimensionnelle visant à extraire les variables d'intérêt pour la description d'une décomposition thermique en phase solide. Ensuite, une estimation quantitative des erreurs de mesure sur le dispositif est effectuée, avant de présenter les résultats liés à un plan d'expérience multi-varié effectué sur deux matériaux de références.

Le chapitre trois présente le formalisme mathématique utilisé en vue de comparer des courbes entre elles, avant de l'appliquer à la question majeure que représente l'existence d'une convergence des résultats d'essai en diminuant la masse initiale. Par la suite, un examen approfondi des données d'essai issues de l'analyse thermogravimétrique met en exergue que la question des transferts thermiques aux frontières de l'échantillon mérite d'être investiguée. Ces investigations sont enfin soutenues par l'usage de la modélisation numérique couplée pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes de décomposition à l'échelle millimétrique.

La quatrième chapitre a pour objet la construction d'un modèle cinétique dont les hypothèses fondatrices sont adaptées à la phase solide. Exploitant le formalisme d'Eyring et la théorie du complexe activé (EYRING, 1935), il propose par la suite une approche nouvelle concernant la description de la constante cinétique. La nouveauté liée à cette approche est de se placer en dehors d'une hypothèse systématiquement employée lors de l'application de la théorie du complexe activé, parfois implicitement, appelée *approximation d'Ellingham*.

Enfin, le cinquième chapitre fait une comparaison entre les modèles les plus couramment utilisés et le modèle développé. Cette comparaison est effectuée de manière approfondie sur deux polymères, le polypropylène et le polyéthylène (deux polyoléfines), avant d'étendre la comparaison à six autres polymères pour lesquels les résultats d'essai ont été fournis par le Professeur Stoliarov, de l'Université du Maryland.

Chapitre 1

Perte de masse par décomposition thermique

1.1 Modélisation de la décomposition thermique des matériaux

1.1.1 Cadre des travaux

Un domaine particulièrement actif de la recherche sur les incendies demeure la capacité à reproduire le comportement d'un matériau soumis à une sollicitation thermique donnée et à prédire l'évolution de l'ensemble de ses propriétés, en particulier d'un point de vue énergétique, dans le temps. En termes de modélisation, le problème s'avère particulièrement complexe du fait des couplages forts entre les différents phénomènes, lesquels sont également caractérisés par des échelles spatiales aussi bien que temporelles très différentes.

Le diagramme suivant vise à représenter à la fois les interactions et les couplages nécessaires à une représentation *a minima* d'un tel modèle. La compréhension de chacun des *item* représentés sur la figure 1.1 est fondamentale en vue de reproduire le comportement global d'un matériau en situation d'incendie et chacun représente à lui seul un axe de recherche majeur. Par exemple, de tels développements sont nécessaires dans le futur pour un code de calcul CFD tel que celui le plus couramment employé par la communauté des ingénieurs en charge des problématiques incendie, FDS (MCDERMOTT, 2017).

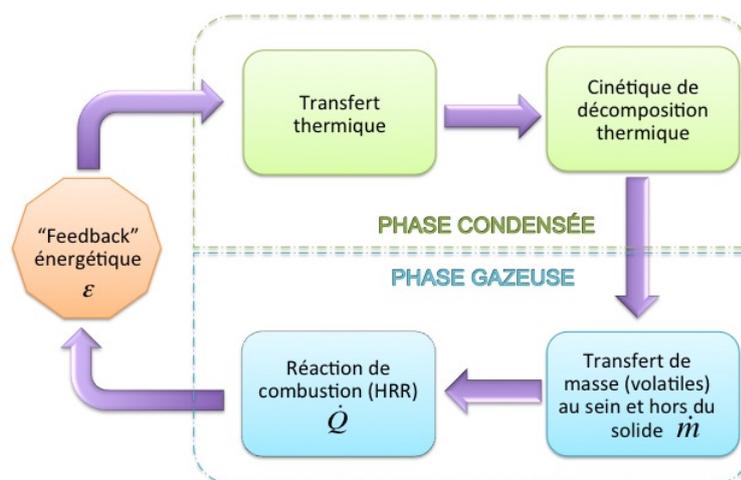


FIGURE 1.1 – Représentation des phénomènes liés à la dégradation thermique d'une phase condensée et leurs interactions

En reprenant chacun de ces sous-modèles, une liste non-exhaustive des difficultés actuelles est présentée ci-après.



Il est souvent supposé que, de tous les concepts physiques présentés dans la figure 1.1, les **transferts thermiques** au sein d'un solide seraient les mieux maîtrisés, sous réserve de moyens expérimentaux de caractérisation adéquats. En réalité, cette thématique soulève aujourd'hui encore des difficultés majeures. Par exemple, la quasi-totalité des grandeurs physiques intrinsèques d'un matériau dépend de la température et de son état de décomposition, à l'instar de la conductivité thermique, de la chaleur massique ou encore de la masse volumique (SACADURA, 2015). Or les plages de températures classiques dans le domaine de l'incendie sont très étendues et au-delà des plages de caractérisation usuelles des moyens de laboratoire utilisés pour mesurer ces grandeurs. Et lorsque ces propriétés sont issues d'un processus d'identification (par exemple en inversant un résultat d'essai au cône calorimètre), les données obtenues sont en réalité des propriétés équivalentes qui dépendent des modèles utilisés. Sans compter également que les matériaux étudiés, soumis à décomposition thermique se dégradent généralement en espèces intermédiaires, telles que les goudrons, avant d'en arriver au stade de produire un combustible gazeux. De même, en fin de réaction, les réactifs produisent des résidus tels que des charbons ou des cendres et ces produits de décomposition se révèlent avoir une influence notable sur la propagation de la réaction vers les zones réactives encore vierges (KEMPEL et AL., 2012). Enfin, d'importantes difficultés résident dans le calcul des transferts thermiques convectifs et radiatifs ; les premiers parce que particulièrement sensibles aux conditions extérieures (nature de l'écoulement autour d'un solide réactif, état de surface de celui-ci, régime de combustion, ...), les seconds en raison de la dépendance spectrale de grandeurs délicates à mesurer telles que la profondeur de pénétration du rayonnement, la réflectivité ou l'absorptivité. Or, il est indispensable de connaître le profil de températures au sein d'un solide afin de calculer sa réactivité et sa vitesse de décomposition (GALWEY et BROWN, 1999).

Le terme de **feedback énergétique** est un mélange de contributions convectives et radiatives, lesquelles sont soumises à d'importants effets d'échelle en fonction des dimensions de la flamme et de la surface réactive (EREZ et al., 2018). Déterminer la distribution spatio-temporelle de la part de chaleur dégagée par les réactions de combustion et captée par la phase solide (en surface, voire en profondeur pour les matériaux semi-transparents) est également un enjeu majeur en vue de modéliser un terme source solide. En effet, une fois l'inflammation effective, ce terme devient majoritaire et permet de quantifier l'emballage thermique local qui va conduire à une augmentation du débit de pyrolyse. Cela est particulièrement vrai du fait de la non-linéarité notable des lois phénoménologiques régissant la décomposition thermique une fois dépassées les températures de début de réaction de pyrolyse (LYON et SAFRONAVA, 2017).

Le terme de dégagement de chaleur, issu des **réactions de combustion**, est probablement celui ayant fait l'objet des plus grandes avancées scientifiques, celles-ci poussées, par exemple, par les applications liées aux moteurs thermiques. Toutefois, les possibilités offertes par les modèles restent assez limitées dans le cas des applications incendie, du fait des ressources de calcul disponibles et de la part de ces ressources allouée à la modélisation des réactions de combustion. Les modèles les plus poussés permettent de prendre en compte, tant au niveau thermodynamique que cinétique, plusieurs centaines d'étapes au sein d'un mécanisme réactionnel (BORGHI et CHAMPION, 2000). De même, sous réserve d'une résolution suffisante, les conditions de mélange des réactifs dans des flammes de diffusion turbulentes peuvent être reproduites avec une grande précision. À titre d'illustration, un calcul raffiné du point de vue des cinétiques de réaction et de mélange des espèces, pour un cas aussi canonique que des flammes de diffusion peut représenter une

durée de calcul de plusieurs centaines d'heures sur un super-calculateur, pour quelques secondes simulées (ROCHOUX, 2014). C'est du fait de ces coûts prohibitifs en termes de temps et de ressources de calcul que des modèles extrêmement simplifiés, exploitant une chimie infiniment rapide et des conditions de mélange simplifiées, sont utilisés en routine par une large portion de la communauté incendie (MCGRATTAN et AL., 2017 et LAPUERTA et al., 2012). Enfin, le raisonnement ci-dessus est uniquement valide pour un combustible gazeux parfaitement connu et caractérisé chimiquement, tel qu'une flamme de méthane ou d'heptane. Dans le cas d'un combustible solide, les réactions de craquage thermique au sein du solide se traduisent par l'émission de très nombreux composés, lesquels ne sont que difficilement identifiables et, de fait, quantifiables. Du point de vue des données disponibles pour la validation de modèles avancés, il convient également de rappeler que, dans le domaine de l'ingénierie incendie, les méthodes expérimentales permettant d'obtenir des termes de dégagement de chaleur associés à des matrices solides sont très grossières et n'encouragent donc pas la recherche académique à une meilleure description des réactions en phase gaz. En effet, les trois techniques les plus courantes pour mesurer un terme de dégagement de chaleur sont la calorimétrie par le biais d'une des méthodes suivantes :

- perte de masse (QUINTIERE, 2006)
- consommation d'oxygène (*ISO 5660-1 : Essais de réaction au feu – Débit calorifique, taux de dégagement de fumée et taux de perte de masse – Partie 1 : Débit calorifique (méthode au calorimètre à cône) et taux de dégagement de fumée (mesurage dynamique)*)
- production de CO/CO_2 (*ISO 9705 : Essais de réaction au feu – Essai dans le coin d'une pièce pour les produits de revêtement pour murs et plafonds*)

Toutes ces méthodes reposent sur des hypothèses simplificatrices fortes (par exemple un régime de dégagement de chaleur constant tout au long de la décomposition), induisant des incertitudes de l'ordre de 10 à 20% en fonction des cas considérés (BROHEZ, 2005). Ces incertitudes peuvent même atteindre des valeurs supérieures lorsque les matériaux sont composites et à géométrie complexe.

Pour la modélisation du **transfert de masse** de la matrice solide vers l'interface solide/gaz, les modèles les plus évolués prendront même en compte la porosité du milieu et donc la migration des gaz au sein de la matrice solide (LAUTENBERGER, 2007). De même, pour être utile en vue d'une description énergétique des réactions de combustion, le terme de taux de perte de masse doit permettre une certaine identification des espèces produites ; en effet, lors de la décomposition, les molécules de la phase solide (ou même des macromolécules dans le cas des polymères) subissent généralement un craquage thermique, les transformant en de nombreuses molécules de toutes tailles, lesquelles seront les réactifs des réactions de combustion en phase gazeuse.

La cinétique de décomposition : à ce jour, le traitement des réactions de dégradation en phase solide est très souvent une extension des lois phénoménologiques initialement développées et adaptées à la phase gazeuse. Les axes de recherche liés à la phase solide ont suivi un chemin notablement différent de ceux de la phase gazeuse, portés par les problématiques de stockage de matières réactives et, plus récemment, l'étude du comportement des combustibles fossiles atypiques, de la biomasse (ANCA-COUCÉ, BERGER et ZOBEL, 2014) ou encore des déchets valorisables (HAYHURST, 2013). Il sera démontré dans la suite de ce manuscrit que les grandeurs caractéristiques et les phénomènes prépondérants qui ont conduit à l'établissement des lois adaptées à la phase gazeuse sont très différents de

ceux pilotant la décomposition thermique des solides, expliquant les difficultés à les voir présenter un caractère prédictif dans les travaux de modélisation.

La cinétique de décomposition, et en particulier sa dépendance en température, est cependant primordiale à reproduire quantitativement dans le but de prédire le développement d'un feu au niveau d'un combustible solide, et par la suite être capable de quantifier un terme source d'incendie. Ainsi, ce terme source sera très dépendant, comme vu ci-dessus, à la fois des transferts de masse, mais également de la balance énergétique locale entre des termes endothermiques et exothermiques (ces termes auront une incidence importante sur la résolution de l'équation de la chaleur au sein de la matrice solide).

Dans le cadre de ces travaux, il a été choisi de se focaliser sur le **sous-modèle lié à la cinétique de décomposition thermique**, en vue d'apporter une contribution spécifique aux familles de sous-modèles inhérentes ; il est cependant clair que cette contribution, ou amélioration, doit aller de paire avec une meilleure prise en compte des autres processus décrits ci-dessus car un gain en précision sur un seul aspect de la problématique peut être totalement gommé par le manque de précision des modèles associés. Ainsi, l'objectif à long terme dans lequel s'inscrit ce travail est la réalisation d'un modèle compréhensif global, permettant de coupler les différents phénomènes prédominants dans la décomposition thermique d'un solide, et en associant tout cela à des réactions de combustion, avec un degré de précision équilibré entre chaque sous-système.

Le contexte étudié est donc celui d'une décomposition thermique en milieu anaérobie, la représentation la plus simple de la réaction se faisant sous la forme suivante :



Où A représente un matériau Actif, I un matériau Inerte dans la gamme de température considérée et V des espèces Volatiles.

Il s'agit donc d'une représentation simplifiée de ce qui sera considéré dans la suite des travaux comme une réaction "globale" de décomposition anaérobie d'une espèce active en une espèce inerte, non-réactive et des composés volatils. Une telle réaction se retrouve peu dans les applications réelles mais représente toutefois la brique élémentaire incontournable de toute étude d'un mécanisme réactionnel complexe. Les différentes étapes et mécanismes réactionnels (intermédiaires et états de transition, voir ci-après) ne sont pas connus *a priori*. Cette approche mono-réactionnelle globale est utilisée par de nombreux auteurs (YOUNG, 1966, VYAZOVKIN et WIGHT, 1997, GALWEY et BROWN, 1999).

L'hypothèse d'une décomposition anaérobie est souvent considérée en première approche du fait du caractère très complexe des réactions d'oxydation à l'interface *solide/gaz*. Une telle hypothèse est toutefois représentative des conditions régnant sur la majeure partie de la surface d'un matériau enflammé (POINSOT et VEYNANTE, 2011) ; en effet, les réactions oxydantes en phase solide peuvent concerner soit les bords du matériau, à proximité de la zone de mélange entre l'oxydant et les gaz de pyrolyse, soit les réactions au sein des charbons. Ce contexte d'étude, en milieu anaérobie, atteint toutefois ses limites dans le cadre, par exemple, de l'étude des points de comparaison sur une scène d'incendie, c'est-à-dire lors de l'évaluation de l'impact thermique d'une cible en dehors d'une zone hautement réactive (SUZANNE, 2009, RIERA, 2013 et THIRY et al., 2011).

La réaction globale simplifiée 1.1 reste susceptible d'être représentative de cas très variés de décomposition thermique. Une liste non-exhaustive est proposée ci-dessous, avec une complexité croissante :

- un **corps pur** subissant un simple changement de phase, sous forme de sublimation ou de liquéfaction suivie de vaporisation; par exemple l'eau;
- un **corps pur** subissant une réaction de dissociation par rupture simple d'une liaison covalente; par exemple les oxydes d'argent;
- un **polymère** dont la décomposition se décline en de nombreuses étapes (initiation, propagation, scission de chaînes, ...); par exemple le PMMA;
- un **composite** constitué d'une part réactive (généralement un polymère) et d'une matrice peu ou pas réactive, telle que des fibres de verre ou de carbone; par exemple des résines époxydes associées à des fibres de carbone;
- un **matériau** additivé avec une charge minérale ou des nanoparticules pour en modifier les propriétés physico-chimiques; par exemple un matériau traité avec des additifs retardeurs de flamme.

De même, en fonction du réactif considéré et de la plage de températures sujette à étude, le composé inerte peut prendre la forme d'un résidu minéral (cendres, espèces inorganiques), de fibres de verre ou encore d'une matrice carbonée n'ayant pas réagi du fait de l'absence d'oxygène lors de la décomposition.

Enfin, les composés volatiles mentionnés ci-avant sont particulièrement importants à considérer car susceptibles d'être transportés à plus ou moins grande distance du solide. En effet, il peut s'agir de :

- **combustibles gazeux** : majoritairement des hydrocarbures légers (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , ...) issus de la décomposition thermique des matériaux organiques (BENSON, 1981). Cette composante du mélange volatil produit par la réaction de décomposition est cruciale à quantifier (composition et transport) car il s'agit d'une donnée d'entrée primordiale pour les modèles décrivant la combustion en phase gazeuse;
- **composés toxiques** tant pour l'homme que pour l'environnement, tels que les oxydes d'azote ou des dérivés halogénés. Cette problématique a été largement étudiée dans le domaine de l'incinération des déchets (ROGAUME et al., 2002) et, selon certains auteurs, offre des perspectives prometteuses dans le cadre de l'ingénierie de la toxicité (HULL, BREIN et STEC, 2016);
- **composés inertes** tels que la vapeur d'eau ou du dioxyde carbone, lesquels peuvent avoir un effet de dilution au sein de la phase gazeuse.

Pour conclure, la réaction *globale* considérée ci-dessus est en réalité la résultante d'une séquence de réactions élémentaires, souvent en très grand nombre, lesquelles peuvent être tantôt parallèles, tantôt consécutives, et être liées à des phénomènes très variés à l'échelle microscopique. L'ensemble de ces réactions est appelé *modèle ou mécanisme réactionnel*. Une des approches couramment employée consiste à décrire une décomposition donnée en une succession de mécanismes mono-réactionnels simples, avec au maximum une dizaine de réactions, celles-ci pouvant être soit successives, soit concurrentes. L'ensemble des techniques développées autour de ce thème constitue l'approche modélistique (BUSTAMANTE VALENCIA, 2009, FATEH et al., 2013), très utile pour décrire le comportement de matériaux complexes tels que le bois ou encore le PVC. L'autre alternative pour décrire ces matériaux complexes est l'approche isoconversionnelle, décrite dans la section 1.1.3.

Pour approfondir le propos, il convient de rappeler que le détail des réactions chimiques au sein des solides cristallins a fait l'objet de recherches poussées dans la seconde moitié du XX^e siècle. Le lecteur est invité à se reporter à des ouvrages tels que ceux de

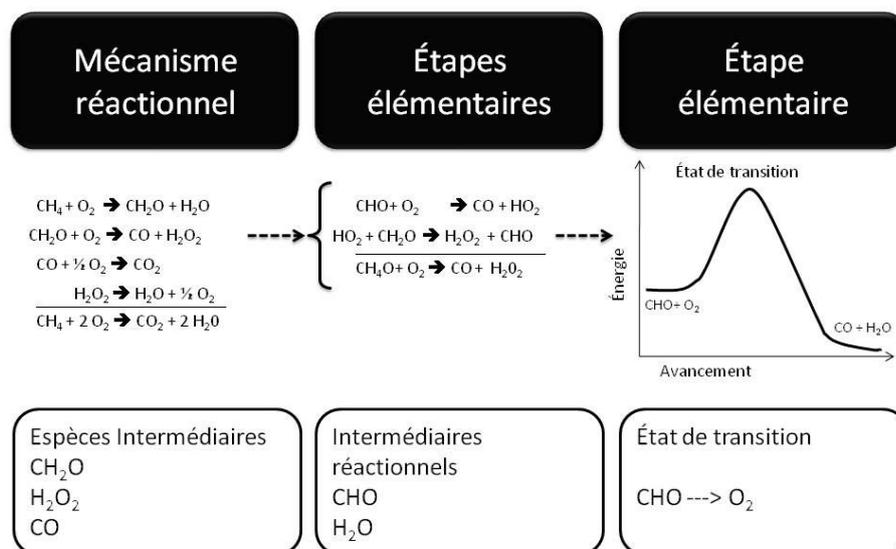


FIGURE 1.2 – Illustration des trois types d’intermédiaires pour la réaction d’oxydation du méthane (DAVIS, 2013)

YOUNG, 1966 ou encore de GALWEY et BROWN, 1999 pour la description des grandes familles de réactions, telles que celles de nucléation, catalytiques, d’adsorption/désorption, de diffusion ou encore de changement de phase. Dans le cas particulier des polymères, cette multitude de phénomènes est complexifiée par des réactions propres aux polymères, avec des réactions de scission de chaîne, de réarrangement ou encore de réticulation (GUILLAUME, 2015).

Lors de ces réactions de transformation d’un réactif en produits, un certain nombre d’espèces, appelées *intermédiaires*, apparaissent et jouent un rôle significatif. On en distingue trois types différents, et elles sont représentatives de la différence entre mécanisme réactionnel global, réaction et étape élémentaire (voir figure 1.2).

Les premières sont les *produits de réactions intermédiaires* et présentent une réactivité, une durée de vie et des concentrations comparables à celles des réactifs et produits stables de la réaction considérée. Par exemple, dans le cas de l’oxydation du méthane (CH_4) en dioxyde de carbone (CO_2) et en eau (H_2O), ceux-ci sont le formaldéhyde (CH_2O), le peroxyde d’hydrogène (H_2O_2) et le monoxyde de carbone (CO).

Les deuxièmes sont des *intermédiaires réactionnels* au sein d’une réaction élémentaire (par exemple les radicaux libres pour certaines réactions en phase gazeuse). Ils ne sont détectables qu’en très faibles concentrations du fait de leur durée de vie très courte. Dans l’exemple de l’oxydation du méthane, le mécanisme global peut se décomposer en quatre réactions élémentaires. Celle concernant l’oxydation du formaldéhyde en CO et H_2O_2 présente deux intermédiaires réactionnels de ce type que sont CHO et HO_2 .

Les troisièmes correspondent à des *états de transition* (EYRING, 1935), c’est-à-dire un état intermédiaire de maximum d’énergie, d’une durée de vie extrêmement courte ($\leq 10^{-12}$ secondes). Ceux-ci ont été mis en évidence pour quelques réactions élémentaires en utilisant des lasers ultrarapides (impulsions de l’ordre de la femtoseconde) (ZEWAIL, 1992). La prise en compte de ces états de transition sera explicitée au paragraphe 1.2.1.

Le contexte général de l’étude ayant fait l’objet du présent paragraphe, l’étape suivante consiste à décrire les modèles théoriques et les moyens expérimentaux associés en

vue de proposer des modèles globaux pour représenter macroscopiquement la multitude des phénomènes intervenant dans la phase solide et de présenter des capacités prédictives dans les applications dédiées.

La section suivante illustre donc la manière dont les phénomènes physico-chimiques évoqués ci-dessus sont déclinés sous forme de modèles pour décrire la cinétique de décomposition des solides, tout en précisant les écueils rencontrés avec ces approches.

1.1.2 Loi cinétique de décomposition : modèle d'Arrhénius

La cinétique de décomposition d'un composé est généralement décrite par une loi dite **d'action de masse**, prenant l'expression suivante :

$$\frac{dm}{dt} = f(m) \cdot k(T) \quad (1.2)$$

La fonction k , supposée dépendre uniquement de la température, est appelée *constante de réaction*. La fonction f représente la *fonction de conversion*, et est supposée dépendre uniquement de la masse ou - plus généralement et par commodité - de la masse réactive adimensionnée ou encore de l'*avancement* de la réaction. Cette dernière, nommée par convention α , s'obtient *via* l'expression 1.3 (par simplification, la fonction de conversion liée à la variable α sera également notée f par la suite).

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (1.3)$$

Où m , m_0 et m_∞ représentent, respectivement, la masse du système à l'instant t , sa masse initiale et sa masse finale. Par construction, α représente la fraction de transformation de la matière mobilisable lors de la réaction de décomposition, avec une variation entre 0, en début de réaction, et 1, en fin de réaction. De surcroît, α n'est pas une variable d'état; en effet, celle-ci ne peut être utilisée pour être représentative de l'état du système soumis à décomposition à un instant t ou une température T . En réalité, cette variable est introduite dans le seul but d'utiliser une forme sans dimension de la masse dans les fonctions de conversion décrites ci-dessous.

La forme analytique de la fonction de conversion, qui à α associe $f(\alpha)$, permet de représenter la grande diversité des mécanismes prédominant dans les réactions de décomposition observées. La majeure partie des fonctions disponibles dans la littérature a été obtenue à partir d'hypothèses concernant le mode de décomposition du composé. En particulier, l'ouvrage de Garn (GARN, 1990) reprend les démonstrations théoriques liées à ces fonctions.

Le tableau 1.1 regroupe les principaux modèles de réaction, et les fonctions de conversion associées.

Concrètement, lors du choix de la fonction de conversion la plus adaptée au problème rencontré, pour lequel, souvent, le mode de dégradation à l'échelle microscopique n'est pas connu, il convient de s'intéresser au comportement global de la réaction.

Dans le domaine de l'incendie, aucune étude n'a été identifiée sortant du cadre des lois O_n (ordre réactionnel), lesquelles impliquent que le phénomène pilotant la dégradation est la diffusion des espèces aux interfaces. Celles-ci se présentent de la manière suivante :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (1.4)$$

Modèle de réaction	Nomenclature	$f(\alpha)$
Lois de puissance	P n	$n \alpha^{\frac{n-1}{n}}$
Ordre réactionnel	O n	$(1 - \alpha)^n$
Ordre 1	F1	$1 - \alpha$
Avrami-Erofeev	A m	$m (1 - \alpha) \cdot (-\ln(1 - \alpha))^{\frac{m-1}{m}}$
Modèle de contraction (sphère, cylindre, ...)	R n	$n (1 - \alpha)^{\frac{n-1}{n}}$
Diffusion 1D	D 1	$1/2 \alpha^{-1}$
Diffusion 2D (modèle de Valensi)	D 2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$
Diffusion 3D (modèle de Jander)	D 3	$3/2 (1 - \alpha)^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$
Diffusion 3D (modèle de Ginstling-Brounshtein)	D 4	$3/2 [(1 - \alpha)^{2/3} - 1]^{-1}$
Prout-Tompkins		$\alpha \cdot (1 - \alpha)$
Autocatalytique générale		$\alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n$

TABLE 1.1 – Principales fonctions de conversion pour la cinétique en phase solide (VYAZOVKIN et al., 2014); m et n étant des constantes

La constante de réaction, quant à elle, est supposée ne dépendre que de la température et obéir à une loi de type Arrhénius prenant la forme :

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (1.5)$$

Dans l'expression ci-dessus, A et E représentent, respectivement, le facteur pré-exponentiel (en s^{-1}) et l'énergie d'activation (en J). Pour mémoire, la constante des gaz parfaits, R , laquelle se retrouve fréquemment dans l'expression ci-dessus en lieu et place de k_B , est liée à k_B par l'expression suivante : $R = \mathcal{N}_A \cdot k_B$, où \mathcal{N}_A représente le nombre d'Avogadro. Il est choisi, par convention, de n'utiliser que la constante k_B dans la totalité des travaux présentés ici. Le terme exponentiel sera traité exclusivement sous la forme E/k_B pour plus de clarté et de cohérence, en particulier avec l'introduction de la théorie de l'état de transition au paragraphe 2.1.1. En synthèse, là où le terme RT représentait une énergie molaire, le terme $k_B T$ représente l'énergie liée à une molécule.

À l'exception de travaux exploratoires tels que ceux de GALWEY et BROWN, 1999, L'VOV, 2007, BATIOU, 2014, la dépendance en température de A a été peu explorée et ce terme est ainsi usuellement considéré comme étant constant. Il en est de même pour l'énergie d'activation, même si ce terme a fait l'objet de plus de développements.

À ce jour, les deux voies les plus abouties, et développées dans la section suivante, consistent à faire dépendre E de l'avancement de la réaction ou de la considérer comme une variable aléatoire suivant une loi souvent choisie gaussienne.

Ainsi, l'expression générale exploitée en modélisation de la décomposition thermique dans le domaine de l'incendie prend la forme suivante (LAUTENBERGER, 2007, STOLIAROV et al., 2009, REIN, LAUTENBERGER et FERNANDEZ-PELLO, 2006) et sera identifiée comme la loi cinétique à paramètres constants avec une loi cinétique d'ordre n , ou encore modèle (A, E, n) .

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (1.6)$$

Un des intérêts de l'expression ci-dessus est son intégrabilité, avec même des expressions analytiques possibles sous certaines hypothèses. En effet, par séparation des variables, l'expression 1.6 devient :

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = A \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} \cdot dt \quad (1.7)$$

Dans tous les cas de figures, à partir du moment où le profil de température en fonction du temps est connu, l'expression ci-dessus est aisément intégrable numériquement. Dans le cas particulier d'une expression affine de la température en fonction du temps, une expression analytique peut être obtenue. Un tel cas de figure est intéressant car il se veut représentatif des deux grandes familles d'essais réalisés en Analyse Thermique : les essais isothermes ou à rampe de température constante (le coefficient directeur de cette rampe, appelé par la suite *vitesse de chauffage*, est noté β).

Ainsi, en posant $T(t) = T_0 + \beta \cdot t$ et $\theta = \frac{E}{k_B T}$, et distinguant le cas particulier $n = 1$, il vient :

$$\alpha = 1 - \exp\left(\frac{A \cdot E}{\beta k_B} \cdot \int_{\frac{E}{k_B T}}^{\frac{E}{k_B T_0}} \theta^{-3} \cdot e^{-\theta} d\theta\right) \quad (1.8)$$

Celle-ci s'écrit encore, en considérant, pour plus de lisibilité, que $m_\infty = 0$:

$$m = m_0 \cdot \exp\left(\frac{A \cdot E}{\beta k_B} \cdot \left[T^2 E_3\left(\frac{E}{k_B T}\right) - T_0^2 E_3\left(\frac{E}{k_B T_0}\right)\right]\right) \quad (1.9)$$

Dans cette expression, E_3 représente la fonction exponentielle intégrale d'ordre 3 :

$$x \rightarrow E_3(x) = \int_1^\infty \frac{\exp(-xt)}{t^3} dt \quad (1.10)$$

Elle est déduite de la fonction exponentielle intégrale, *via* des relations de récurrence (ABRAMOWITZ et STEGUN, 1972).

$$x \rightarrow E_1(x) = \int_1^\infty \frac{\exp(-xt)}{t} dt \quad (1.11)$$

Le cas $n \neq 1$ ne présente pas de difficultés calculatoires notables et s'intègre selon le même principe ; la forme intégrale du cas $n \neq 1$ peut être trouvée, par exemple, dans BATTIOT, 2014.

Malgré les avantages indéniables offerts par les modèles ci-dessus, en termes de simplicité et de formulation analytique, ceux-ci présentent plusieurs limitations, voire *impasses conceptuelles*, qui sont décrites par la suite.

Premièrement, du point de vue des bases théoriques des modèles ci-dessus, il convient de rappeler qu'elles sont issues de la cinétique des réactions en milieu homogène, c'est-à-dire mélangé. Par exemple, le facteur pré-exponentiel, est appelé *facteur de collision ou facteur de fréquence* (YOUNG, 1966). Il a une signification intrinsèque au problème dans la mesure où il peut être exprimé sous forme analytique à partir d'une modélisation à l'échelle

moléculaire (encombrement d'une molécule, agitation thermique, libre parcours moyen ...). Il n'y a donc aucune raison de penser que des réactions de décomposition en phase solide, dans des milieux cristallins ou des chaînes de polymères où les réactions se produisent très majoritairement aux interfaces, obéissent à ce type de concept. En particulier, la distribution énergétique au sein des constituants immobiles d'un réactif lié à une structure cristalline ne peut pas être représentée par une distribution de Maxwell-Boltzmann, laquelle n'est adaptée qu'aux systèmes gazeux homogènes (GARN, 1990). C'est pourtant à partir de l'hypothèse d'une telle distribution que se justifie théoriquement la validité de la loi d'Arrhénius telle que présentée plus haut.

Dans un second temps, l'utilisation des modèles cités pose des difficultés sur la notion de mécanisme réactionnel. Sur ce point, il y a souvent confusion entre *mécanisme réactionnel* et *étape cinétiquement déterminante*, voire même *réaction apparente*. Précisons :

- le **mécanisme réactionnel** représente la totalité des réactions élémentaires conduisant du réactif au produit; ainsi, ces différentes étapes intègrent la formation et la consommation des intermédiaires réactionnels et des radicaux et même les réarrangements intra et intermoléculaires;
- les **étapes cinétiquement déterminantes** intègrent déjà la notion de modèle cinétique; dans la profusion de réactions identifiées au sein du mécanisme réactionnel, la création ou la consommation de certaines espèces pilotent la cinétique globale de la réaction. Il est alors courant de se focaliser uniquement sur ces étapes pour décrire l'ensemble du processus;
- enfin, la **réaction apparente** est une représentation simplifiée à l'extrême des éléments ci-dessus; par exemple, une équation-bilan représente une réaction apparente. Un autre exemple serait le traitement de la décomposition thermique du bois, schématiquement représenté par la dégradation successive (et *apparente*) de la lignine, de l'hemi-cellulose et de la cellulose (FATEH, 2011).

Dans la pratique, il s'agit de faire correspondre les modèles d'Arrhénius issus des réactions en phase gazeuse à une quantité *raisonnable* (généralement de 1 à 5) de réactions apparentes. Il n'y a donc aucune assurance à ce stade pour qu'une représentation de type (A, E, n) soit en mesure de décrire de manière adéquate ces réactions apparentes, dont la simplicité peut masquer une importante complexité en termes de mécanisme réactionnel. Surtout que dans le cas de la phase solide, les réactions sont largement complexifiées par l'hétérogénéité du milieu réactionnel et par le fait que les molécules participant effectivement au mécanisme réactionnel ont subi au préalable des craquages thermiques complexes avant de devenir les réactifs d'étapes cinétiquement déterminantes.

Un troisième écueil rencontré dans l'utilisation des lois d'Arrhénius concerne la détermination des paramètres cinétiques. Les trois approches suivantes peuvent être employées :

- l'exploitation de bases de données matériaux; il sera montré tout au long de ce manuscrit que cette approche est à proscrire;
- la détermination de paramètres à partir de modèles à variables séparables; dans ce cas il devient possible d'isoler les paramètres cinétiques à partir de traitements directs sur les courbes expérimentales. On retrouve ce type de démarche dans, par exemple, LI et JÄRVELÄ, 2001, KEULEERS, JANSSENS et DESSEYN, 2002, LYON et al., 2012 et THIRY, CARLOTTI et BOULET, 2016. Cette approche s'avère intéressante dans la mesure où elle permet la détermination d'un jeu de paramètres globalement invariants entre chaque détermination; de surcroît, avec ces approches, il est très rare d'obtenir des paramètres dont le sens physique serait aberrant;

- la détermination de paramètres sur formulation implicite; dans ce cas, des algorithmes de recherche d'optimum sont utilisés pour déterminer les jeux de paramètres conduisant à la meilleure reproduction des résultats expérimentaux. Les premiers algorithmes utilisés au sein de la communauté incendie étaient de type *algorithme génétique* (GA) (REIN, LAUTENBERGER et FERNANDEZ-PELLO, 2006 et LAUTENBERGER, 2007). Ils se basent sur le principe d'un croisement entre les meilleurs éléments (dans notre cas, ceux qui se rapprochent le plus de la cible expérimentale) d'un jeu de données, le principe de mutation (ajout d'une composante aléatoire pour éviter les blocages au sein de minimum locaux) et enfin le principe de migration (consistant à mixer partiellement les jeux de données). Malgré leur intérêt certain, ces GA sont progressivement abandonnés du fait du nombre d'itérations nécessaires pour converger, et ceux-ci convergent régulièrement vers des minima locaux au détriment des minima globaux. Plus récemment, des approches par algorithmes SCE (Shuffle Complex Evolution, DUAN, GUPTA et SOROOSHIAN, 1993) ou encore PSO (Particle Swarm Optimization, CLERC, 2004) ont été proposées. Cette dernière a été choisie dans le cadre des présents travaux pour plusieurs raisons. La première est son nombre limité de paramètres, permettant d'en faire un usage aisément transmissible à d'autres utilisateurs. La deuxième est que ces algorithmes sont réputés converger nettement plus rapidement que, par exemple, les approches GA. Enfin, par construction, le risque de voir un résultat d'optimisation faussé par un blocage dans un optimum local est moindre.

Une difficulté fréquemment occultée concerne également la prise en compte de la *loi cinétique*. En effet, pour une réaction donnée, cette loi cinétique est supposée être représentative des modes de décomposition de la matière. Par exemple, une décomposition pilotée par la diffusion des espèces au sein de la matrice solide doit théoriquement impliquer l'utilisation d'un modèle $D1$ à $D4$, et une réaction auto-catalytique un modèle de Prout-Tomkins généralisé (voir tableau 1.1). La figure 1.3 montre le profil de plusieurs de ces lois cinétiques, en fonction de l'avancement de réaction, α .

La difficulté dans cette démarche vient du fait que le choix de la fonction cinétique est fondé sur une base expérimentale souvent incomplète (par exemple un essai isotherme et un essai à vitesse de chauffage constante), et sur laquelle plusieurs lois cinétiques sont susceptibles de donner des résultats équivalents. Plusieurs auteurs ont même mis en garde à l'encontre d'une approche pouvant induire en erreur, dans le sens où les lois cinétiques sont souvent hiérarchisées en fonction de leur capacité prédictive sur un seul essai donné (avec parfois plus de dix modèles avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,995, voir tableau 1.2), ne conduisant pas à un choix adapté de la fonction décrivant au mieux les phénomènes mis en jeu (VYAZOVKIN et al., 2011, GALWEY et BROWN, 1999). L'influence de ce choix erroné s'exprime alors lors d'un changement notable de conditions expérimentales sur le matériau considéré.

À partir des données visibles dans le tableau 1.2, une démarche classique consiste à considérer que le modèle avec le meilleur coefficient de corrélation est celui qui représente le mieux la décomposition du matériau. Or, à de tels scores, supérieurs à 0,995, ces modèles sont en réalité strictement équivalents d'un point de vue statistique. Le tableau 1.3 montre d'ailleurs que, pour un essai réalisé cette fois-ci à vitesse de chauffage constante, les coefficients de corrélation ne sont pas ordonnés de la même manière. Il est constaté que ceux-ci sont, dans l'ensemble, nettement moins élevés et que les énergies d'activation

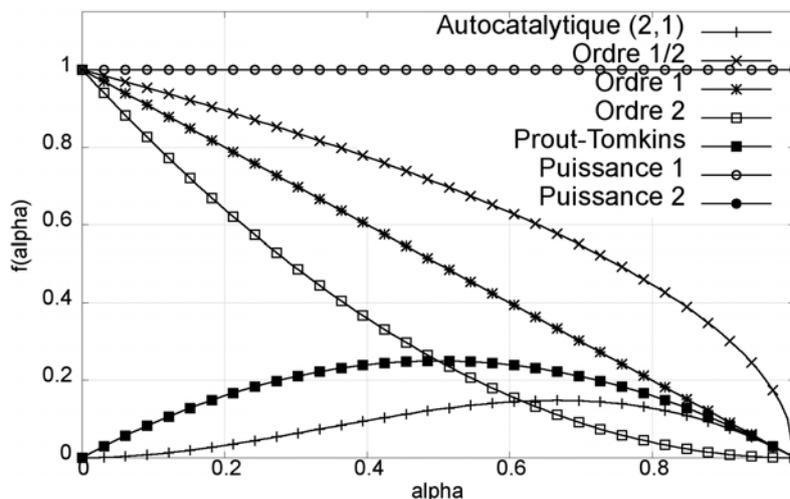


FIGURE 1.3 – Tracé de plusieurs lois cinétiques, f , en fonction de l'avancement, α

et facteurs pré-exponentiels calculés à cette occasion sont totalement différents de ceux issus des essais isothermes.

Une autre difficulté régulièrement rencontrée lors d'essais avec masse initiale variable est le constat d'une *dépendance des lois de décomposition à la masse initiale de l'échantillon*. Des résultats illustrant cette assertion sont disponibles dans BURNHAM et BRAUN, 1999, RIERA, 2013 ou encore VYAZOVKIN et al., 2014. Or les modèles cinétiques proposés et décrits plus haut sont supposés ne pas dépendre de la masse initiale, à partir du moment où l'hypothèse d'une température unique du système est vérifiée. Cela est illustré sur la figure 1.4, issue de VYAZOVKIN et al., 2014, sur laquelle il est démontré que la masse initiale a une influence sur les profils de décomposition thermique.

D'après plusieurs auteurs, ce critère de température uniforme dans le solide réactif est rempli pour des masses initiales de quelques mg (LYON et al., 2012, BROWN, 2000). Toutefois, malgré ces précautions sur la masse initiale, aucune étude à ce jour n'a fait apparaître explicitement une convergence des résultats d'essai lorsque la masse initiale de l'échantillon diminue. Il est d'ailleurs probable qu'une part significative de la dépendance de la loi cinétique à des paramètres tels que la vitesse de chauffage soit liée à cette problématique sur la masse initiale.

Le corollaire de ce constat est que le choix de la variable α pour représenter le système doit être questionné, dans la mesure où celle-ci semble ne pas pouvoir être considérée comme une variable d'état, c'est-à-dire une variable dont la donnée en chaque point permet de décrire l'état global du système.

Pour finir cette analyse critique de la loi d'Arrhénius appliquée à la phase solide, il convient de citer la problématique liée au *Compensation Effect*. Cet effet de compensation, observé systématiquement lors des essais réalisés au LCPP (RIERA, 2013), et largement constaté dans la littérature (par exemple BAL, 2018, MATALA, LAUTENBERGER et HOSTIKKA, 2012, BURNHAM et BRAUN, 1999 et GALWEY et BROWN, 1997) semble montrer

modèle	E (en kJ mol ⁻¹)	log(A)	r
P4	126	26.3	0.9949
P3	126.1	26.6	0.9950
P2	126.4	26.9	0.9952
P2/3	127.7	27.6	0.9960
D1	128.2	27.7	0.9963
O1	129.5	29.2	0.9965
A4	127.4	27.3	0.9956
A3	127.6	27.6	0.9958
A2	128.1	28.1	0.9960
D3	130.3	27.4	0.9968
R3	128.4	27.4	0.9962
R2	128.1	27.5	0.9961

TABLE 1.2 – Paramètres cinétiques en fonction de la loi cinétique choisie, et coefficient de corrélation, r , associé - Application sur la décomposition isotherme de l'ADN - issu de VYAZOVKIN et WIGHT, 1998

modèle	E (en kJ mol ⁻¹)	log(A)	r
P4	28.2	2.1	0.9478
P3	40	3.6	0.9539
P2	63.7	6.4	0.959
P2/3	205.8	22.7	0.9647
D1	276.9	30.7	0.9653
O1	167.8	18.8	0.9894
A4	36.4	3.2	0.9858
A3	51	5	0.9872
A2	80.2	8.5	0.9884
D3	313.7	34.4	0.9832
R3	153.2	16.4	0.9824
R2	147.5	15.9	0.9776

TABLE 1.3 – Paramètres cinétiques en fonction de la loi cinétique choisie, et coefficient de corrélation, r , associé - Application sur la décomposition de l'ADN avec une vitesse de chauffage de 5 K min⁻¹ - issu de VYAZOVKIN et WIGHT, 1997

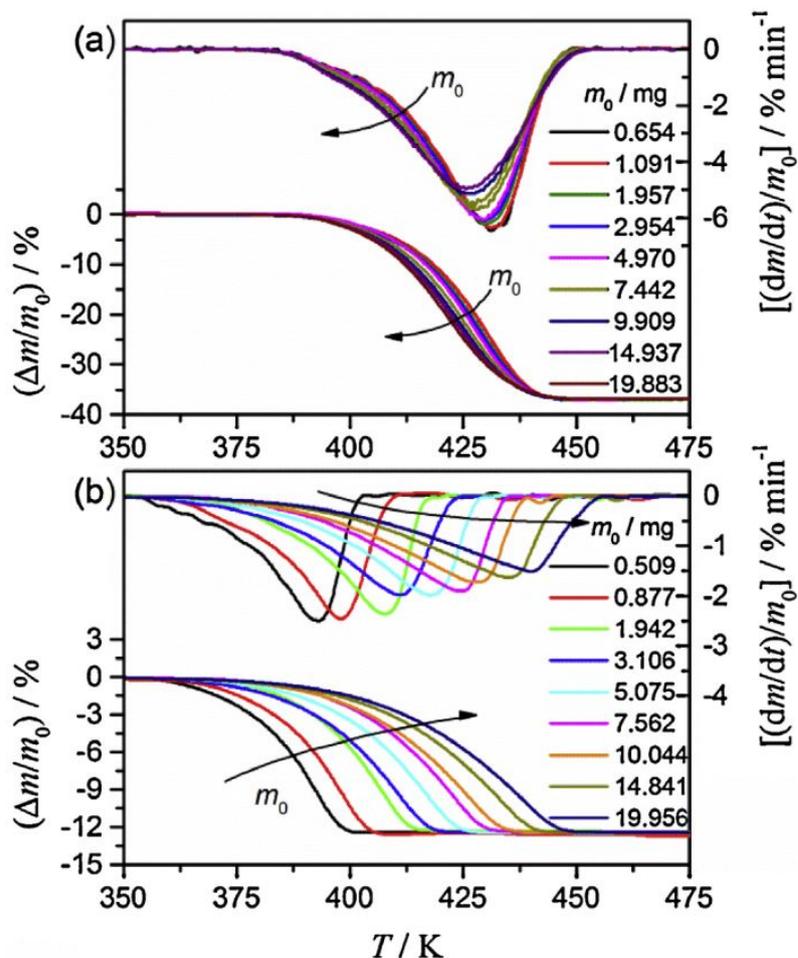


FIGURE 1.4 – Effet de la masse initiale pour un essai ATG horizontal avec une vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} sous azote - a) décomposition thermique du bicarbonate de soude b) déshydratation du carbonate de calcium monohydrate - issu de VYAZOVKIN et al., 2014

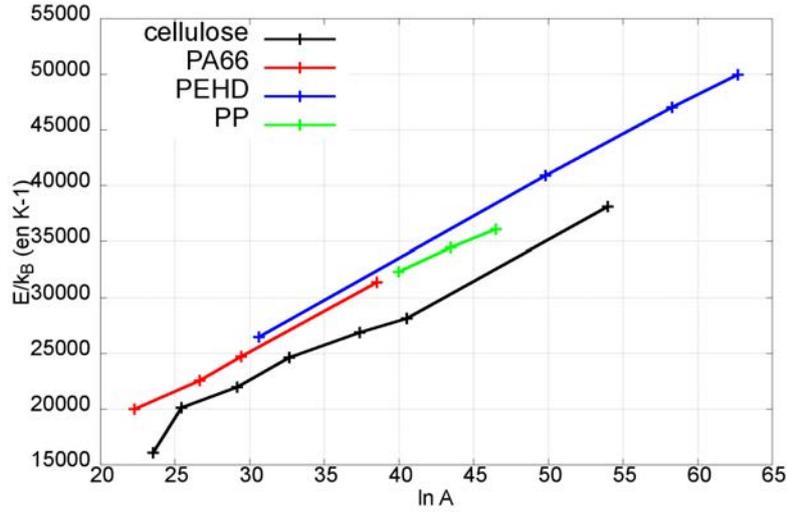
qu'une loi phénoménologique ayant la forme suivante existe, en utilisant les notations usuelles liées à la loi d'Arrhénius :

$$\ln A = aE + b \quad (1.12)$$

Où a et b sont des constantes.

Cet effet est illustré sur la figure 1.5, faisant apparaître les paramètres cinétiques obtenus par la méthode décrite dans LYON, SAFRONAVA et OZTEKIN, 2011, à partir d'essais réalisés sur du polypropylène, du polyéthylène haute densité, du polyamide 6,6 et de la cellulose. Ceux-ci indiquent clairement que les paramètres cinétiques représentés sont liés par des relations affines. Des résultats similaires existent pour une multitude de matériaux très différents (combustibles fossiles, solides cristallins, polymères complexes,...).

Du point de vue de la formulation mathématique de la fonction cinétique, cet effet de compensation peut se retrouver à partir d'hypothèses simplificatrices (KOGA et SESTAK, 1991). Considérant une fonction de conversion f , il est possible d'écrire que, au maximum de réaction, $d^2\alpha/dT^2$ est nulle, soit :

FIGURE 1.5 – Tracé de E/R en fonction de $\ln A$ pour 4 matériaux

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \left[\left(\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right) \frac{A}{\beta} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) + \frac{E}{k_B T^2} \right] \frac{d\alpha}{dT} \quad (1.13)$$

Considérant ce terme comme nul au maximum de $d\alpha/dT$ (i.e. au maximum de vitesse de perte de masse), pour une température T_p , et introduisant Ψ tel que :

$$\Psi = -\left. \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right|_{T=T_p} \quad (1.14)$$

Il est alors possible d'écrire :

$$A \exp \left(-\frac{E}{k_B T_p} \right) = \frac{\beta E}{\Psi k_B T_p^2} \quad (1.15)$$

En passant au logarithme, on obtient les expressions de NIKOLAEV, LOGVINEKOL et GORBATCHEVL, 1974 et de LYON et SAFRONAVA, 2013 concernant cet effet de compensation :

$$\ln A = \frac{E}{k_B T_p} + \ln \frac{\beta E}{\Psi k_B T_p^2} \quad (1.16)$$

Cette équation est d'ailleurs très proche, en réarrangeant les termes, de l'équation de Kissinger (KISSINGER, 1957), au coeur de la méthode la plus populaire de détermination des paramètres cinétiques à partir de données expérimentales :

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{k_B T_p} + \ln \frac{\Psi A}{E/k_B} \quad (1.17)$$

Pour une réaction de décomposition suivant une loi d'ordre n , Ψ a l'expression suivante :

$$\Psi = n (1 - \alpha|_{T=T_p})^{n-1} \quad (1.18)$$

Le tableau 1.4 montre l'adéquation entre l'expression 1.16, sous la forme d'une relation linéaire entre $\ln A$ et E/k_B , et certains résultats expérimentaux présentés plus tôt sur la

Polymère	Coefficient directeur de la droite, en K	Température moyenne du maximum de vitesse de perte de masse, en K
Polyamide 6,6	725	725
Polycarbonate	800	780
Polypropylène	700	720
Polyéthylène	705	750

TABLE 1.4 – Vérification du facteur multiplicatif du *Compensation Effect* sur données expérimentales

figure 1.5, pour le polyamide, le polypropylène, le polycarbonate et le polyéthylène.

L'étude bibliographique dans la littérature spécialisée en thermodynamique chimique révèle l'existence de deux « Compensation Effects » spécifiques appelés « compensation cinétique » et « compensation enthalpie/entropie » (EXNER, 1973 et LIU et GUO, 2001).

La première représente le problème identifié et à l'origine des travaux de cet auteur, la compensation entre $\ln A$ et E ; la seconde représente une compensation observée, au sein d'une même réaction, entre les enthalpies et entropies d'activation. En réalité, et comme cela est confirmé par la teneur des présents travaux, ces deux effets sont équivalents. Ils ont été relevés par de nombreux expérimentateurs à partir des années 1920 et, depuis cette période, l'origine de ces observations expérimentales n'a pas été parfaitement démontrée. Cette indétermination repose sur le fait que ces paramètres sont interdépendants en raison de la méthode utilisée pour leur détermination à partir des données expérimentales (LINERT, 1988, NORWICK, 1951 et YELON, SACHER et LINERT, 2012). De plus, certains auteurs considèrent que le fait de tracer l'enthalpie en fonction de l'entropie sur des paramètres effectifs non-indépendants ne représente pas une preuve de l'existence intrinsèque de cette compensation (LINERT et AL, 1983), mais seulement une démonstration d'un problème mal-posé.

Une autre manière de considérer cet effet de compensation revient à décrire le lieu des couples $(E, \ln A)$ minimisant l'erreur par rapport à la donnée expérimentale. Cela est illustré sur les figures 1.6 et 1.7.

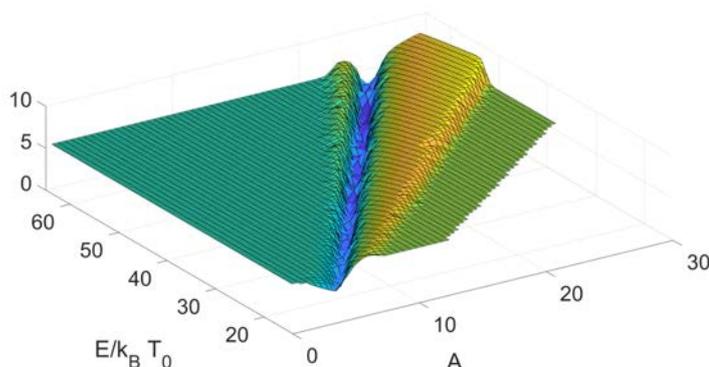


FIGURE 1.6 – Lieu des paramètres cinétiques conduisant à une erreur équivalente dans la description de la cinétique de décomposition du polypropylène - vue d'ensemble de la vallée

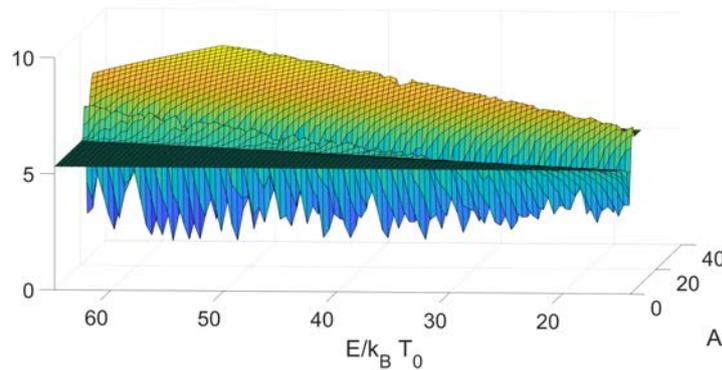


FIGURE 1.7 – Lieu des paramètres cinétiques conduisant à une erreur équivalente dans la description de la cinétique de décomposition du polypropylène - vue de côté de la vallée

Pour conclure, un corollaire de l'existence de cet effet de compensation est qu'il devient de fait impossible de parler de propriétés intrinsèques d'un matériau dans la mesure où une infinité de paramètres est susceptible de reproduire le comportement étudié. Il traduit également, pour reprendre les idées de KOGA et SESTAK, 1991 et GALWEY et BROWN, 2002, l'orthodoxie des lois d'Arrhénius telles qu'utilisées pour décrire la décomposition de la phase solide.

1.1.3 Autres modèles de loi cinétique

De nombreuses autres approches ont été expérimentées depuis le XIXe siècle afin de modéliser la cinétique de décomposition des espèces chimiques.

Dans le domaine de l'incendie, la plus simple consiste à prendre en compte une chimie infiniment rapide, associée à une température d'activation et à se focaliser sur le bilan énergétique de la décomposition thermique. L'hypothèse d'une chimie infiniment rapide en phase solide permet de définir un terme source de gaz de pyrolyse directement proportionnel à l'énergie transmise au matériau et à son enthalpie apparente de vaporisation (QUINTIERE, 2006). Cela se traduit simplement de la manière suivante, en considérant la masse réactive sur un volume de contrôle :

$$\begin{cases} \forall T < T_{activation}, m(T) = m_0 \\ \forall T \geq T_{activation}, m(T) = m_\infty \end{cases} \quad (1.19)$$

Dans une démarche de complexité croissante, on rencontre ensuite les modèles dits de **puissance**, ou encore modèles de *Harcourt et Esson* (HARCOURT et ESSON, 1895), pour lesquels la constante cinétique est écrite sous la forme :

$$k(T) = A T^m \quad (1.20)$$

Ces modèles utilisent donc une formulation mathématique très simple pour reproduire la constante de réaction, préférant une bonne adéquation entre les données expérimentales et un modèle analytique simple et très facilement intégrable, à une justification physique de la loi utilisée (CARLOTTI, THIRY et BOULET, 2016, TORERO, 2013). Une telle approche permet de travailler directement sur l'expression analytique de la masse, et ainsi

de prendre en compte de manière élégante des notions de mélange et de chimie à plusieurs étapes (CARLOTTI, THIRY et BOULET, 2016). Cependant, cette approche présente l'inconvénient majeur de ne reposer sur aucune justification théorique. Enfin, à l'usage, cette famille de modèle s'est avérée relativement peu précise en termes de reproduction des données expérimentales, sauf sur quelques matériaux en particulier.

Enfin, dans la catégorie des modèles à paramètres constants, Laidler a réalisé un état de l'art très documenté sur la question (LAIDLER, 1984b). Il arrive à la conclusion que, en dehors de la loi d'Arrhénius telle que généralement employée, toutes les autres formulations mènent à des impasses théoriques (*theoretically sterile*). Il relève cependant l'intérêt du modèle suivant (TRAUTZ, 1909), et sa capacité à reproduire avec des meilleurs résultats un panel important de réactions, permettant de reproduire très précisément les cinétiques pour lesquelles l'équation d'Arrhénius classique était en défaut :

$$\ln k(T) = A + B/T + C \ln T \quad (1.21)$$

Il est intéressant de garder à l'esprit la forme générale de ce modèle lors de la lecture du chapitre 4 du présent manuscrit, et en particulier que ce modèle n'a pas été développé par le passé du fait de la difficulté à donner un sens physique à la constante C.

Les *approches isoconversionnelles* regroupent de nombreuses méthodes très largement utilisées par les spécialistes de la cinétique de décomposition en phase solide. Elles reposent sur l'analyse de plusieurs courbes de perte de masse, caractérisées par des vitesses de chauffage différentes. Ces courbes sont exploitées pour des taux de conversion, α , identiques (voir graphique 1.8) et cette démarche repose sur l'hypothèse sous-jacente que α est assimilable à une variable d'état.

Ces méthodes conduisent, en fonction des hypothèses utilisées, à différentes formules de corrélation en vue de déterminer le triplet cinétique (A, E, f) (COATS et REDFERN, 1964, OSAWA, 1965, FLYNN et WALL, 1966, AKAHIRA et SUNOSE, 1971).

À titre d'exemple, ACHAR, BRINDLEY et SHAP, 1966 a proposé la forme suivante, connue sous le nom de méthode ABS, de portée générale en condition non-isotherme, pour déterminer les paramètres à partir de plusieurs vitesses de chauffage et sous l'hypothèse préalable d'une fonction de conversion identifiée.

$$\ln \left(\frac{\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{f(\alpha)} \right) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (1.22)$$

Dans un second temps, une évolution intéressante de l'approche isoconversionnelle a été développée à partir des années 90 (VYAZOVKIN et DOLLIMORE, 1996 et SBIRRAZZUOLI, 2013), à partir des développements de FRIEDMAN, 1964. Elle consiste à conserver l'expression générale de $k(T)$, mais en introduisant le fait que A et E puissent cette fois dépendre de l'état du système, et en particulier de son avancement, α . Ces méthodes sont souvent citées comme *model-free*, car elles ne présupposent plus de fonction de conversion lors de leur application. Elles rentrent dans la catégorie des méthodes *isoconversionnelles* dans la mesure où les valeurs $E(\alpha)$ et $A(\alpha)$ sont calculées à partir de plusieurs programmes de température, pour des taux de conversion donnés.

Cette approche revient à considérer une réaction de décomposition comme une unique réaction globale dont les paramètres cinétiques sont susceptibles de varier continuellement pour rendre compte de l'hétérogénéité de la matière. De manière simplifiée, les lois cinétiques isoconversionnelles *model-free* s'écrivent :

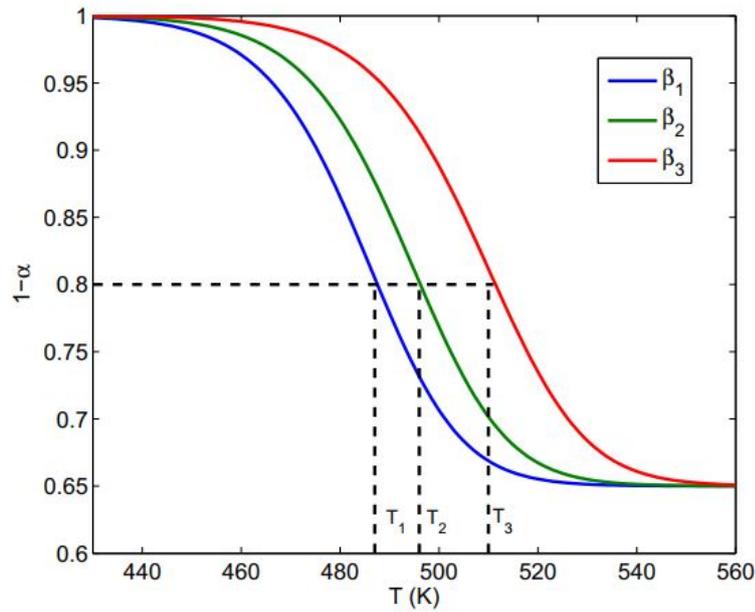


FIGURE 1.8 – Exemple de détermination des couples $(1 - \alpha, T)$ dans le cadre des méthodes isoconversionnelles - extrait de MATALA, 2013

$$\frac{d\alpha}{dt} = [A(\alpha) f(\alpha)] e^{-E(\alpha)/k_B T} \quad (1.23)$$

Les deux grandes approches se distinguent par une formulation différentielle ou intégrale du problème posé. La méthode de Friedman exploite la forme différentielle suivante (FRIEDMAN, 1964); l'indice i se réfère au i^e programme thermique utilisé pour traiter les données. Un exemple parmi les nombreuses applications peut être trouvé dans SNEGIREV et al., 2013.

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha, i} = \ln[A(\alpha) f(\alpha)] - \frac{E(\alpha)}{k_B T} \quad (1.24)$$

La méthode de Vyazovkin, basée sur une formulation intégrale et variationnelle (VYAZOVKIN et DOLLIMORE, 1996 et largement exploitée dans la thèse de RIERA, 2013), consiste à minimiser la fonction de coût suivante.

$$(C) = \sum_{i=0}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} \quad (1.25)$$

Avec :

$$J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} \exp \frac{-E_\alpha}{k_B T_i(t)} dt \quad (1.26)$$

$A(\alpha)$ étant calculée dans un second temps une fois $E(\alpha)$ connue.

L'un des avantages les plus notables de cette approche ($E(\alpha)$, $A(\alpha)$) est qu'elle permet, par construction, de prendre en compte la variation des paramètres cinétiques en fonction de la vitesse de chauffage. De même, son utilisation permet de s'affranchir de la notion de mécanisme réactionnel (sauf dans le cadre de la compréhension du spectre obtenu). Un

exemple d'utilisation de cette méthode est traité dans la section 1.1.4.

Enfin, le modèle le plus innovant qui a été développé est sans conteste le modèle *CDV*, pour *Congruent Dissociative Volatilization* (L'VOV, 2007), présenté comme une alternative aux approches basées sur les lois d'Arrhénius ou, pour reprendre ses termes, aux modèles d'activation cinétique. Celui-ci part du postulat de base selon lequel il est totalement improbable que la transformation d'un réactif solide en produits solides, lesquels auront des configurations spatiales potentiellement très différentes, se déroule au sein de la phase solide (et dans une moindre mesure, au sein d'une phase condensée). Il postule donc l'existence d'état intermédiaires assimilables à des espèces gazeuses qui vont subir totalement ou partiellement une recondensation à la surface du matériau. Subsidiatement, cette théorie postule également que les produits de décomposition peuvent être très différents de leur forme d'équilibre et que l'énergie libérée lors de la condensation des espèces peu volatiles dans la zone de réaction peut diminuer l'enthalpie totale de la réaction de décomposition.

De manière simplifiée, cela revient à considérer la réaction suivante :



Où la flèche symbolise la condensation des espèces peu volatiles.

Fort de ce constat, L'Vov décrit alors la réaction de décomposition comme un flux de produits à l'interface solide/milieu extérieur, en quasi-équilibre thermodynamique. Ce flux se calcule sur la base des équations de Hertz-Langmuir (HERTZ, 1882, LANGMUIR, 1916), lesquelles induisent la dépendance exponentielle à la température par un terme de pression d'équilibre. Sur la base de l'équation 1.27, cela conduit à l'expression suivante, valable pour une décomposition au sein d'un balayage par un gaz inerte (plaçant le système dans le cadre du régime *équimolaire* introduit par L'vov) :

$$J_V = f(I, V) \frac{D_V}{k_B T} \exp \left(- \frac{\Delta_r^0 H(T_0)}{k_B T} + \Delta_r^0 S(T_0) \right) \quad (1.28)$$

Où $f(I, V)$ est une constante construite à partir des propriétés des espèces Inertes et Volatiles (masse molaire, coefficients stoechiométriques, ...), D_V le coefficient de diffusion de l'espèce V dans le gaz inerte et les termes $\Delta_r^0 H(T_0)$ et $\Delta_r^0 S(T_0)$ sont, respectivement, les enthalpies et entropies standards de la réaction de décomposition.

Ce modèle *CDV* a fait l'objet de nombreuses confrontations avec l'expérience dans le cadre de la décomposition des oxydes métalliques, des oxalates et autres sels, avec des résultats très prometteurs. Toutefois, il reste peu, voire pas, appliqué à ce jour et s'avère complexe d'utilisation dans le cadre d'applications en ingénierie. L'Vov, dans son ouvrage, indique toutefois que le modèle *CDV* permet de s'affranchir de nombreux écueils rencontrés lors de l'usage de la loi d'Arrhénius classique comme, par exemple, l'influence de la masse initiale et du débit de gaz de balayage sur les thermogrammes obtenus à l'analyseur thermogravimétrique.

Enfin, plusieurs initiatives ont été proposées pour augmenter les capacités prédictives des modèles cinétiques employés. Il est possible de citer, à titre d'exemple, le travail de BRUNS, 2015, de SKRDLA, 2014 ou encore de VARHEGYI et al., 2011, lesquels introduisent une fonction de densité de probabilité en lieu et place de E . Ces modèles ne seront toutefois pas développés ici, car ils entrent dans la catégorie des outils statistiques permettant

de minimiser l'erreur des modèles, sans apporter d'améliorations significatives du point de vue théorique.

Les limites et contraintes liées à l'utilisation de ces modèles sont décrites dans la section 1.3, laquelle viendra conclure ce chapitre de synthèse bibliographique.

1.1.4 Utilisation de la méthode isoconversionnelle *model-free*

La méthode isoconversionnelle *model-free* représente une véritable rupture parmi les modèles utilisés depuis plusieurs décennies en décomposition thermique, au même titre que le modèle *CDV*. Un exemple d'application de ce premier modèle fait l'objet de la présente section.

Les illustrations 1.9 font figurer des vitesses de perte de masse pour du polychlorure de vinyle (PVC) et du polytéréphtalate d'éthylène (PET), sous atmosphère oxydante.

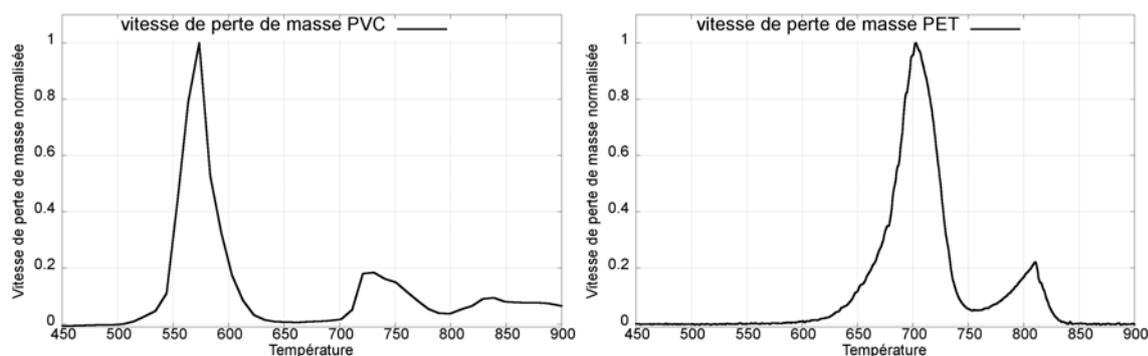


FIGURE 1.9 – Vitesse de perte de masse a) du PVC sous air à 10 K min^{-1} b) du PET sous air à 10 K min^{-1}

Les illustrations 1.10 et 1.11 sont dédiées aux fonctions ($E(\alpha)$, $A(\alpha)$) obtenues avec l'approche variationnelle exposée ci-dessus, en utilisant un modèle isoconversionnel *model-free*. Ces fonctions sont obtenues à partir d'essais en rampe de température avec des vitesses de chauffage de 2, 5, 10, 20 et 50 K min^{-1} . Il est intéressant de relever que ces graphiques mettent également en évidence que les difficultés liées au *compensation effect* se retrouvent encore dans ce type d'approche. En effet, il est possible de tirer de ces graphiques qu'une relation linéaire existe entre E et $\ln A$ pour chacune des zones correspondant à une réaction donnée.

Ainsi, pour le PVC, les trois zones de réactions apparaissent clairement sur le graphe 1.10 avec un ordre de grandeur pratiquement constant pour $A(\alpha)$ et $E(\alpha)$ entre 0 et 0,6 (premier pic de réaction avant 600 K), puis entre 0,6 et 0,8 (deuxième pic vers 730 K) et enfin entre 0,8 et 1 (réaction comprise entre 800 et 1000 K). Il en est de même pour le PET, avec une réaction très nettement majoritaire, avec un pic de réactivité vers 700 K, puis une réaction impliquant nettement moins de matière après 800 K (correspond sur le graphique a à la zone $\alpha > 0,85$).

Une des forces de cette méthode est de pouvoir identifier, et même partiellement quantifier, le mécanisme réactionnel *a posteriori* et de représenter le problème sous la forme

d'une seule fonction à intégrer, même si celle-ci n'est pas à paramètres constants.

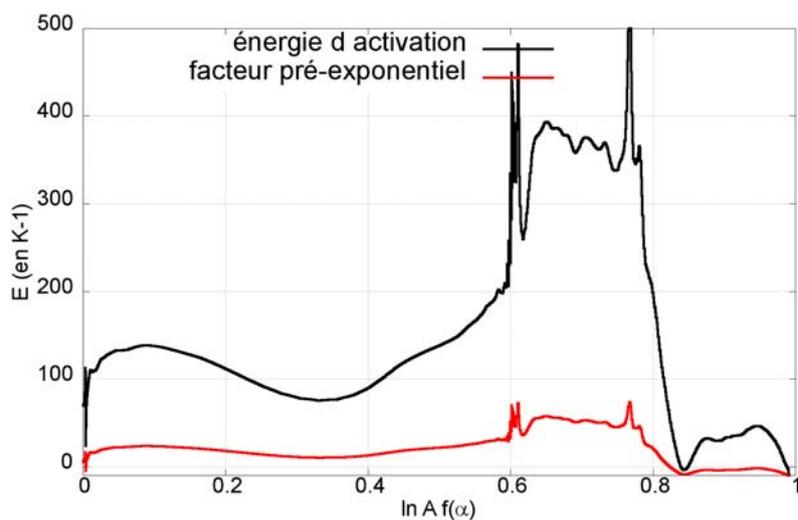


FIGURE 1.10 – Valeurs de $\ln A(\alpha)$ et $E(\alpha)$ en fonction de α pour du PVC

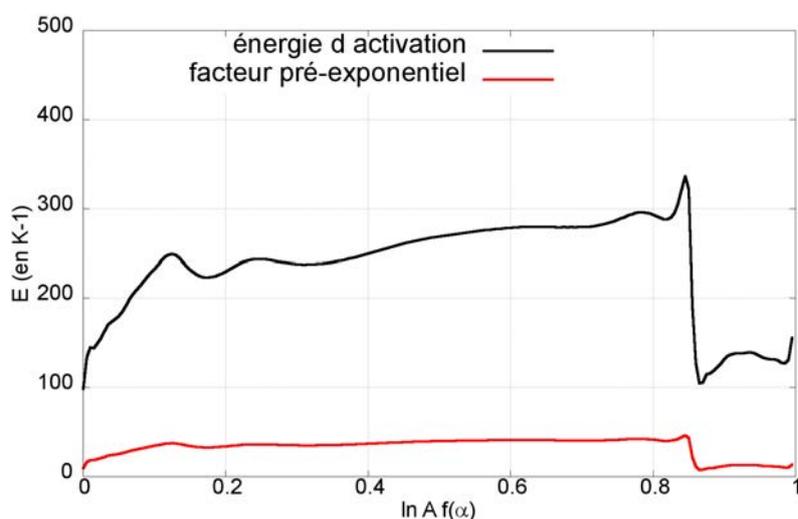


FIGURE 1.11 – Valeurs de $\ln A(\alpha)$ et $E(\alpha)$ en fonction de α pour du PET

A l'inverse, sa principale limite apparaît dans le cas de réactions compétitives, pour lesquelles un spectre de E et A donné en fonction de α ne permet pas de rendre compte de déséquilibres potentiellement importants entre les différentes réactions pour des conditions thermiques différentes. De même, des discontinuités sont parfois obtenues lors de la détermination des spectres, rendant l'intégration numérique de ces modèles délicate.

De manière générale, la totalité des modèles présentés ci-avant s'appuie sur des données expérimentales issues de l'analyse thermique pour évaluer les paramètres qui les composent. La section suivante traite par conséquent des différents appareils, et mesures

associées, qui sont exploités par les modélisateurs pour vérifier leurs hypothèses, confronter leurs modèles et en extraire, *in fine*, les paramètres cinétiques liés à un matériau donné et, comme cela sera vu par la suite, à des conditions expérimentales données.

1.2 Cadre expérimental des travaux

1.2.1 Dispositifs expérimentaux

La quasi-totalité des moyens d'essai utilisés en analyse thermique présente les caractéristiques communes suivantes.

D'abord, la masse caractéristique des échantillons soumis à essai varie de quelques centaines de μg à une centaine de mg ; les dimensions caractéristiques qui en découlent étant supposées permettre de s'affranchir de la notion de transfert thermique au sein de la matrice solide soumise à essai. La question de la validité de l'hypothèse thermiquement mince fera l'objet de développements ultérieurs au chapitre 2.2.3.

Ensuite, les essais peuvent être réalisés, soit sous atmosphère inerte, soit sous atmosphère oxydante. Dans le cas d'une atmosphère oxydante, les essais sont réalisés sous air ou, plus exceptionnellement, sous excès/déficit d'oxygène. Dans le cas d'une atmosphère inerte, le choix se porte généralement sur l'azote pour des raisons économiques. Or, celui-ci s'avère avoir une mauvaise conductivité thermique. Ainsi, lorsque la question du transfert thermique convectif devient importante, l'azote est généralement remplacé par de l'argon, voire de l'hélium.

Enfin, les programmes de température auxquels sont soumis les échantillons correspondent à 4 grandes familles de sollicitation :

- les **isothermes**. L'exposition à température constante d'un échantillon est intéressante dans la mesure où la température n'apparaît plus alors comme une variable. Répétées sur plusieurs températures distinctes, cela permet de déterminer les constantes cinétiques d'un modèle et apporte des indications sur l'expression de la fonction de conversion recherchée (visible sur l'équation 1.2). La grande difficulté réside alors dans le traitement des phases de montée et de redescente en température à partir de ces isothermes.
- les **rampes de température**. L'échantillon est alors exposé à une augmentation linéaire de la température, caractérisée par le paramètre β , la vitesse de chauffage. Historiquement, β s'exprime en K/min , même s'il est logiquement exploité en $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les développements théoriques réalisés. L'avantage de ces rampes de températures est de pouvoir balayer et d'intégrer des données sur une large gamme de températures. À l'inverse, la difficulté réside dans le fait que l'extraction des paramètres des modèles cinétiques classiquement utilisés dépend largement du choix de β . De même, l'équilibre entre les réactions d'un schéma réactionnel donné dépend également du choix de β pour des matériaux présentant plusieurs réactions de décomposition compétitives.
- les **signaux modulés**. Ceux-ci sont principalement utilisés associés à la calorimétrie différentielle à balayage (MAMLEEV et BOURBIGOT, 2005) et consistent à superposer une variation sinusoïdale en température sur le profil de températures (généralement une rampe) imposé.

- les **cycles**. Les cycles de température sont très intéressants dans le cadre des transformations réversibles. Dans le contexte de la décomposition thermique des matériaux, elle est par conséquent *de facto* exclue.

Les trois principaux dispositifs expérimentaux employés sont présentés ci-dessous.

L'**Analyseur ThermoGravimétrique (ATG)** (BEYLER et HIRSCHLER, 2002) mesure l'évolution temporelle de la masse d'un échantillon placé dans un four régulé, avec une microbalance. Les échantillons soumis à l'essai sont placés dans des creusets inertes (souvent de l'alumine pour les applications incendie, ou plus rarement en platine ou en silice) puis positionnés sur un bras de pesée équipé de thermocouples. Le four est régulé par le biais des thermocouples, à partir d'un calibrage préalable sur des matériaux de référence. Un ATG classique permet d'exposer les échantillons jusqu'à des températures de l'ordre de 1400 K et avec des vitesses de montée en température allant jusqu'à 200 K min^{-1} pour les systèmes classiques. Le balayage de gaz et l'extraction des effluents de décomposition peuvent se faire, en fonction du modèle d'ATG, soit horizontalement, soit verticalement. Cet appareil peut-être couplé avec des dispositifs d'identification et de quantification des gaz, tels que des spectromètres infrarouges à Transformée de Fourier (IRTF) ou de la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Le principe de fonctionnement de l'ATG, ainsi que le bras de pesée, sont visibles ci-dessous.



FIGURE 1.12 – Principe de fonctionnement d'un analyseur thermogravimétrique et vue du four - Source *Mettler-Toledo*

En termes de mesures, l'appareil permet la mesure directe de la masse de l'échantillon en fonction du temps, laquelle peut également être associée à des mesures de température effectuées en plusieurs points sous le bras de pesée (entre 3 et 5 points en fonction des modèles). Lorsque l'appareil est couplé à un IRTF, une mesure en continu des gaz émis est effectuée; lorsque le couplage se fait avec une GC-MS, cette analyse est séquentielle.

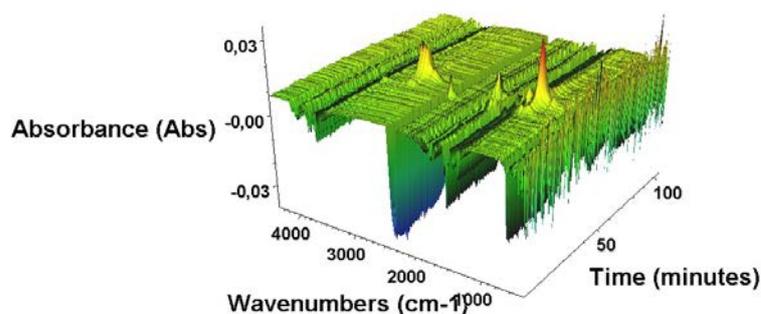


FIGURE 1.13 – Vue d'un résultat d'analyse IRTF sur un essai ATG

À partir de ces mesures, sont déduits plusieurs paramètres liés à la cinétique de décomposition du matériau. En particulier, la vitesse de perte de masse (dérivée de la perte de masse par rapport au temps ou, dans certains cas, à la température), les températures de début et de fin de réaction, les paramètres cinétiques ou encore les premiers éléments permettant de construire un schéma réactionnel (nombre de réactions, proportions, production de résidus, ...).

Ses applications les plus courantes dans l'industrie et la recherche concernent :

- l'identification de composés par comparaison de thermogrammes ;
- l'évaluation de la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, de même que l'humidité absorbée par le matériau ;
- les études de danger sur le stockage des matériaux ;
- l'amélioration de la composition de certains produits ;
- l'identification des mécanismes globaux de décomposition et la quantification, pour un modèle donné, des paramètres cinétiques liés ;
- la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température.

Les limites de l'ATG sont de deux ordres. Le premier est que cette technique ne donne aucune information d'ordre énergétique sur les réactions considérées. Le second tient à la forte dépendance des données de sortie aux conditions expérimentales, comme cela sera traité dans la suite de ce manuscrit.

La **calorimétrie différentielle par balayage** (ou *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) est un outil d'analyse thermique pensé pour quantifier les échanges énergétiques entre le matériau et son environnement (GRENET et LEGENDRE, 2010). Concrètement, deux méthodes d'analyses existent : celle par compensation du flux de chaleur et celle par différence de flux. Aujourd'hui, c'est cette dernière qui est, de loin, la plus utilisée. Cela consiste à comparer les profils de température de l'échantillon soumis à l'essai avec une référence calibrée. Le signal de température est ensuite converti en signal de puissance calorifique, permettant de mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition.

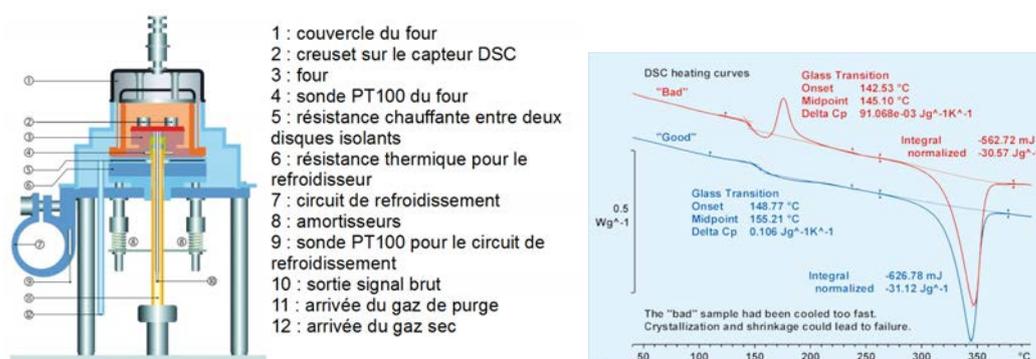


FIGURE 1.14 – Principe de fonctionnement d'un calorimètre différentiel à balayage et vue de résultats expérimentaux (en $W.g^{-1}$ en fonction de la température)

Pour les DSC pures, la masse de l'échantillon n'est pas suivie en continu. La mesure consiste en l'acquisition des températures en de nombreux points au contact du creuset,

sur un capteur spécifique optimisé pour minimiser les résistances thermiques entre les thermocouples et le creuset contenant l'échantillon. À partir de ces mesures, et sous réserve d'une calibration préalable soignée, il est possible d'en déduire les grandeurs suivantes :

- températures particulières : transition vitreuse, fusion et vaporisation, début de décomposition, ... ;
- grandeurs énergétiques liées à un matériau donné : capacités thermiques, enthalpies de changement de phase, de réaction, ... ;
- au même titre que l'ATG, quantifier, pour un modèle donné, les paramètres cinétiques liés.

Les limites de la DSC sont liées aux difficultés rencontrées pour réaliser une calibration précise pour une application donnée. Cela se traduit en particulier par le besoin de réaliser des essais sur des plages de température limitées et par des mesures sur des masses relativement importantes de matériaux (typiquement de 30 à 100 mg).

Les applications de la DSC sont globalement assez proches de celle de l'ATG, se complétant l'une l'autre. Il existe d'ailleurs plusieurs dispositifs couplant la DSC avec l'ATG. Ses applications les plus courantes dans l'industrie et la recherche concernent :

- la pharmacologie, en première analyse pour évaluer la pureté des médicaments ;
- toutes les disciplines pour lesquelles les changements d'état doivent être étudiés finement (cristaux liquides, synthèse de polymères, ...);
- les études de danger impliquant des matières réactives (activité de la matière stockée ou réactivité de l'enveloppe, par exemple à l'oxydation).

Le **Micro Combustion Calorimeter**, parfois dénommé **Pyrolysis-Combustion Flow Calorimeter** (LYON et WALTERS, 2002) mesure le taux de chaleur dégagé par les pyrolysats gazeux émis par un matériau, d'une masse de l'ordre de la dizaine de mg, qui se décompose sous atmosphère inerte et soumis à une sollicitation thermique contrôlée. Concrètement, le système associe l'équivalent d'un ATG permettant une décomposition avec suivi de la perte de masse. Les gaz produits sont alors transportés vers une chambre de combustion par un gaz vecteur inerte maintenu à une température de 250 °C et oxydés en présence d'un excès d'oxygène. La chambre de combustion est elle-même maintenue à une température comprise entre 700 et 1200 °C pour reproduire les réactions de combustion observées dans une flamme de diffusion bien ventilée.

Les paramètres liés à la phase solide sont calculés à l'instar des méthodes usuelles liées à l'analyseur thermogravimétrique et les termes de dégagements de chaleur (débit calorifique, énergie totale dégagée, ...) sont déterminés *via* des méthodes de calorimétrie par consommation d'oxygène (HUGGETT, 1980).

Les objectifs sous-jacents lors du développement de cet appareil étaient de :

- décorrélérer les phénomènes de décomposition en phase solide de toute rétroaction induite par les réactions de combustion à proximité de l'échantillon ;
- provoquer la combustion des pyrolysats à haute température, contrairement, par exemple, aux conditions rencontrées lors d'essais ATG sous atmosphère oxydante.

1.2.2 Analyse fine de l'analyseur thermogravimétrique

Au vu des objectifs des présents travaux, il apparaît que l'analyseur thermogravimétrique est un outil d'analyse thermique intéressant pour le recueil des données expérimentales. Afin de mieux appréhender la nature exacte et la précision des données, il convient

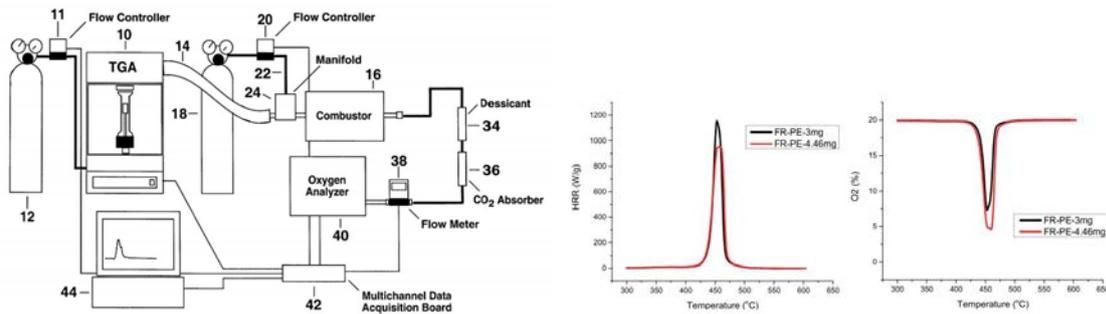


FIGURE 1.15 – Principe de fonctionnement d'un MCC et vue de résultats d'essai

d'analyser finement le fonctionnement de cet appareil.

Le principe de fonctionnement du four de l'ATG est présenté à la figure 1.16. La sollicitation thermique au niveau du matériau présent dans le creuset est donc multiple, avec à la fois une sollicitation par rayonnement à partir des parois et du corps de chauffe du four, convective par mouvement du gaz vecteur et émission de gaz à la surface du matériau en décomposition, et par conduction à travers les parois du creuset, du bras de pesée et, enfin, au sein du solide (voir illustration 1.17).

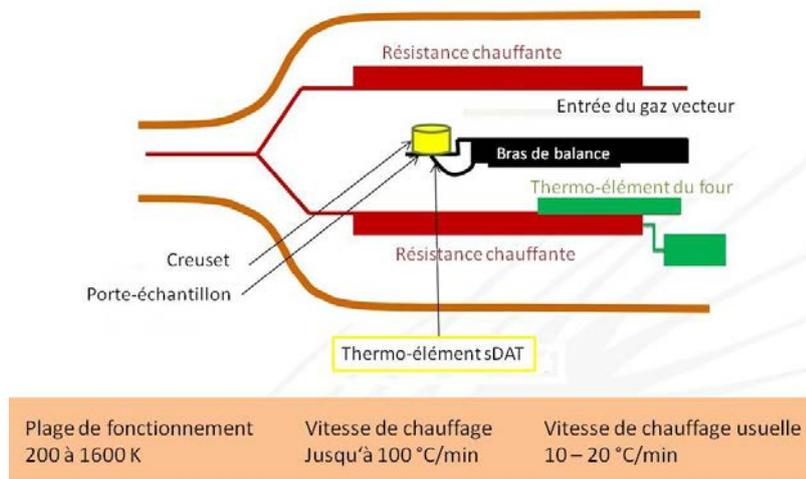


FIGURE 1.16 – Principe de fonctionnement de l'ATG

La difficulté dans une telle configuration est donc la capacité à s'assurer du respect de la température prescrite, alors que seules deux températures sont mesurées : celle sous le porte-échantillon et celle du four. La problématique est illustrée sur la figure 1.18, avec l'introduction de la grandeur sur laquelle est basée le principe de calibration de l'ATG, τ_{lag} .

Ce τ_{lag} , qui représente donc un retard de montée en température, peut varier considérablement en fonction de la configuration expérimentale. Pour une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} et avec du diazote comme gaz vecteur, il est de l'ordre de 90 s pour des

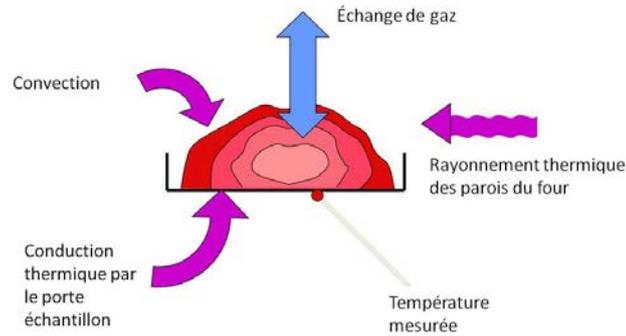
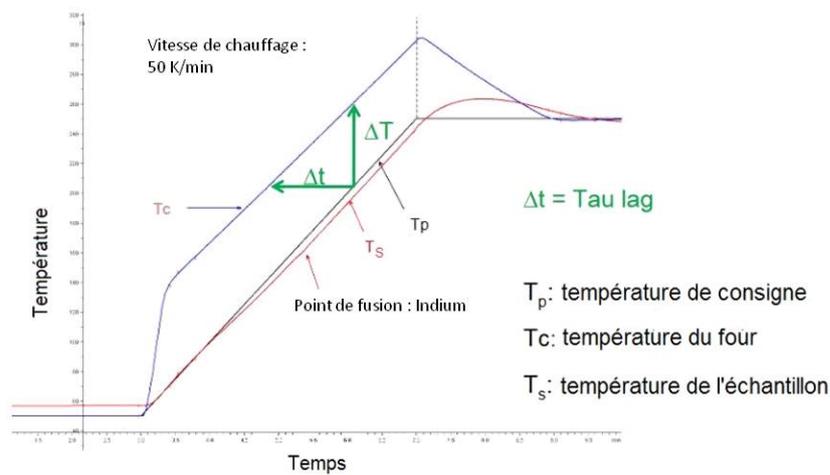


FIGURE 1.17 – Sollicitation thermique de l'échantillon à l'ATG

FIGURE 1.18 – Définition de la grandeur expérimentale τ_{lag}

creusets en alumine de 70 μL contre quelques secondes pour le même volume en aluminium. Le τ_{lag} est déterminé en plusieurs points de température (de 2 à 6 en fonction de la précision souhaitée), pour une configuration expérimentale donnée, en exploitant les propriétés thermodynamiques de certains métaux : la température de fusion ou la température de Curie. Ainsi, cette calibration de l'appareil vise à s'affranchir des importantes difficultés liées à la caractérisation de la sollicitation thermique au sein du four de l'ATG, en stipulant que, pour des conditions expérimentales données, le four est réglé de manière à avoir une température imposée connue à la surface de l'échantillon. Cette hypothèse de travail n'est acceptable que dans la mesure où les signaux de consigne et de température réelle à la surface de l'échantillon ne diffèrent, en première approche, que par un décalage qui varie peu tout au long de la plage de température d'un essai. Le constructeur de l'ATG utilisé lors des présents travaux a développé une méthode pour extrapoler le τ_{lag} obtenu

pour une vitesse de chauffage donnée aux autres vitesses de chauffage classiquement utilisées (de l'ordre de $0,05$ à 1 K s^{-1}).

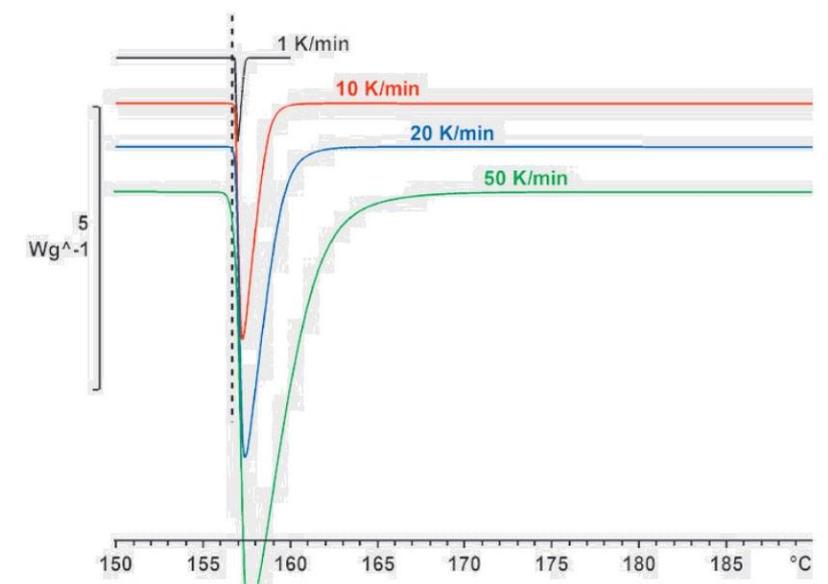


FIGURE 1.19 – Calibration souhaitée en fonction de la vitesse de chauffage - source *Mettler-Toledo*

Les métaux les plus couramment employés pour la calibration par fusion, généralement utilisée, sont présentés dans le tableau 1.5.

TABLE 1.5 – Métaux utilisés pour la calibration de l'ATG

Métal	Température de fusion (en $^{\circ}\text{C}$)	Commentaire
Indium (In)	156,6	sans défaut - pas d'oxydation
Etain (Sn)	231,9	oxydation
Plomb (Pb)	327,5	oxydation
Zinc (Zn)	419,5	oxydation
Aluminium (Al)	660,3	faible oxydation
Argent (Ag)	961,8	oxydation
Or (Au)	1064,4	pas d'oxydation utilisation difficile (forte tension de surface) température proche de la limite d'utilisation de certains appareils
Palladium (Pd)	1554,0	pas d'oxydation température proche de la limite d'utilisation des TGA haute température

Une fois assurée la calibration en température, se pose le problème de la calibration de la masse. En effet, le système *échantillon + creuset* est soumis à des variations de température très importantes au cours de l'essai et de nombreux phénomènes physiques viennent

perturber la pesée, tels que les variations de poussée d'Archimède ou encore le mouvement brownien à haute température. Pour s'affranchir d'une grande partie de ces effets, une mesure de masse sur un creuset vide est réalisée, suivant le même programme thermique que l'échantillon réel. Cette mesure, dite de *blanc*, est par la suite soustraite à la mesure sur échantillon.

Suite à cette description détaillée du fonctionnement et de la calibration de l'analyseur thermogravimétrique, la section suivante présente les matériaux qui sont exploités en profondeur dans le cadre de ces travaux.

1.2.3 Matériaux étudiés

Plusieurs matériaux distincts ont fait l'objet d'investigations poussées dans le cadre de ces travaux. En particulier :

- **l'oxalate de Calcium Monohydrate** de formule brute $CaC_2O_4(H_2O)$; ce composé a été choisi car il s'agit du matériau de référence le plus utilisé dans les études expérimentales sur l'analyse thermique (SIMON, 1973, PRICE et al., 1980, BUDRUGEAC et SEGAL, 2001 et MACIELEWSKI, 2000 par exemple). Il se décompose selon trois réactions parfaitement identifiées (une déshydratation et deux décarbonatations) visibles sur la figure ci-dessous et sur les thermogrammes des graphiques 1.20. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche de fine granulométrie.

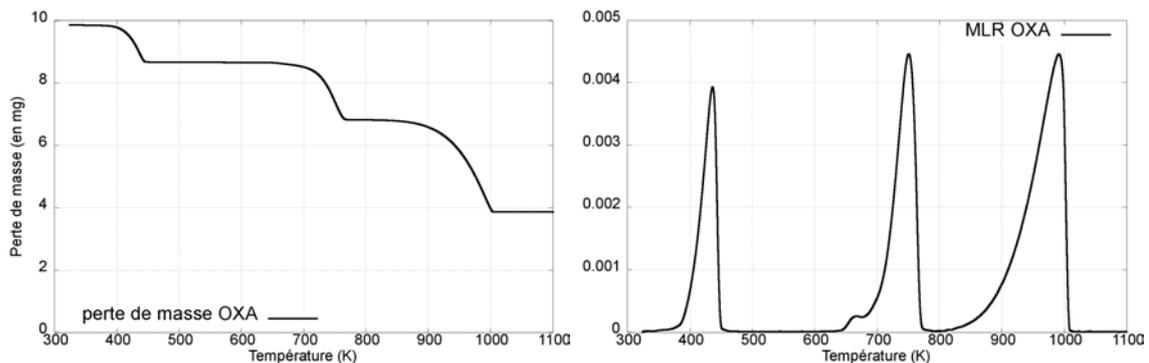
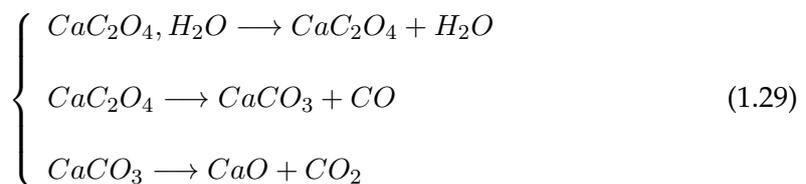


FIGURE 1.20 – Oxalate de calcium à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} et une masse initiale de 10 mg a) Masse b) Vitesse de perte de masse

- le **polypropylène**, polymère de motif $-(C_3H_6)_n-$, est un polymère thermoplastique semi-cristallin de grande consommation (voir illustrations 1.21). Il est largement utilisé par l'industrie automobile pour les pare-chocs, tableaux de bords et réservoirs. Dans l'industrie agro-alimentaire, pour certains types d'emballage ou encore les pailles en plastique. Enfin, dans la construction comme adjuvant du béton pour en diminuer le retrait plastique.

Il a été choisi parce qu'il semblait se dégrader sous azote, en première approche, selon une unique réaction apparente de décomposition, avec une quantité de résidus proche de zéro. Un thermogramme classique est visible sur le graphique 1.22.

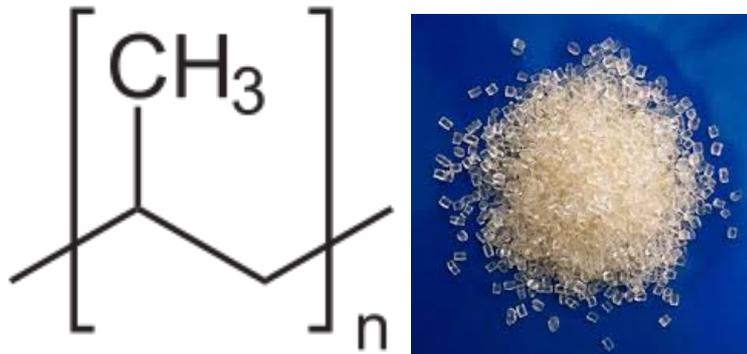


FIGURE 1.21 – Motif du polypropylène et présentation sous forme de granules

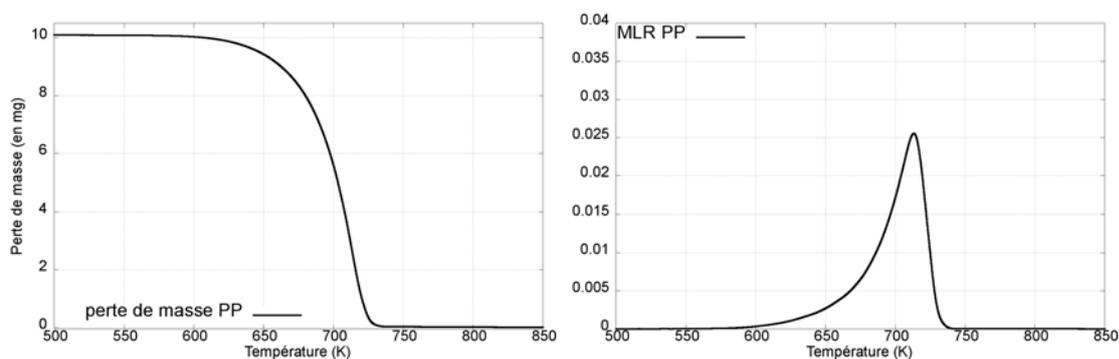


FIGURE 1.22 – Perte de masse et vitesse de perte de masse pour 10 mg de polypropylène avec une vitesse de chauffage de 10 K/min

- le **polyéthylène Haute Densité, ou PEHD**, polymère de motif $-(C_2H_2)_n-$ est obtenu par polymérisation de monomères d'éthylène $CH_2 = CH_2$. Son motif et un thermogramme typique sont présentés sur les illustrations 1.23 et 1.24. Il est utilisé pour des canalisations de transport de l'eau ou de gaz, pour les bouteilles de lait ou encore pour la fabrication de caisses de transport.

Il a été choisi parce qu'il se dégrade sous azote selon une unique réaction apparente de décomposition, avec une quantité de résidus proche de zéro.

- le **polycarbonate** est un polymère issu de la polycondensation du bisphénol A (BPA) et d'un carbonate ou du phosgène, ou par transestérification. Son motif, complexe, est présenté sur la figure 1.25. Un thermogramme caractéristique est visible sur les graphiques 1.26. Le polycarbonate est particulièrement exploité pour sa résistance aux chocs, dans les boucliers des forces de maintien de l'ordre, les casques de moto ou encore les coques de téléphone portable.

Il a été choisi car ce dernier se dégrade en formant une proportion de résidus de l'ordre de 30%, permettant d'étudier l'influence d'une proportion importante de

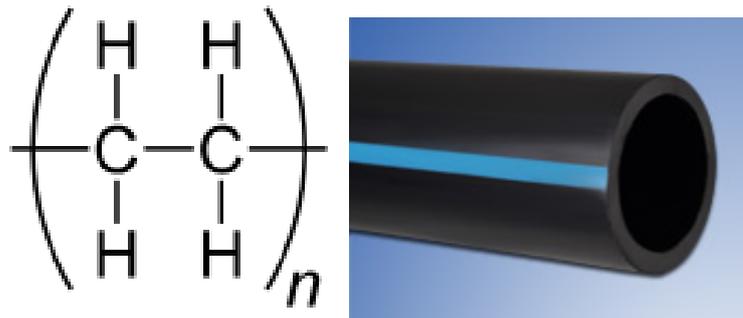


FIGURE 1.23 – Motif du polyéthylène et exemple d'utilisation sous forme de tuyau rigide

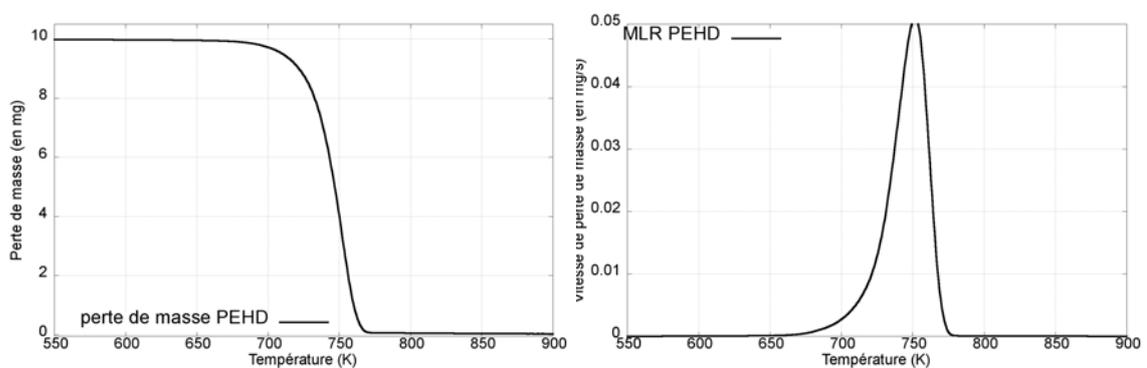


FIGURE 1.24 – Perte de masse et vitesse de perte de masse pour 10 mg de polyéthylène avec une vitesse de chauffage de 10 K/min

composé inerte.

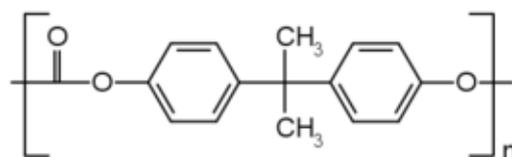


FIGURE 1.25 – Motif du polycarbonate et présentation sous forme de plaques

1.3 Synthèse et positionnement des travaux

1.3.1 Positionnement des travaux

L'état de l'art sur la décomposition thermique des solides laisse apparaître que de nombreuses approches ont été développées au cours des dernières décennies, basées tantôt sur des développements visant à comprendre et décrire les phénomènes mis en jeu, tantôt sur

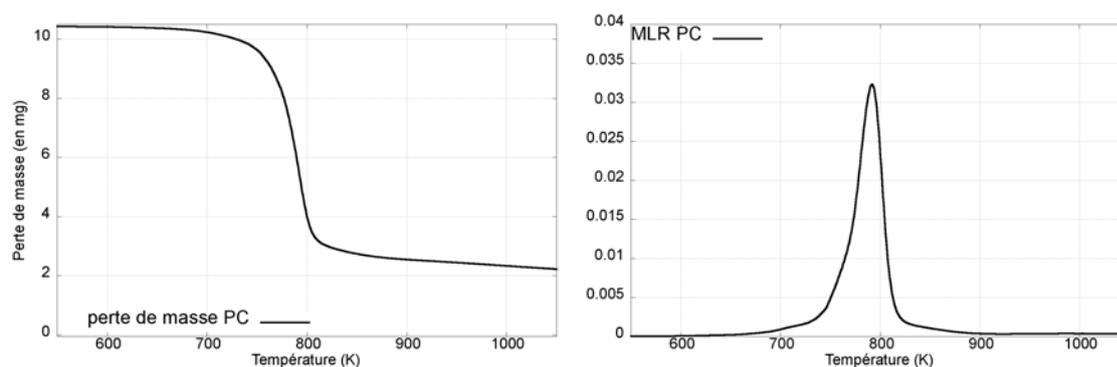


FIGURE 1.26 – Perte de masse et vitesse de perte de masse pour 10 mg de polycarbonate avec une vitesse de chauffage de 10 K/min

des démarches pragmatiques visant à permettre de modéliser certains comportements.

Dans le contexte des missions et travaux du Laboratoire central de la Préfecture de police, ce sont les approches pragmatiques qui seront privilégiées. En effet, pour une étude particulière en expertise post-incendie ou en ingénierie du comportement au feu des matériaux, il n'est pas raisonnable d'appuyer les travaux menés par une description fine des arrangements moléculaires au sein du solide, ou encore par la caractérisation chimique des réactifs et produits mis en jeu.

Ainsi, l'élaboration d'un schéma réactionnel de décomposition doit se baser soit sur une recherche bibliographique sommaire, soit sur l'étude de thermogrammes obtenus suite à des essais de dimensionnement. Dans le même ordre d'idée, le choix d'une loi cinétique, décrivant le mode de décomposition d'un matériau, ne pourra être basé que sur l'analyse de la décomposition sous différentes contraintes thermiques, et non sur de l'imagerie microscopique, ou encore de la spectroscopie au sein de la matrice solide.

De plus, les travaux menés s'inscrivent dans l'objectif plus global d'une description complète d'un terme source d'incendie, associant à la fois phénomènes en phase solide et gazeuse. Toutefois, la complexité des phénomènes couplés entre les phases mises en jeu est telle que les modélisations et expérimentations développées par la suite seront exclusivement concentrées sur une meilleure compréhension de la phase solide et de sa capacité à perdre de la matière.

Enfin, les développements théoriques seront concentrés exclusivement sur les mécanismes mono-réactionnels ou, tel que cela sera vu par la suite, assimilables à une unique réaction. En effet, une telle approche constitue la brique élémentaire d'un schéma réactionnel et, pour cette raison, justifie des recherches poussées d'un point de vue théorique. La transition vers des mécanismes multi-réactionnels sera évoquée dans les perspectives, avec la mise en avant des deux démarches les plus utilisées à ce jour :

- la définition d'un schéma réactionnel, avec compétition cinétique entre chaque étape élémentaire, mono-réactionnelle ;
- un formalisme isoconversionnel avancé, décrit par une variation des paramètres cinétiques avec l'avancement de réaction.

Une fois ces éléments de contexte à nouveau précisés, il convient de mettre en avant les difficultés inhérentes aux deux piliers sur lesquels reposent ces travaux, les données expérimentales dans un premier temps et les modèles dans un second temps.

1.3.2 Données expérimentales

Un des constats majeurs issu du présent chapitre est une certaine forme d'incohérence entre les données issues de l'expérience et les modèles proposés, eux-même basés sur des hypothèses thermiques fortes supposées traduire les conditions expérimentales. À ce titre, le chapitre 2 traite d'une description affinée du dispositif expérimental utilisé dans la totalité des expériences réalisées. Cet appareil, l'analyseur thermogravimétrique, est supposé bien connu et ne générer que des biais maîtrisables.

Il n'en demeure pas moins que l'ATG est une composante critique du système étudié, car toute la thermique du système considéré dépend des conditions aux limites imposées par l'appareil au creuset et à l'échantillon en son sein. Il sera vu au chapitre suivant que l'écriture des conditions aux limites thermiques imposées par l'analyseur au creuset n'est pas un problème trivial dans la mesure où :

- un échantillon soumis à une rampe de température classique voit sa température monter de l'ambiante à parfois plus de 1000 K en moins de deux heures. Les régimes de transfert thermique varient très significativement dans cette plage de température, en particulier du fait de la contribution radiative des parois du four ;
- aucune mesure de température n'est effectuée dans l'échantillon au cours de l'essai. Sa température est donc à la fois une estimation et une transposition des résultats issus de la calibration du matériel ;
- le régime thermique d'un matériau dans ces conditions d'essai dépend massivement de ses propriétés thermiques, lesquelles sont mal maîtrisées lorsque la matière réactive est sous forme de poudre. Ainsi, sous cette forme, la conductivité thermique équivalente, du fait de la présence de gaz interstitiel, et les surfaces spécifiques d'échange, du fait de la granulométrie de la poudre, sont inconnues et ne peuvent qu'être estimées grossièrement ;
- enfin, le flux de gaz autour de l'échantillon est mal connu. Or celui-ci peut avoir une influence sur la réaction de décomposition par déplacement d'équilibre réactionnel et sur le coefficient de transfert convectif à l'interface entre les différentes phases en présence (solide, liquide, gazeuse).

Les chapitres 2 et 3 vont donc dans le sens d'une meilleure compréhension du système à l'origine des données expérimentales utilisées par la majeure partie de la communauté incendie. Ils mettent également en avant les difficultés induites lors de l'étape suivante, la modélisation des phénomènes mis en évidence.

1.3.3 Verrous scientifiques

Il a été montré précédemment que la décomposition thermique en phase solide souffre d'une certaine imprécision concernant les fondements théoriques des modèles utilisés. Ces modèles peuvent être décomposés en deux catégories :

- les modèles cinétiques, qui vont décrire le taux de décomposition de la matière en fonction des variables environnementales, et en particulier la température ;

- les modèles thermiques, lesquels viennent nourrir les modèles cinétiques et sont donc fondamentaux pour obtenir une précision satisfaisante lors de l'usage de ces derniers.

Les premiers souffrent donc d'un problème de formalisme, induisant des difficultés d'identification des paramètres et d'une trop grande dépendance de ceux-ci aux conditions expérimentales. De plus, les lois cinétiques utilisées et présentées plus tôt ont toutes la caractéristique d'être soumises à des effets de compensation. Ces effets de compensation seront également étudiés pour vérifier si ceux-ci sont intrinsèques à la physique du problème étudié ou issu d'un problème *mal posé* (HADAMARD, 1902).

Les seconds font l'objet d'hypothèses simplificatrices très fortes dans le domaine de l'analyse thermique, par le biais en particulier de l'hypothèse *thermiquement mince*, pour définir la température thermodynamique du système cinétique. Il sera vu par la suite que, même si cette hypothèse de matériau thermiquement mince est globalement vérifiée, celle-ci doit être adaptée pour tenir compte des spécificités du système étudié et en particulier des résistances thermiques induites par le creuset et le bras de pesée.

Le chapitre suivant traite des fondements théoriques régissant la décomposition thermique d'un matériau à l'échelle caractéristique des essais à l'analyseur thermogravimétrique. Ces fondements seront étudiés par le biais d'une analyse dimensionnelle afin de revenir à l'expression d'une loi cinétique pour décrire l'évolution du système. Par la suite, l'analyseur thermogravimétrique est étudié plus finement, afin d'en comprendre à la fois le fonctionnement et de quantifier les erreurs issues des mesures. Enfin, le plan d'expérience mené pour appuyer l'analyse dimensionnelle, et les résultats associés, seront présentés.

Chapitre 2

Décomposition à petite échelle et fonctionnement de l'analyseur thermogravimétrique

2.1 Analyse dimensionnelle et fonction Φ

L'objectif des deux sections qui suivent est de poser un cadre permettant d'identifier les grandeurs physiques ayant une influence dans l'expression de la loi cinétique, en ne postulant pas *a priori* une forme particulière pour la constante de réaction.

2.1.1 Analyse dimensionnelle

La mécanique fait, en général et lorsqu'aucun phénomène électromagnétique n'est considéré, intervenir quatre dimensions physiques fondamentales : la longueur L , la masse M , le temps T et la température Θ . De même, les grandeurs physiques couramment utilisées peuvent être classées de la manière suivante (HUERRE, 1998) :

- les variables indépendantes ; généralement il s'agit de variables de position ou de temps ; dans le problème considéré, les variables indépendantes identifiées sont le temps et la température
- les variables dépendantes, ou fonction de champ ; dans le problème considéré, la variable dépendante, objet de l'étude, est la masse (ou, plutôt, les masses ...)
- les paramètres ou données ; dans cette catégorie entrent les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des différents composants considérés.

Il est donc postulé que la loi cinétique de décomposition s'écrit :

$$\frac{dm}{dt} = -f(m, T, \dots) \quad (2.1)$$

Où le signe "-" traduit la consommation de la matière réactive au cours du temps.

Ce postulat s'appuie à la fois sur les données expérimentales obtenues sur des matériaux simples et sur les différents développements théoriques réalisés sur la base d'expériences de cinétique chimique (YOUNG, 1966). À ce stade, il est constaté que manquent, pour décrire la loi cinétique, des données intrinsèques au matériau ou à la physique, conduisant *a minima* à l'introduction d'une constante de temps dans le membre de droite de l'équation 2.1. Les hypothèses retenues sur le volume de contrôle permettent d'écarter les constantes de temps naturelles liées à la prise en compte des phénomènes de transfert thermique.

Les données inhérentes au problème étudié n'étant pas suffisantes pour aller plus loin dans l'analyse dimensionnelle (par application du théorème II par exemple), il est nécessaire de préciser la forme de la fonction f sur la base d'autres approches théoriques. Cette précision va s'appuyer sur les notions de cinétique chimique en phase condensée.

En exploitant les hypothèses faites sur la forme de la réaction globale au paragraphe 1.1.1, et en utilisant la loi classique de cinétique chimique en phase condensée sur le volume de contrôle considéré, il vient :

$$\frac{dm_V}{dt} = k(T) \cdot m_A \quad (2.2)$$

Où $k(T)$ est la constante cinétique déjà introduite au chapitre précédent, supposée dépendre uniquement de la température et du matériau considéré. Pour mémoire, les indices V , I et A sont relatifs à *Volatiles*, *Inerte* et *Actif*, et l'exposant 0 à l'état initial.

En considérant que le taux massique de formation de l'espèce I est proportionnel à celui de l'espèce V , soit $m_I - m_I^0 = \nu m_V$, et réécrivant la conservation de la masse, on obtient le système suivant, introduisant m_0 , la masse initiale du système :

$$\begin{cases} m + m_V = m_A^0 + m_I^0 \\ m - \nu m_V - m_A = m_I^0 \end{cases} \quad (2.3)$$

Dans le cas général, en faisant disparaître m_V dans les équations 2.3, il vient :

$$\frac{dm}{dt} = k(T) \cdot [\nu m^0 + m_I^0 - (1 + \nu)m] \quad (2.4)$$

En adimensionnant la masse en posant $\tilde{m} = 1 - \frac{1+\nu}{\nu \cdot m^0 + m_I^0} \cdot m$, ce qui est équivalent à écrire $\tilde{m} = \frac{m_A}{\nu \cdot m^0 + m_I^0}$, une loi similaire est obtenue :

$$\frac{d\tilde{m}}{dt} = -k(T) \cdot (1 + \nu) \tilde{m} \quad (2.5)$$

Dans le cas d'un réactif pur ne produisant aucun résidu ($\nu = 0$ et $m_I^0 = 0$), les expressions 2.2 et 2.3 conduisent à l'équation suivante :

$$\frac{dm}{dt} = -k(T) \cdot m \quad (2.6)$$

Dans le cas d'un réactif initialement chargé d'un composant inerte mais ne produisant pas de résidu ($\nu = 0$ et $m_I^0 \neq 0$) :

$$\tilde{m} = 1 - \frac{m}{m_I^\infty} \quad (2.7)$$

Conduisant à :

$$\frac{dm}{dt} = -k(T) \cdot (m - m^\infty) \quad (2.8)$$

Enfin, dans le cas d'un réactif pur produisant un résidu ($\nu \neq 0$ et $m_I^0 = 0$),

$$\tilde{m} = 1 - \frac{1 + \nu}{\nu} \cdot \frac{m}{m^0} = 1 - \frac{m}{m_I^\infty} \quad (2.9)$$

et alors :

$$\frac{dm}{dt} = -k(T) \cdot (m - m^\infty) \quad (2.10)$$

Toutes les équations ci-dessus peuvent s'unifier sous le concept de masse combustible mobilisable au sein du solide ; pour les cas les plus simples, il s'agit du terme $m - m_\infty$. Toutefois, en adimensionnant et en normalisant ce terme, le taux de conversion présenté au chapitre précédent est visible sur l'ensemble des équations ci-avant.

Les lois représentées par les équations 2.10 et 2.5 sont donc des **lois cinétiques d'ordre 1**, du fait de l'exposant obtenu pour la masse dans le membre de droite. Ce type de loi représente un cas particulier dans la famille des lois cinétiques d'ordre 'n', majoritairement utilisées dans les actions de recherche appliquée traitant de pyrolyse (BUSTAMANTE VALENCIA, 2009, BROWN, 2000, LAUTENBERGER et FERNANDEZ-PELLO, 2009, MATALA, LAUTENBERGER et HOSTIKKA, 2012).

Après avoir retrouvé une loi cinétique d'ordre 1 sur des considérations générales à partir d'une réaction globale donnée, il convient de s'intéresser à présent à l'expression de la constante $k(T)$.

Ce sont les travaux de Polanyi et Wigner (POLYANI et WIGNER, 1928) et d'Eyring (EYRING, 1935) qui ont permis de faire la passerelle entre la cinétique de réaction et les concepts classiques de thermodynamique chimique, par le biais du concept de *complexe activé*.

D'un point de vue général, le concept de complexe activé peut être décrit de la manière suivante : lors d'une réaction chimique élémentaire, les liaisons entre atomes s'affaiblissent et l'énergie interne du système augmente jusqu'à atteindre un maximum de potentiel. Le système est alors dans un état appelé complexe activé. Cet état d'énergie maximale est par définition très instable, donc d'une durée de vie très courte et est donc en pratique quasiment impossible à isoler. Il peut alors retourner vers l'état initial (réactifs) ou poursuivre vers un nouvel état (produits).

Les hypothèses principales sur lesquelles s'appuie la théorie de l'état de transition sont les suivantes :

- les cinétiques des réactions sont étudiées par le biais des complexes activés qui se situent aux cols (points-selles) d'une surface d'énergie potentielle. Les détails de la formation de tels complexes importent peu ;
- les complexes activés sont considérés comme étant en équilibre (dit quasi-équilibre) avec les molécules réactives ;
- les complexes activés peuvent évoluer en produits, induisant alors une étape cinétiquement déterminante ;
- un complexe activé sera dit *précoce* si ses niveaux d'énergie sont proches du réactif ; *tardif* si proches du produit de réaction. Cette assertion constitue le postulat de Hammond (HAMMOND, 1955), lequel permet de vérifier grossièrement la pertinence soit des énergies calculées si l'état de transition est supposé connu, soit l'inverse.

Sur la base des éléments ci-dessus, les développements menés par Shannon puis par Young (SHANNON, 1964 et YOUNG, 1966) conduisent à l'expression suivante de la constante de réaction, $k(T)$:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \frac{\Delta_r G(T)^{0,\ddagger}}{k_B T} \quad (2.11)$$

Où k_B représente la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et $\Delta_r G^{0,\ddagger}$ l'enthalpie libre standard (ou énergie de Gibbs) du complexe activé.

Cette forme de loi cinétique, plus ou moins approfondie par plusieurs auteurs (LAIDLER, 1983, BURNHAM et BRAUN, 1999, BATIOU, 2014) présente trois avantages majeurs :

- elle repose sur des fondements théoriques adaptés à la description de la phase solide, en particulier ceux agencés selon un réseau cristallin ; en effet, la théorie d'Eyring repose sur la quantification des énergies de translation, rotation et surtout de vibration des liaisons. Cela explique également la prédominance du terme $\frac{k_B T}{h}$, fréquence propre de vibration d'un réseau cristallin interatomique. D'un point de vue sensiblement équivalent, ce terme peut aussi s'interpréter comme le rapport entre l'énergie thermique du système divisée par le quanta d'énergie associé à la vibration du réseau de fréquence ν ;
- elle permet d'introduire une constante de temps intrinsèque et cohérente avec le contexte d'étude. Celle-ci vaut approximativement 10^{13} s^{-1} à 500 K, représentant une valeur relativement classique pour l'équivalent du facteur pré-exponentiel généralement utilisé dans la loi d'Arrhénius (YOUNG, 1966, GRONLI, ANTAL et VARHEGYI, 1999, BROWN, 2000, HAYHURST, 2013) ;
- cette expression permet d'exploiter l'ensemble du formalisme de la thermodynamique grâce à l'analogie offerte entre la cinétique de dégradation et la thermodynamique du complexe activé (voir chapitre 4.1.2).

2.1.2 Fonction Φ

Les développements menés au paragraphe 2.1.1 suggèrent donc d'explorer les possibilités offertes par une loi d'ordre 1 en lieu et place de la fonction cinétique. Pour faciliter l'analyse des données expérimentales, la fonction Φ ci-dessous est introduite, permettant de travailler sur une grandeur sans dimension.

$$\Phi(T, t) = -\tau \cdot \frac{1}{\tilde{m}} \cdot \frac{d\tilde{m}}{dt} \quad (2.12)$$

La constante de temps indiquée dans l'équation 2.12, τ , se déduit naturellement de l'expression proposée au chapitre 1.1.3, issue des travaux de EYRING, 1935 et POLYANI et WIGNER, 1928, avec $\frac{1}{\tau} = \frac{k_B T}{h}$. De plus, en précisant que la totalité des travaux ultérieurs exploiteront des données expérimentales à partir de rampes de température, le problème peut être réduit à la prise en compte d'une seule variable, T , grâce à la relation affine entre le temps et la température, $T(t) = T_0 + \beta \cdot t$.

Il vient alors :

$$\Phi(T) = -\frac{\beta h}{k_B T} \cdot \frac{1}{\tilde{m}} \cdot \frac{d\tilde{m}}{dT} \quad (2.13)$$

Sous sa forme théorique, sous réserve de validité des hypothèses conduisant à l'établissement de la loi cinétique, Φ est supposée être une grandeur intrinsèque au matériau, avec uniquement la dépendance à la température spécifiée ci-dessus.

Or, il s'avère que, sous sa forme issue des données expérimentales, Φ_{exp} , il soit possible d'écrire :

$$\Phi_{exp}\left(\underbrace{T}_{\text{variable}}, \underbrace{m_0, \beta, \dots}_{\text{parametres}}\right) = -\frac{h}{k_B T} \cdot \frac{1}{m - m_\infty} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (2.14)$$

À ce stade, les grandeurs physiques ayant une influence sur Φ ne sont pas clairement identifiées ni hiérarchisées. Les travaux de RIERA, 2013 ou encore BOCKHORN et al., 1999 mettent en lumière l'influence de paramètres tels que la masse initiale, m_0 , la vitesse de chauffage, β , ou encore l'état de dispersion de l'échantillon soumis à l'essai (en poudre, en blocs ou sous forme d'un unique morceau). D'autres paramètres sont susceptibles d'influer sur cette fonction, comme par exemple le débit de gaz de balayage, le volume et la nature du creuset ou encore la présence de composés inertes au sein de la matrice solide.

L'influence de ces différents paramètres fera l'objet des sections 2.3.2 à 2.3.3.

Il est observé que Φ a une forme similaire, au signe près, à celle de la vitesse de perte de masse (appelée par la suite *MLR*, pour *Mass Loss Rate*). Son maximum peut varier notablement en fonction du contexte, entre 10^{-16} et 10^{-14} , en fonction des éléments suivants :

- la présence - ou non - de résidus de décomposition ;
- du point précédent découle une sensibilité à la masse initiale ;
- la vitesse de chauffage ;
- la précision de la balance utilisée ;
- des incertitudes expérimentales lorsque les masses mesurées deviennent peu importantes ; comme cela sera vu par la suite, ces incertitudes sont volontairement séparées de la seule précision de la balance.

Cette variation du maximum de Φ est importante à garder à l'esprit car, pour les matériaux présentant une masse résiduelle nulle ou quasi-nulle, la fonction semble présenter un décalage notable entre le maximum de vitesse de perte de masse et le maximum de Φ , décalage dirigé vers les hautes températures tel qu'illustré avec du polyéthylène, sur le graphe 2.1.

Dans le cas du polycarbonate, cet effet n'est pas rencontré (voir graphique 2.2), du fait de la présence d'environ 30% de résidus.

Cet effet, imputable au terme en $1/m$, impose de faire figurer, lorsque nécessaire, le point $\phi_{95\%}$ représentatif de la consommation de 95% de la masse mobilisable.

Cette fonction Φ permet également de n'exprimer le modèle recherché qu'en fonction d'une seule variable, de faciliter l'étude paramétrique de la section 2.3 et d'être immédiatement traçable à partir des données expérimentales. D'un point de vue plus conceptuel, cette fonction est supposée intensive, stable et surtout identifiable analytiquement.

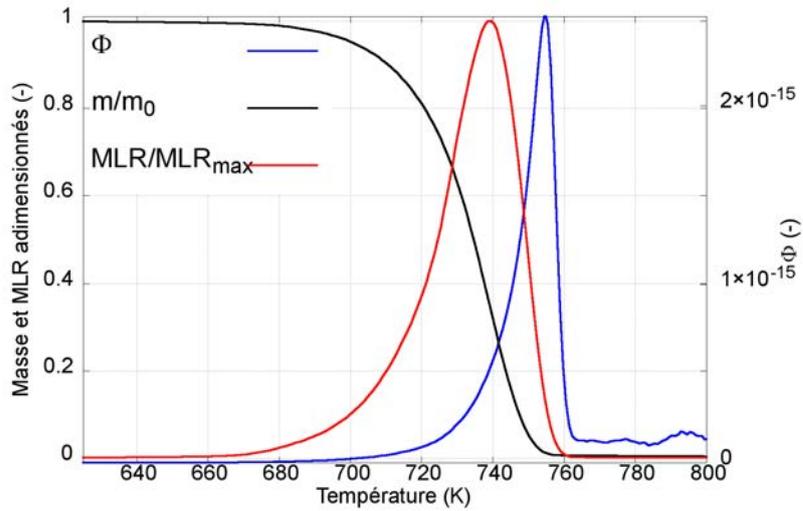


FIGURE 2.1 – Perte de masse, MLR et fonction Φ pour du PEHD à 5 K min^{-1} sous azote

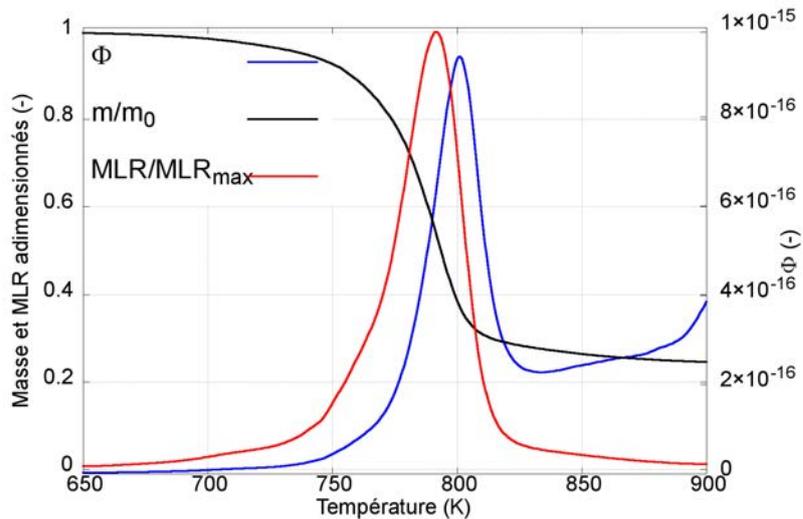


FIGURE 2.2 – Perte de masse, MLR et fonction Φ pour du PC à 10 K min^{-1} sous azote

2.2 Maîtrise des erreurs

2.2.1 Sources d'erreurs

Afin d'exploiter les données expérimentales rassemblées au cours des présents travaux, il convient de s'intéresser aux erreurs de mesure liées aux analyses thermogravimétriques réalisées, c'est-à-dire l'écart entre la masse mesurée et la masse *théorique* de l'échantillon soumis à l'étude. Or, même pour un système physique aussi simple d'apparence que l'analyseur thermogravimétrique, les sources d'erreurs identifiées sont multiples. Les

deux principaux phénomènes physiques complexifiant la mesure sont la poussée d'Archimède et la force de traînée.

Pour le premier, le changement de masse volumique du gaz au fur et à mesure de l'élévation en température des gaz entourant le creuset entraîne une prise de masse apparente au niveau de la mesure. Dans le cas d'essais réalisés sous azote, le changement de masse volumique du gaz est illustré dans le tableau suivant.

TABLE 2.1 – Masse volumique du diazote en fonction de la température

Température (en K)	Masse volumique (en kg m^{-3})
400	0,84
600	0,56
800	0,42
1000	0,34

Concrètement, cette prise de masse apparente au cours de l'essai peut varier d'une centaine de μg à environ 1 g en fonction de la dimension du creuset utilisé (DAUDON, 2012). Cet effet peut être minimisé en utilisant des creusets de petites dimensions et en utilisant un gaz vecteur de faible masse volumique, tel que l'Hélium par exemple.

Pour le second, la force de traînée, il est induit par la circulation du gaz vecteur autour du système *creuset + bras de pesée*, laquelle engendre une force parasite de même direction que l'écoulement et dont l'intensité est fonction du débit, de la température et de la pression (REVERTE, 2007). Pour limiter cet effet dû à l'écoulement gazeux, un système de déflecteurs est installé en amont du flux de gaz afin de le délamariser. De plus, un balayage de gaz perpendiculaire à la force de gravité (dans les fours horizontaux) permet de diminuer cette force de traînée.

Dans son ouvrage, DAUDON, 2012 recense également les causes d'erreurs suivantes :

- le mouvement Brownien : résulte de la collision entre des molécules et le bras de pesée. Cet effet engendre une perturbation faible de l'ordre de 10 ng et augmente avec la température ;
- les forces de Knudsen : dues à l'hétérogénéité des températures au niveau de l'échantillon engendrant des chocs moléculaires d'énergie plus élevée sur le côté le plus chaud ;
- l'effet de la gravité : la balance mesure un poids et non une masse. Pour obtenir la masse, la prise en compte des variations de l'accélération de la pesanteur sur Terre est nécessaire.

Il s'avère toutefois que ces effets sont négligeables par rapport à la précision attendue des résultats expérimentaux.

Enfin, à ces incertitudes purement physiques s'ajoutent les incertitudes classiques liées à l'utilisation d'une chaîne métrologique complète avec mesures de masse et de température. À cela s'ajoute également une incertitude récurrente sur la composition réelle de l'échantillon.

2.2.2 Incertitudes de mesures

Pour évaluer les incertitudes rencontrées lors d'essais à l'ATG, il convient donc de s'intéresser aux erreurs de mesure aléatoires et aux erreurs systématiques.

Les premières sont souvent associées à la diversité des matériels utilisés, des opérateurs, des modes opératoires. On parle alors généralement **d'incertitudes de type A**. Elles sont évaluées par des méthodes statistiques qui exploitent un grand nombre de valeurs mesurées (*Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement 2008*), avec des notions clés que sont :

- la répétabilité : étroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure ;
- la reproductibilité : étroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurages effectués en faisant varier les conditions de mesure.

Les erreurs systématiques, aussi appelées **incertitudes de type B**, sont liées à la précision de l'appareil de mesure et à l'ensemble des sous-systèmes impliqués dans l'obtention du mesurande. Elles sont obtenues à partir d'informations telles que :

- des valeurs publiées faisant autorité : notices constructeur ;
- de certificats d'étalonnage avec une incertitude précisée avec son facteur d'élargissement ;
- de la classe d'exactitude d'un instrument de mesure vérifié ;
- les limites déduites de l'expérience personnelle ;
- d'autres informations : la résolution d'un indicateur numérique, les effets de la température...

Une fois connues les incertitudes de type *A* et *B*, il est alors possible de calculer l'incertitude composée sur un mesurande, comme étant la somme quadratique des incertitudes de type *A* et de type *B*.

Dans le cadre des présents travaux, les deux composantes de l'incertitude composée ont fait l'objet d'investigations, lesquelles sont reprises ci-dessous.

Sur les incertitudes de type A

Pour, entre autres, déterminer la composante de l'incertitude de type *A*, le LCPP a organisé, dans le cadre de sa participation au FORUM of Fire Research Directors, un essai interlaboratoire de grande ampleur avec la majeure partie des laboratoires impliqués dans la modélisation de la pyrolyse en situation d'incendie. L'étude porte sur deux matériaux en particulier : l'oxalate de calcium monohydrate et le polyamide 6,6. Deux grandes familles d'essais ont été proposées, chacune associée à des essais de répétabilité :

- les premiers essais sont libres du point de vue des conditions opératoires ; l'intérêt de cette phase est d'évaluer l'influence des choix effectués par les opérateurs sur l'extraction des paramètres clés liés à chaque matériau (paramètres cinétiques et températures de début de réaction en particulier) ;

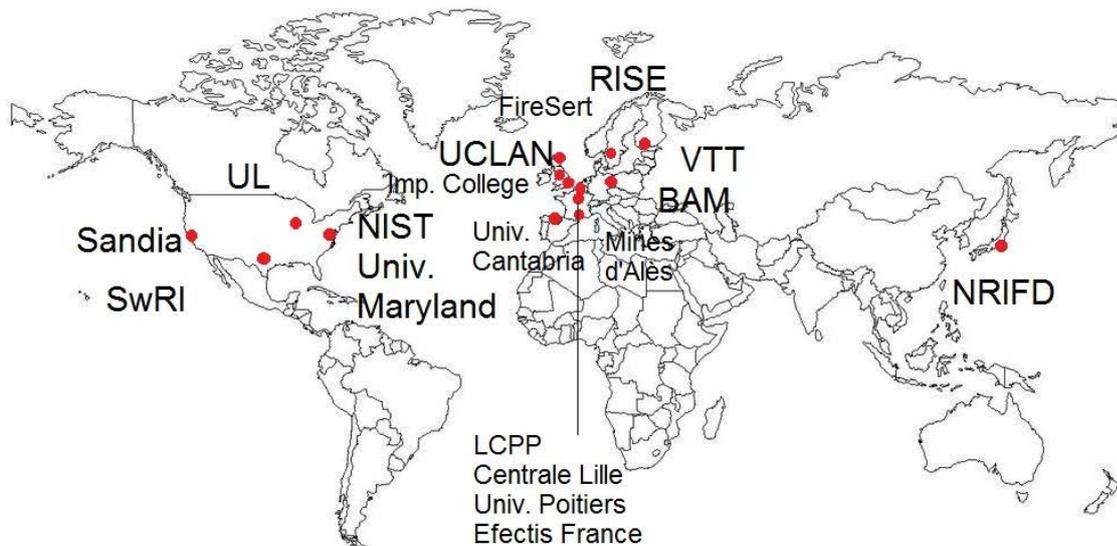


FIGURE 2.3 – répartition géographique des participants aux essais interlaboratoires

- les seconds ont un objectif purement lié aux calculs d'incertitudes, dans la mesure où tous les paramètres expérimentaux (masse initiale, vitesse de chauffage, débit de gaz vecteur, ...) sont fixés ; cette phase va donc permettre de quantifier la reproductibilité à la fois des essais ATG et des grandeurs physiques issues de ces essais.

Ces essais, initialement programmés au cours du premier trimestre 2018, ont pris du retard et sont menés au second semestre de l'année 2018, pour une exploitation au début de l'année 2019. L'ensemble des 18 laboratoires participant au projet est visible sur l'illustration 2.3.

Sur les incertitudes de type B

Ces erreurs peuvent provenir, dans notre contexte d'étude, de deux sources distinctes :

- une erreur liée à la mesure. Cette erreur est donc la résultante pondérée des erreurs liées à chaque composante de la chaîne de mesure ;
- une erreur liée à la composition réelle de l'échantillon, en particulier lorsque celui-ci est supposé ne pas produire le moindre résidu, ou encore lorsqu'il est supposé que le terme m_∞ est une caractéristique intrinsèque et donc ne dépend pas de la température finale programmée lors d'un essai.

Dans un premier temps, seule la première source d'erreur, liée à la mesure, est traitée, avant d'intégrer une réflexion et une prise en compte de la seconde.

Pour les différentes applications liées à ces travaux, on ne prend en compte que la masse mobilisable, et donc la fonction Φ devient :

$$\Phi(T) = -\frac{h}{k_B T} \cdot \frac{1}{m - m_\infty} \cdot \dot{m} \quad (2.15)$$

En considérant une variation infinitésimale de T , il est possible d'écrire :

$$\Phi(T + dT) = -\frac{h}{k_B T (1 + \frac{dT}{T})} \cdot \frac{1}{(m - m_\infty) (1 + \frac{dm}{m - m_\infty})} \cdot \dot{m} (1 + \frac{d\dot{m}}{\dot{m}}) \quad (2.16)$$

À ce stade, une démarche classique consisterait à réaliser un développement de Taylor à l'ordre 1 sur les termes en température et en masse ci-dessus. Cependant, dans le cas de l'ATG, cette opération n'est pas acceptable lorsque le terme en masse approche zéro. Il paraît donc préférable de procéder à une démarche par encadrement. Celle-ci prend, dans un premier temps, la forme suivante :

$$\Phi(T + dT, m + dm, \dot{m} - d\dot{m}) \leq \Phi(T, m, \dot{m}) \leq \Phi(T - dT, m - dm, \dot{m} + d\dot{m}) \quad (2.17)$$

Une fois l'équation précédente établie, la difficulté est de quantifier les termes d'erreur associés à chaque mesure ; les données constructeur sont les suivantes :

- sur **la température**, l'erreur citée par le constructeur est une erreur absolue de 0,25 K ;
- sur **le temps**, les données sont difficiles à obtenir ; toutefois la précision des horloges des ordinateurs est calée sur la fréquence des processeurs, et il est donc considéré une erreur forfaitaire de 1 μ s ;
- sur **la masse**, l'erreur annoncée par le constructeur est une erreur absolue de 1 μ g ; toutefois il s'agit uniquement d'une valeur d'erreur sur la masse, et celle-ci ne prend pas en compte les différentes causes d'erreurs liées à l'appareil pris dans sa totalité. Par exemple, il est possible de citer les effets de flottabilité en fonction de la température, la poussée exercée par les gaz émis lors de décomposition thermique. Ainsi, l'erreur de reproductibilité liée au blanc réalisé sur le creuset vide est évaluée par le constructeur à 5 μ g. Ce point est approfondi ci-dessous ;
- enfin, sur **la différence de masse**, la donnée constructeur est de 0,1 μ g, explicitée comme étant la plus petite différence de masse détectable par l'analyseur. L'utilisation de cette spécification ne se retrouvant pas dans la littérature, il a donc été choisi que cette erreur serait égale à 2 fois l'erreur *absolue spécifiée* concernant la mesure en masse.

Plusieurs thermogrammes ont été étudiés afin d'avoir une estimation de la précision réelle de la balance. Les figures 2.4 montrent un exemple de mesure de température pour du polypropylène, avec une masse initiale de l'ordre de 10 mg et une vitesse de chauffage de 5 K min⁻¹.

Le premier graphique met en évidence la stabilité de la masse pendant les 1000 premières secondes d'essai (soit entre 312 et 392 K), avant toute occurrence de réaction de décomposition.

Le second, à l'inverse, montre l'évolution de la masse suite à la totalité des-dites réactions, toujours pendant 1000 secondes (entre 883 et 963 K).

Ces résultats, obtenus sous la condition nécessaire de réalisation d'un blanc de mesure préalablement à chaque essai, permettent de justifier, en concordance avec les données constructeurs, de considérer une erreur sur la masse de 1 μ g, notée err_m , et, par suite, une erreur sur la variation de masse de 2 μ g, notée err_{dm} .

L'équation 2.17 peut donc se réécrire de la manière suivante, en intégrant les cas où la masse mesurée et sa dérivée sont inférieures aux incertitudes considérées. Le terme lié au

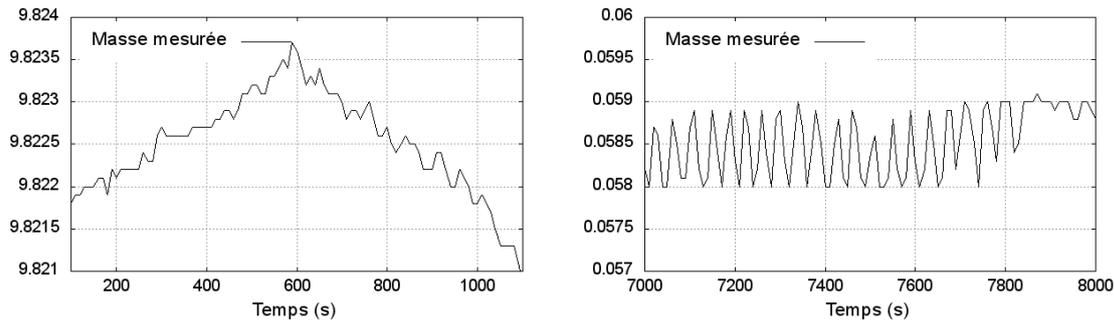


FIGURE 2.4 – Vue de la variation du signal en masse, pour du polypropylène à 5 K min^{-1} sous azote a) au début de l'essai b) en fin d'essai

temps dans le calcul d'erreurs, inférieur à 10^{-6} , est considéré comme négligeable par la suite.

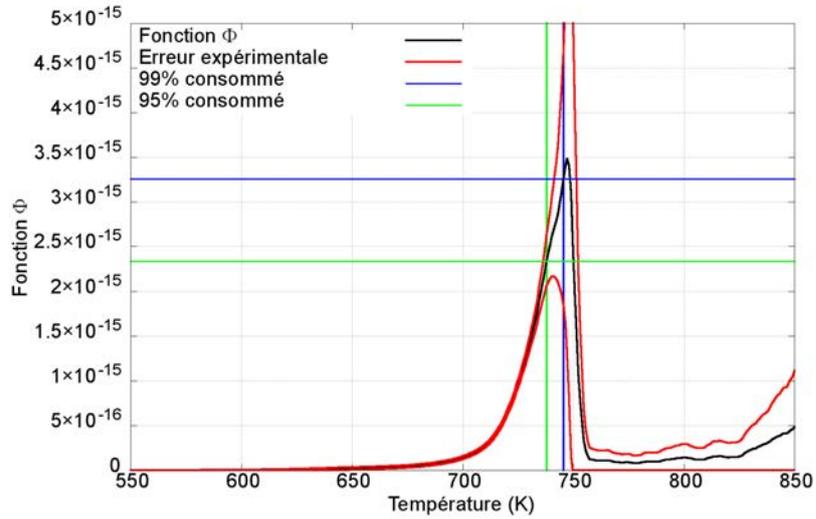
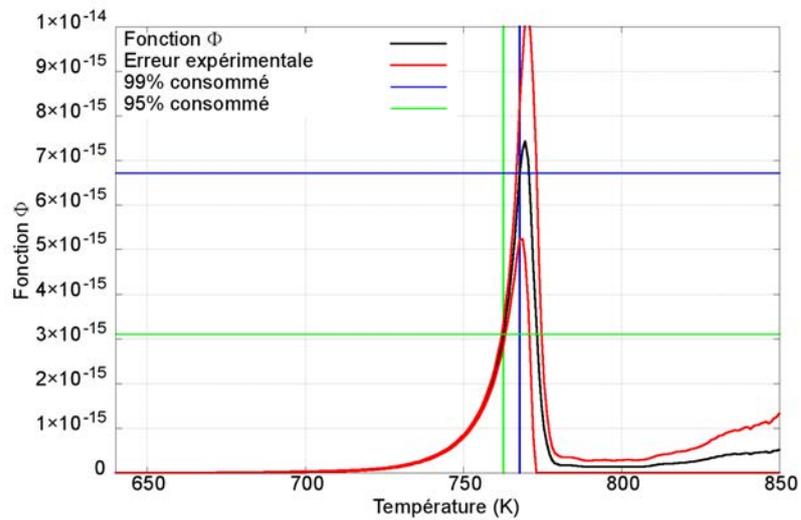
$$\left\{ \begin{array}{l}
 \text{si } m - m_{\infty} > \text{err}_m \text{ et } dm > \text{err}_{dm}, \\
 \Phi(\mathbf{T} + d\mathbf{T}, \mathbf{m} + d\mathbf{m}, \dot{\mathbf{m}} - d\dot{\mathbf{m}}) \leq \Phi(\mathbf{T}, \mathbf{m}, \dot{\mathbf{m}}) \leq \Phi(\mathbf{T} - d\mathbf{T}, \mathbf{m} - d\mathbf{m}, \dot{\mathbf{m}} + d\dot{\mathbf{m}}) \\
 \text{si } m - m_{\infty} \leq \text{err}_m \text{ et } dm > \text{err}_{dm}, \\
 \Phi(\mathbf{T} + d\mathbf{T}, \mathbf{m} + d\mathbf{m}, \dot{\mathbf{m}} - d\dot{\mathbf{m}}) \leq \Phi(\mathbf{T}, \mathbf{m}, \dot{\mathbf{m}}) < +\infty \\
 \text{si } m - m_{\infty} > \text{err}_m \text{ et } dm \leq \text{err}_{dm}, \\
 \mathbf{0} \leq \Phi(\mathbf{T}, \mathbf{m}, \dot{\mathbf{m}}) \leq \Phi(\mathbf{T} - d\mathbf{T}, \mathbf{m} - d\mathbf{m}, \dot{\mathbf{m}} + d\dot{\mathbf{m}}) \\
 \text{si } m - m_{\infty} \leq \text{err}_m \text{ et } dm \leq \text{err}_{dm}, \\
 \mathbf{0} \leq \Phi(\mathbf{T}, \mathbf{m}, \dot{\mathbf{m}}) \leq +\infty
 \end{array} \right. \quad (2.18)$$

Les développements précédents ont été appliqués au cas du polypropylène, sur les essais à 10 K min^{-1} , sous azote et avec un débit de gaz vecteur de 80 mL min^{-1} (voir graphe 2.5). La même démarche est également visible sur le graphe 2.6 pour le polyéthylène dans les mêmes conditions expérimentales.

Chacun des deux graphiques fait figurer les points sur Φ pour lesquels sont consommés, respectivement, 95% et 99% de la masse initialement mobilisable.

Les graphiques 2.5 et 2.6 montrent que l'incertitude sur la fonction Φ_{exp} est maîtrisée sur la majeure partie de la courbe, et en particulier jusqu'à une décomposition thermique de l'ordre de 95% à 99% en fonction du matériau considéré.

À l'inverse, lorsque la masse résiduelle de composé devient très faible, l'incertitude sur la fonction augmente de manière explosive et rend totalement impossible toute exploitation des données à partir de ce seuil. Ce seuil correspond à 95% de la masse consommée sur le polypropylène de la figure 2.5, contre 98% pour le polyéthylène de la figure 2.6.

FIGURE 2.5 – Erreurs sur la fonction Φ , polypropylène à 10 K min^{-1} FIGURE 2.6 – Erreurs sur la fonction Φ , polyéthylène à 10 K min^{-1}

Comme cela est visible sur l'expression de Φ , une source importante d'incertitude vient du fait que l'on divise par la masse à l'instant t , et que la masse de résidu dépend, d'une manière que l'on pourrait presque considérer comme aléatoire des impuretés du matériau. Or, l'incertitude sur la quantité d'impuretés présentes n'est pas maîtrisable. À ce stade, il n'a pas été possible de déterminer s'il s'agit là d'une masse liée à des artefacts de mesure ou aux matériaux en eux-même. Concrètement, sur la centaine d'essais réalisés sur du polypropylène et la dizaine d'essais sur du polyéthylène, la masse finale obtenue lors des essais varie entre 0 et 60 μg de manière uniformément répartie, stable sur plusieurs centaines de secondes. Deux valeurs "aberrantes" inférieures à 0 ont été relevées, renforçant le fait que cette masse de fin de réaction est liée à plusieurs causes, tant liées au matériau qu'au système de mesure.

En synthèse, la présente section a permis de mieux comprendre la notion d'incertitude sur la fonction Φ , laquelle induit, par intégration directe, une incertitude sur la détermination de la masse et des paramètres cinétiques afférents. Ces travaux vont permettre de définir une plage de température fiable pour la détermination des paramètres cinétiques de la section 5.1.1. La section suivante traite d'une autre source potentielle d'erreur, celle induite par l'hypothèse d'une température unique dans le système par l'application de l'"hypothèse thermiquement mince".

2.2.3 Hypothèse de solide thermiquement mince

Concernant la problématique d'une masse initiale *bien choisie*, l'hypothèse sous-jacente à l'exploitation de données issues de l'ATG est celle de *l'échantillon thermiquement mince*. Pour mémoire, le respect de cette hypothèse présuppose que la température de l'échantillon est homogène - ou plutôt raisonnablement homogène - à chaque instant.

Ce régime *thermiquement mince* est souvent évalué par le biais du nombre de Biot, lequel caractérise la compétition entre les transferts thermiques en surface et la capacité du solide à conduire la chaleur. Il prend la forme suivante :

$$Bi = \frac{h L}{\lambda} \quad (2.19)$$

Où h , L et λ représentent, respectivement, le coefficient de transfert convectif à la surface de l'échantillon (en $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$), une longueur caractéristique de l'échantillon (en m) et la conductivité thermique du matériau (en $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$). Lorsque la température de surface du four devient trop importante pour négliger les effets radiatifs, h est généralement considéré comme un coefficient de transfert équivalent intégrant le transfert mixte convectif/radiatif. Toutefois, cela constitue une approximation supplémentaire nécessitant la linéarisation des termes radiatifs.

Ainsi, un matériau donné est considéré comme thermiquement mince lorsque $Bi \ll 1$. Cependant il apparaît régulièrement à l'usage que l'utilisation du nombre de Biot n'est pas adaptée à la problématique considérée ici. Cette assertion est illustrée sur le tableau 2.2. Dans ce tableau figurent, pour 4 matériaux de nature très différente, les nombres de Biot associés à des ordres de grandeur de masses communément utilisées pour des essais en analyse thermique. Les matériaux choisis sont :

- le *polypropylène*, car il s'agit du polymère principalement utilisé dans le cadre de ces travaux;

- le *carbonate de calcium*, car il s'agit à la fois du produit de la seconde réaction de décomposition et du réactif de la troisième réaction de l'oxalate. Cette troisième réaction est celle avec la plus grande amplitude en terme de perte de masse et de plage de température;
- l'*indium* car il s'agit du métal utilisé pour la calibration de l'appareil à 430 K;
- l'*alumine*, car il s'agit du matériau utilisé pour les essais de dilution présentés à la section 3.1.3 et aussi constitutif du creuset le plus employé et du porte-échantillon.

Ces masses sont obtenues en assimilant l'échantillon à un cylindre de hauteur e et de diamètre fixé à 5 mm, diamètre du creuset de 70 μl utilisé majoritairement lors des travaux de thèse. La relation entre l'épaisseur et la masse s'obtient par la formule $e = 1,6 \times 10^5 m / \pi \rho$. Dans la dernière colonne est indiqué si le respect de ce critère basé sur le nombre de Biot assure des conditions thermiquement minces lors des essais réalisés.

Pour le coefficient de transfert thermique convectif, une valeur forfaitaire de $50 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ est retenue, du fait de la convection forcée imposée dans le système. Un calcul d'ordre de grandeur du coefficient de transfert convectif par le biais de la corrélation valable pour une convection forcée externe sur une plaque plane en couche limite laminaire (par la relation $Nu \sim Pr^{1/3} Re^{1/2}$, laquelle fait intervenir les nombres de Nusselt, Prandtl et Reynolds, SACADURA, 2015) suggère des valeurs dix fois moindre. Enfin, les valeurs des grandeurs prises en compte dans les nombres adimensionnés de cette section correspondent à la température de 300 K. Même si les phénomènes d'intérêt prennent place à des températures supérieures, l'approche utilisée consiste surtout à considérer les ordres de grandeur de ces nombres et justifie de se satisfaire d'une précision moyenne sur ceux-ci.

Substance	Masse de 50 mg	Masse de 10 mg	Masse de 1 mg
Polypropylène	$6,1 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-2}$
Indium	$7,4 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-5}$
Carbonate de Calcium	2,6	$5,2 \times 10^{-1}$	$5,2 \times 10^{-2}$
Alumine (Al_2O_3)	$2,6 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-6}$	$5,3 \times 10^{-7}$

TABLE 2.2 – Valeurs du nombre de Biot pour différents matériaux en vue de vérifier l'hypothèse thermiquement mince à l'ATG (valeurs prises à 300 K)

Le tableau 2.2 montre que, en gardant à l'esprit le caractère majorant du coefficient de transfert convectif choisi, la quasi-totalité des configurations expérimentales évaluées satisfont au critère $Bi \ll 1$. Un tel résultat est supposé permettre d'exploiter la ressource du modèle à température quasi-uniforme au sein du solide. Il sera toutefois vu par la suite que ce modèle n'est pas adapté à la représentation d'un échantillon à l'ATG.

En effet, le nombre de Biot est plutôt adapté aux approches en régime permanent ou semi-permanent (par exemple une exposition thermique au cône calorimètre), ou encore aux problèmes physiques pour lesquels le système d'équation en température s'écrit avec des conditions aux limites de type Neumann, c'est-à-dire portant sur le gradient de température. Dans le cas présent, le processus de chauffage est dynamique, et le facteur limitant est moins la capacité d'un matériau à diffuser spatialement la chaleur qui lui est communiquée que sa capacité à s'homogénéiser rapidement lorsque sa température augmente.

Ainsi, même si le problème physique étudié relève d'une formulation en flux reçus aux frontières du solide, donc d'une formulation de type Neumann, la problématique de l'homogénéisation en température au sein du solide associée au processus de calibration

de l'analyseur thermogravimétrique font que le modèle est susceptible d'être mieux représenté par des conditions aux limites de type Dirichlet. En effet, ledit processus de calibration se traduit par une température imposée à la surface du matériau.

Le développement proposé ci-dessous va mettre en évidence un autre critère caractéristique, le nombre de Fourier.

Pour cela, l'échantillon soumis à l'essai est assimilé à un cylindre de longueur $2e$, centré en $x = 0$, à la température initiale T_i . À ses extrémités $x = -e$ et $x = +e$, on lui impose une température $T_{ATG}(t) = T_i + \beta \cdot t$. Pour simplifier le problème, il est considéré comme isolé sur les autres surfaces. La température en $x = 0$ est notée $T_c(t)$. Il n'y a pas de décomposition thermique du matériau dans la plage de températures considérée. La température du matériau sera raisonnablement homogène si, pour δT fixé :

$$\forall t, |T_c(t) - T_{ATG}(t)| < \delta T \quad (2.20)$$

Sans terme de production ou de puits de chaleur, et supposant que les constantes thermophysiques ne dépendent pas de la température, le système à résoudre s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \\ \forall t, T(e, t) = T(-e, t) = T_{ATG}(t) \\ \text{à } t = 0, \forall x, T(x, 0) = T_i \end{array} \right. \quad (2.21)$$

Où a représente la diffusivité thermique du solide (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). La résolution de ce problème se fait par le biais d'une transformation de Fourier sur l'équation de la chaleur (CARSLAW et JAEGER, 1959) et conduit à la solution analytique suivante :

$$T(x, t) = T_i + \beta \cdot t + \frac{\beta(x^2 - e^2)}{2a} + \frac{16\beta e^2}{a\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \exp -a(2n+1)^2\pi^2 t/4e^2 \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2e} \quad (2.22)$$

En introduisant le *nombre de Fourier*, $Fo = a t/e^2$, et en considérant la température au centre de l'échantillon, il vient :

$$T_c(t) = T_i + \beta \cdot t + \frac{\beta e^2}{2a} \left[-1 + \frac{32}{\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \exp -Fo(2n+1)^2\pi^2/4 \right] \quad (2.23)$$

En reprenant la condition nécessaire pour que le matériau soit considéré comme homogène en température, il vient :

$$\left| -1 + \frac{32}{\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \exp -(2n+1)^2\pi^2 Fo/4 \right| < \frac{2a\delta T}{\beta e^2} \quad (2.24)$$

Le terme de gauche est borné car la série est assurée d'être absolument convergente du fait du terme au dénominateur. Ainsi, il est possible d'en déduire une condition suffisante pour que l'échantillon soit thermiquement mince, qui est la suivante :

$$\frac{a\delta T}{\beta e^2} \gg 1 \quad (2.25)$$

Le terme $\delta T/\beta$ peut être vu comme le temps caractéristique de montée en température du système, et donc l'équation 2.25 revient à considérer que le nombre de Fourier lié à la montée en température du système, noté $Fo_\beta = a\delta T/\beta e^2$, est grand devant 1.

Pour en extraire un critère sur la dimension maximale (ou l'épaisseur dans notre contexte) que peut avoir l'échantillon pour considérer sa température comme homogène, il suffit de la réécrire sous la forme :

$$L \ll \sqrt{\frac{\kappa\delta T}{\beta}} \quad (2.26)$$

Pour construire le tableau suivant, on considère $\beta = 0,1 \text{ K s}^{-1}$, $\delta T = 0,1 \text{ K}$; la relation en épaisseur, très simplifiée, est obtenue en assimilant le matériau soumis à l'essai à un cylindre de masse volumique ρ , de hauteur $2e$, de masse 10 mg et de diamètre 5 mm. Lorsque les propriétés thermiques des matériaux dépendent significativement de la température, c'est la valeur à 600 K qui est alors choisie.

Matériau	κ en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	ρ , en kg m^{-3}	$2e$, en mm	Fo_β
Polypropylène	$8,75 \times 10^{-8}$	910	0,56	1
Alumine	$4,75 \times 10^{-6}$	3950	0,13	10^3
Indium	$1,34 \times 10^{-5}$	7300	0,07	10^4
Carbonate de calcium	$1,04 \times 10^{-6}$	2610	0,2	10^2

TABLE 2.3 – Évolution du nombre de Fourier pour différents matériaux (valeurs prises à 300 K)

Le corollaire du tableau 2.3 est le calcul du temps caractéristique pour l'homogénéisation de la température en fonction de la consigne, égal à e^2/a . Ces temps sont de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} s pour le carbonate de calcium, l'alumine et l'indium. Toutefois, le calcul montre que le polypropylène, pour une masse de 10 mg, peut difficilement suivre la consigne. La masse optimale à partir de laquelle cela devient possible est d'environ 2,5 mg.

Dans les développements ci-dessus, le comportement théorique d'un échantillon non-réactif soumis à l'ATG a été évalué. Les éléments présents dans la littérature sont confirmés, en particulier la capacité supposée d'un échantillon de polymère avec une masse initiale de l'ordre du mg à être considéré comme homogène en température. Ces mêmes développements ont montré qu'avec un polymère ayant une masse initiale de 10 mg, en considérant des propriétés moyennes, il peut être considéré que celui-ci se situe en dehors du domaine de validité lié à l'exploitation d'essais ATG.

La section suivante traite des nombreux essais effectués et ordonnés sur la base de plans d'expériences, avec pour objectif d'identifier les variables d'influence sur les résultats d'essai et, par la suite, de fournir de nombreuses données pour étayer les remises en question d'aspects expérimentaux et théoriques concernant l'ATG.

2.3 Étude paramétrique sur deux matériaux de référence

Les questionnements soulevés par la section précédente conduisent, à ce stade, à un besoin de données expérimentales en vue de répondre à plusieurs problématiques.

La première est d'évaluer les bonnes pratiques concernant les paramètres expérimentaux utilisés pour réaliser les essais. Les paramètres identifiés pour la partie matériau sont, en particulier, la masse initiale, la nature du creuset et l'effet d'une dilution du matériau.

Au niveau de la configuration du système de mesure, ce sont la vitesse de chauffage et la vitesse de balayage du gaz vecteur qui sont soumis à investigation. En effet, de nombreux paramètres expérimentaux sont supposés être des acquis - ou plutôt des bonnes pratiques - sans que cela soit remis en question en fonction des objectifs liés aux essais, à la nature du matériau ou encore à la précision attendue sur les résultats.

Le second problème est d'identifier les variables d'intérêt dans la formulation d'un modèle cinétique adapté à la problématique posée.

La troisième est de générer des jeux de données exploitables pour valider et tester les capacités prédictives d'un modèle cinétique dont les fondements théoriques et la formulation sont décrits dans le chapitre 4.

2.3.1 Plan d'expérience

L'ensemble des essais réalisés, ou plan d'expérience, est synthétisé dans les tableaux 2.4 et 2.5. Ceux-ci se sont focalisés sur deux matériaux en particulier, le polypropylène et l'oxalate de calcium monohydrate, soumis à l'essai sous forme de poudre. Le premier en tant que polymère monoréactionnel ne donnant pas lieu à production de résidus et typique des matériaux d'intérêt dans le cadre de ces travaux. L'usage du polypropylène permet également de s'affranchir de la problématique de la porosité de la poudre employée car celle-ci subit une transition vitreuse vers 170 °C et prend donc la forme d'une matière condensée non-poreuse lors de la décomposition. Le polypropylène utilisé est distribué par la société *Sigma Aldrich*; il est dit *isotactique* et sa référence fournisseur est le 427888.

Le second, en tant que solide cristallin souvent utilisé comme matériau de référence (VYAZOVKIN et al., 2014), multi-réactionnel et conduisant à la formation d'une quantité importante de résidus. L'état de dispersion de la matière pendant l'essai, et en particulier suite aux premières décompositions, n'est pas connu avec précision. L'oxalate de calcium hydraté utilisé est également distribué par la société *Sigma Aldrich*; sa référence fournisseur est le 289841.

Ce plan d'expérience vient compléter des travaux tels que ceux menés dans RIERA, 2013. Les deux références citées précédemment ont mis en évidence la problématique liée aux différences observées dans les thermogrammes en faisant varier la vitesse de chauffage et l'état de surface de l'échantillon. Il est intéressant de relever que, dans la référence précédente, concernant l'influence de la masse initiale, sur la base d'essais sur du PMMA à des vitesses de chauffage de 5 K min⁻¹ et 60 K min⁻¹, l'influence de cette dernière reste relativement limitée, contrairement à ce qui sera vu par la suite pour du polypropylène ou de l'oxalate. En gras figurent les conditions expérimentales pour lesquelles des essais de répétabilité ont été réalisés. Pour chaque paramètre soumis à variation, les autres sont fixés sur la configuration expérimentale de référence : atmosphère inerte (N₂), masse initiale de 10 mg, vitesse de chauffage de 6 K/min et débit de gaz vecteur de 80 mL/min.

La répétabilité expérimentale a donc été vérifiée sur une configuration de référence pour les deux matériaux. Celle-ci est présentée sur les graphiques 2.7 et 2.8. Les deux graphiques montrent que la répétabilité expérimentale est excellente sur les deux matériaux considérés. Pour cette raison, alors même que la majeure partie des essais réalisés ont été

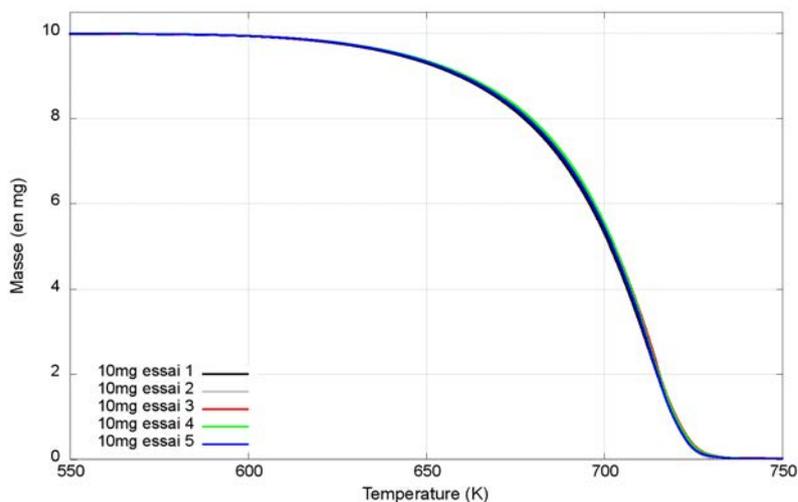
PP	Masse initiale (en mg)	Vitesse de chauffage (en K min ⁻¹)	Débit de gaz vecteur (en mL min ⁻¹)	Volume du creuset (en µL)
Valeur	1		20	
	2	1.2	40	
	5	3	60	
	10	6	80	70 épaisseurs de 0,05 à 1 mm
	20	12	100	150 épaisseurs de 0,025 à 0,5 mm
		30	120	
		60		

TABLE 2.4 – Paramètres des essais réalisés dans le cadre du plan d'expérience - Polypropylène

OXA	Masse initiale (en mg)	Vitesse de chauffage (en K min ⁻¹)	Débit de gaz vecteur (en mL min ⁻¹)	Volume du creuset (en µL)
Valeur			20	
	2		40	
	5		60	
	10	6	80	70
	20		100	

TABLE 2.5 – Paramètres des essais réalisés dans le cadre du plan d'expérience - Oxalate de calcium

répétés trois fois, une seule courbe est présentée par souci de visibilité.

FIGURE 2.7 – Essais de répétabilité sur 10 mg de polypropylène, sous azote et une vitesse de chauffage de 10 K min⁻¹

2.3.2 Effets de la masse initiale et de la taille du creuset

La figure 2.9 illustre l'influence de la masse initiale de l'échantillon pour du polypropylène, à une vitesse de chauffage de 6 K min⁻¹, pour des masses allant de 1 à 20 mg.

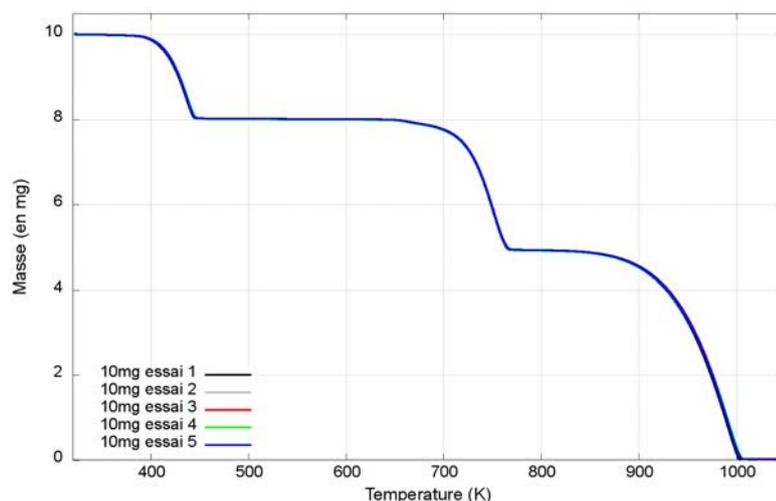


FIGURE 2.8 – Essais de répétabilité sur 10 mg d’oxalate de calcium monohydrate, sous azote et une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1}

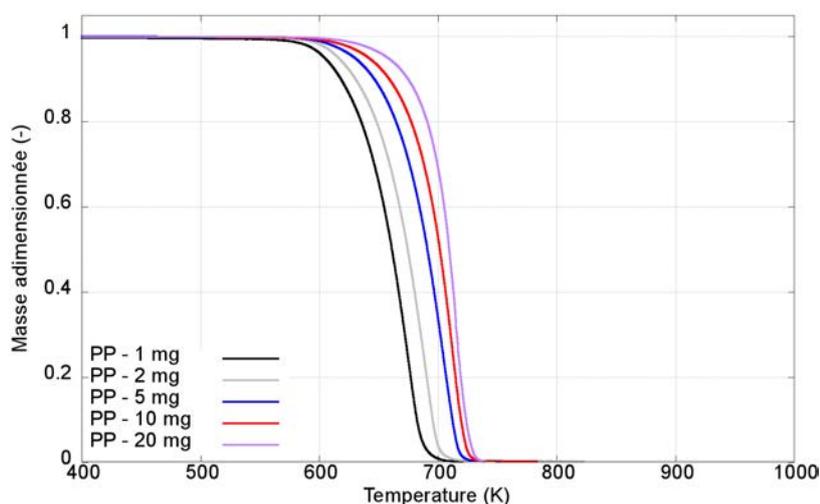


FIGURE 2.9 – Influence de la masse initiale sur polypropylène - vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} - profil complet

Ces courbes présentent un profil assez proche en termes de forme mais un décalage notable est visible vers les basses températures au fur et à mesure que la masse initiale de l'échantillon diminue. Toutefois, les profils sont tous différents à l'initiation et à la fin de la réaction avec, par exemple, une fin de réaction dont la raideur augmente avec la masse initiale. En première approche, il semble que les courbes deviennent homogènes en forme (initiation, parallélisme pendant la perte de masse majoritaire et fin) en-deçà d'une masse initiale de 5 mg. Pour un taux d'avancement donné, l'écart est de l'ordre de 50 K entre les courbes avec une masse initiale de 1 mg et 20 mg, l'écart étant de l'ordre d'une dizaine de

K entre deux courbes consécutives. Dans le même ordre d'idée, pour une température de décomposition donnée, par exemple 680 K, le taux d'avancement varie de 0,1 pour une masse initiale de 1 mg, contre 0,9 pour une masse initiale de 20 mg.

Les graphiques 2.10 et 2.11 mettent en évidence la masse décomposée de polypropylène en fonction de la température. L'idée sous-jacente pour le choix d'une telle représentation est que les différences entre les thermogrammes du graphique 2.9 pourraient s'expliquer par l'opération de normalisation effectuée sur la masse. Étant entendu que cette normalisation est effectuée à la fois pour des raisons graphiques et à la fois par compatibilité avec les modèles cinétiques utilisés jusqu'alors. Une autre manière de se représenter la différence entre ces deux formulations consiste à considérer l'approche normalisée comme une représentation susceptible de mettre en évidence un comportement *volumique* de la décomposition, lorsque la représentation en masse consommée permettrait de mettre en évidence un comportement *surfactive*, c'est-à-dire couches après couches de matériau.

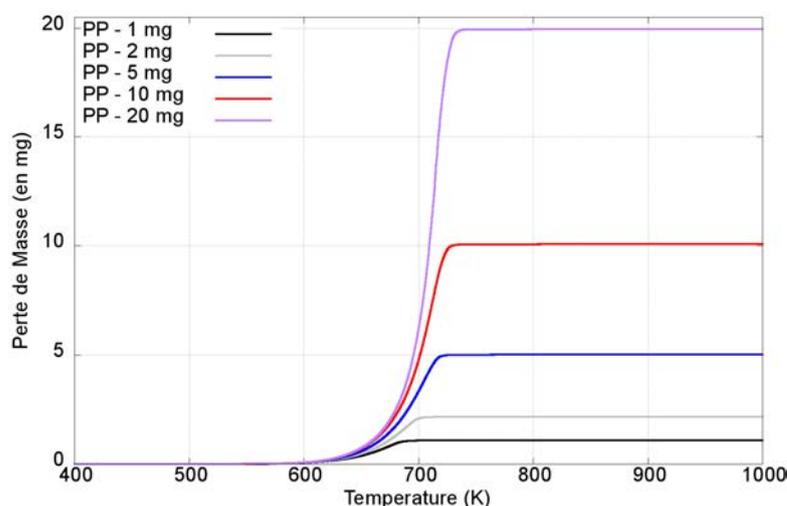


FIGURE 2.10 – Influence de la masse initiale sur polypropylène - masse consommée - vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} - profil complet

Les graphiques 2.10 et 2.11 montrent que les différents échantillons ne peuvent être décrits par une représentation de régression surfacique, avec une divergence des courbes très rapidement après le début de la décomposition, dès 0,1 mg. En-dessous de cette valeur, la divergence est probable mais ne peut être assurée du fait de la difficulté à interpréter des courbes pour des masses si faibles. Les différences de comportement deviennent par la suite très significatives dès 0,25 mg et la divergence est très marquée dès 0,5 mg. Ces graphiques sont donc riches d'enseignement dans la mesure où ils illustrent la complexité à définir des conditions aux limites thermiques pour expliquer la décomposition d'un échantillon à l'ATG.

Ces résultats mettent donc en avant le besoin d'aller plus loin dans l'exploration de l'effet de la masse initiale, en particulier pour les masses très faibles, en vue de rechercher une convergence à partir d'un certain seuil. Ce travail est traité au sein de la section 3.1.2.

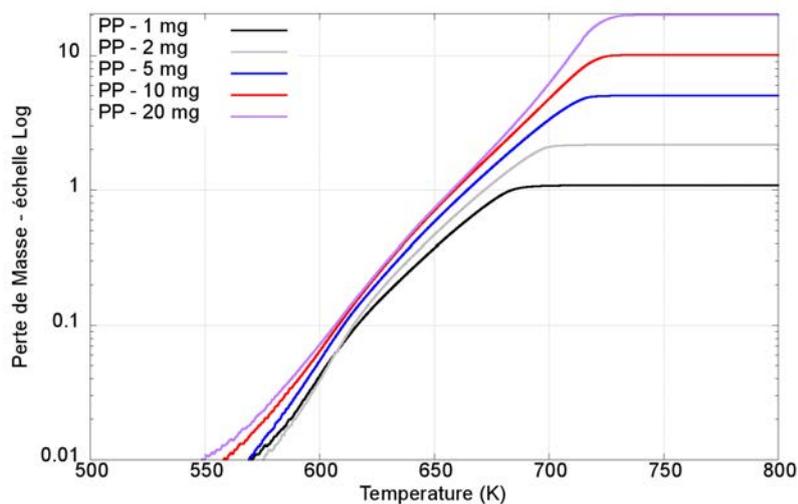


FIGURE 2.11 – Influence de la masse initiale sur polypropylène - masse consommée - vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} - échelle log en ordonnées

Les graphiques 2.12 mettent en évidence des résultats et interprétations similaires pour l'oxalate de calcium.

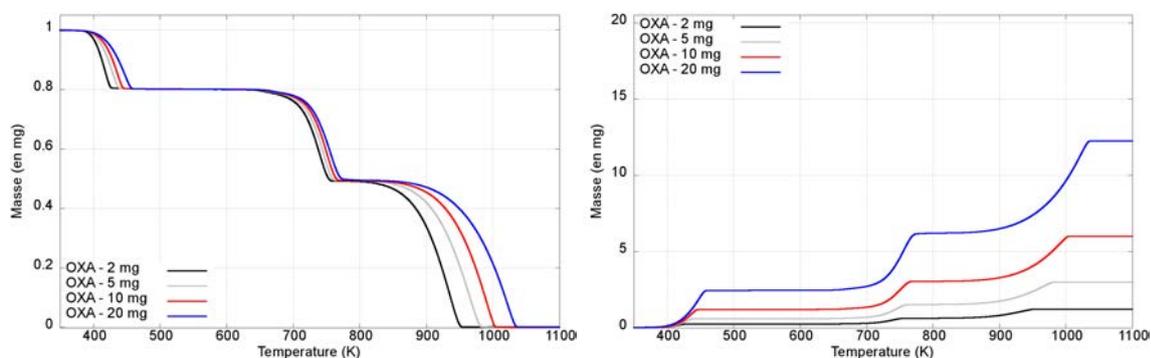


FIGURE 2.12 – Influence de la masse initiale sur l'oxalate de calcium monohydrate - vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} a) Masse normalisée b) Masse consommée

Les figures 2.13 et 2.14 montrent l'influence de la taille du creuset sur les thermogrammes. L'intérêt de ces deux tailles de creuset est que le plus grand a une surface de disque intérieur deux fois supérieure à celle du creuset le plus petit. En effet, les creusets de $70 \mu\text{L}$ et de $150 \mu\text{L}$ ont un diamètre intérieur de, respectivement, 5 et 7 mm, et donc l'aire du disque exposé de polypropylène dans un creuset de $70 \mu\text{L}$ représente 51% de celle du polypropylène dans un creuset $150 \mu\text{L}$. Ainsi, multiplier par deux la masse initiale et cette surface de disque intérieur revient à faire des essais à épaisseur égale.

Le graphique 2.13 fait figurer les pertes de masse adimensionnées pour des masses

initiales de 10 et 22 mg et le graphique 2.14 pour des masses initiales de 1 et 2 mg. L'objectif de ces essais est de mettre en avant l'importance de l'épaisseur de matière réactive et de déterminer l'influence d'une conservation de cette épaisseur sur les thermogrammes.

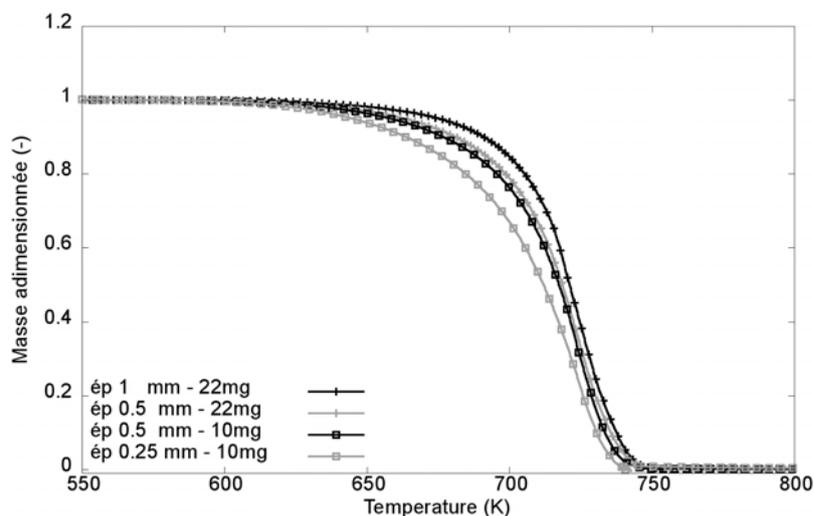


FIGURE 2.13 – Influence du creuset sur polypropylène - masses initiales de 10 et 22 mg -vitesse de chauffage de 10 K min^{-1}

Ce premier graphique concernant l'influence de la taille du creuset montre que la réactivité n'est absolument pas comparable à masses égales, alors qu'elle est très proche pour les essais 22 mg - $150 \mu\text{L}$ et 10 mg - $70 \mu\text{L}$. Lorsque des masses dix fois plus faibles sont soumises à l'essai (voir graphique 2.14), les thermogrammes 2 mg - $150 \mu\text{L}$ et 1 mg - $70 \mu\text{L}$ sont pratiquement superposés.

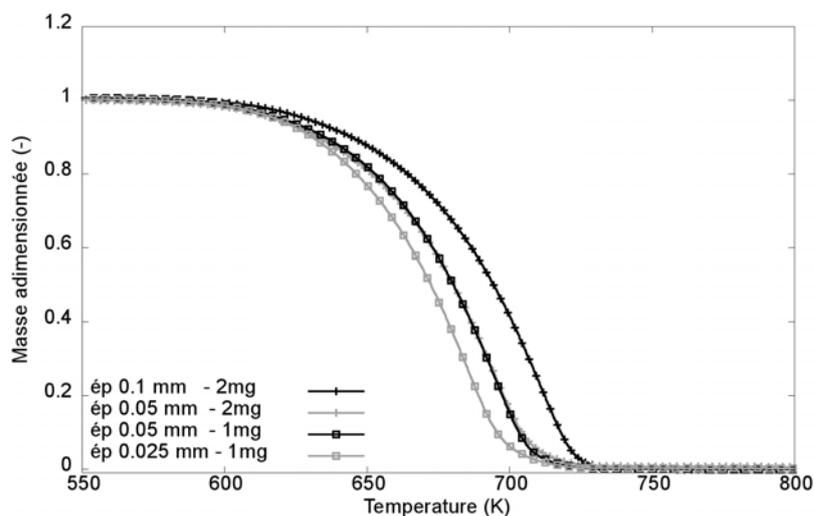


FIGURE 2.14 – Influence de la masse initiale sur polypropylène - masses initiales de 1 et 2 mg - vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} - profil complet

Configuration	épaisseur	$S_{laterale}/S_{totale}$
1 mg - 70 μ L	0,05 mm	1.9%
2 mg - 150 μ L	0,05 mm	1.4%
10 mg - 70 μ L	0,5 mm	16.7%
22 mg - 150 μ L	0,5 mm	12.5%

TABLE 2.6 – Ratio entre surface latérale et surface totale pour les échantillons représentatifs de l'influence du creuset sur les thermogrammes

Concernant les différences observées sur les essais avec une masse importante, deux raisons semblent expliquer le phénomène. La première est simplement que cette différence tient à l'imperfection de la donnée expérimentale, dans la mesure où la masse haute n'est pas exactement le double de la masse basse utilisée. Toutefois cette hypothèse ne semble pas suffisante étant donné que la même imperfection expérimentale est rencontrée pour les faibles masses. En effet, à titre d'illustration, la masse exacte de l'échantillon dit 2 mg - 150 μ L est de 1,85 mg, tandis que la masse exacte de l'échantillon dit 1 mg - 70 μ L est de 0,85 mg.

La seconde explication possible tient à la validité de l'approximation de la matière réactive à une plaque semi-infinie d'épaisseur e . En effet, c'est seulement en négligeant les effets de bords du cylindre réactif que les raisonnements sur, dans un premier temps, la taille du creuset, et, par suite, la masse de l'échantillon, ont un sens. Or, cette hypothèse n'est pas valide dans toutes les configurations expérimentales mentionnées ci-dessus. Le tableau 2.6 illustre ce propos en faisant figurer, pour chaque cas, le ratio entre la surface latérale du cylindre réactif et sa surface totale. Ce rapport s'écrit de la manière suivante, en notant R le rayon du cylindre et e son épaisseur.

$$\frac{S_{laterale}}{S_{totale}} = \frac{1}{1 + R/e} \quad (2.27)$$

Ainsi, le tableau 2.6 permet de constater que l'hypothèse d'effets de bords négligeables n'est pas valable pour les masses d'échantillon importantes, avec des ratios supérieurs à 10%. À l'inverse, pour des masses faibles, ce ratio chute en-dessous de 2%. Par extension du raisonnement ci-dessus, il apparaît que l'hypothèse d'une épaisseur de matériau soumis à l'essai ATG inférieure à $1/10^e$ du rayon intérieur du creuset assure un ratio inférieur à 10% et $1/20^e$ inférieur à 5%. Pour le creuset le plus utilisé, celui de 70 μ L, et toujours sur le cas particulier du polypropylène, cela représente des épaisseurs maximales de, respectivement, 250 μ m et 125 μ m, soit des masses de 5 mg et 2,5 mg.

En synthèse, sur ces essais à partir de tailles de creusets différentes, il est visible que l'épaisseur de matériau est la grandeur spatiale d'intérêt dans le problème considéré et justifie le recours à des modélisations 1D au chapitre suivant.

En ce qui concerne l'influence de la masse initiale sur les thermogrammes obtenus, les résultats présentés ci-avant sont compatibles avec l'hypothèse selon laquelle la décomposition thermique à l'ATG serait pilotée non-seulement par la cinétique chimique, mais également par les transferts thermiques au sein du matériau (voir développements de la section 2.2.3). Dans ce cas les différences observées seraient imputables à des gradients thermiques au sein du solide, induisant une réactivité moyenne plus faible au fur et à mesure que la masse initiale du composé augmente. Les développements ultérieurs s'attachent donc à évaluer également l'hypothèse d'un problème de formulation dans les modèles proposés, tant du point de vue de l'adimensionnement de la masse que de celui

de fonctions cinétiques inappropriées. Enfin, à ce stade, une dernière hypothèse envisageable pour expliquer ces différences serait celle d'une trop grande réactivité du matériau, dans le sens endothermique, lorsque la masse augmente. Cette réactivité moyenne aurait alors une influence sur la température imposée par le four de l'ATG, retardant la montée en température de l'échantillon et conduisant donc à un retard par rapport à sa décomposition thermique *théorique* (LYON et al., 2012).

En ce qui concerne l'influence de la taille du creuset, les résultats obtenus permettent de renforcer la représentation du problème étudié selon une formulation 1D avec des conditions aux limites de type Dirichlet. De plus, une nouvelle limite supérieure de taille d'échantillon ressort des développements et résultats présentés, de l'ordre de 2,5 mg pour du polypropylène, et 10 mg pour l'oxalate de calcium.

2.3.3 Effets de la vitesse de chauffage et de la vitesse de balayage

Dans cette section sont traités les effets liés aux réglages de l'appareil de mesure. En particulier, les deux paramètres dont l'effet a été exploré sont la vitesse de chauffage imposée par l'ATG et le débit de gaz vecteur. Celui-ci étant toujours du diazote.

L'influence de la vitesse de chauffage de l'ATG sur le polypropylène est présentée sur la figure 2.15, pour des vitesses de chauffage allant de 1,2 à 60 K min⁻¹, c'est-à-dire de 0,05 à 1 K s⁻¹.

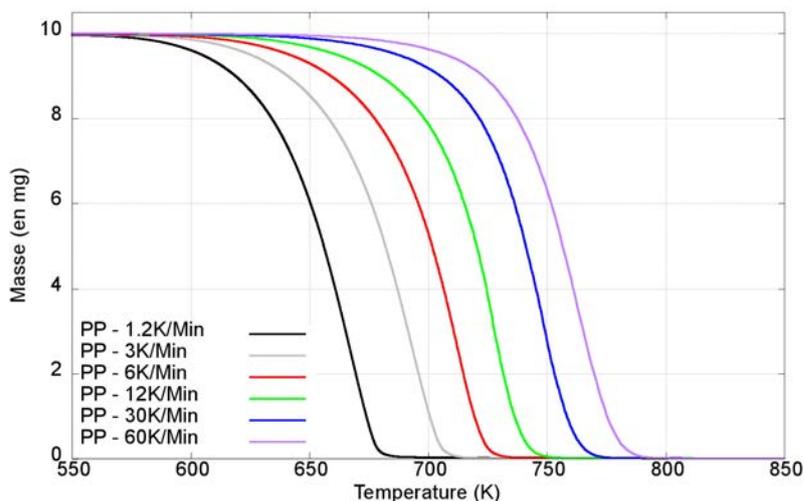


FIGURE 2.15 – Influence de la vitesse de chauffage pour du polypropylène - 10 mg, plage complète de température

Comme prévu, les courbes montrent un décalage important, et régulier, vers les hautes températures au fur et à mesure de l'élévation de la vitesse de chauffage. Une partie de cet effet est naturellement issue de l'expression de la loi cinétique, par le changement de variable $T = \beta t + T_i$. Toutefois, ce changement de variable est intégré dans le graphique 2.16, qui met en avant la vitesse de perte de masse (en mg s⁻¹) divisée par la vitesse de chauffage, β . Cela met en évidence que le changement de variable a, logiquement, une influence sur le maximum de la dérivée de la perte de masse, mais un effet de décalage vers les hautes températures est toujours nettement visible. De plus, au-delà d'une vitesse

de chauffage d'environ $0,5 \text{ K s}^{-1}$, une modification de profil de vitesse de perte de masse est observable, avec un aplatissement des profils représentés.

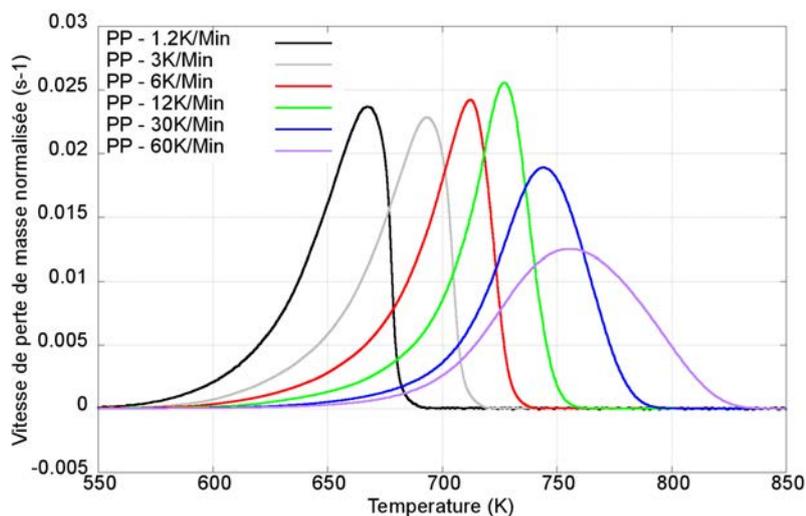


FIGURE 2.16 – Influence de la vitesse de chauffage pour du polypropylène
- 10 mg - vitesse de perte de masse

En reprenant, par exemple, l'expression de la loi cinétique intégrée pour un modèle de type $(A, E, 1)$ présentée à la section 1.1.2, il apparaît que le terme $\beta \ln m/m_0$ n'est supposé dépendre que de la température. Ce terme fait l'objet d'une représentation graphique (graphe 2.17). Cette représentation présente des artefacts, sur les extrémités droites des courbes, purement liés à la précision de mesure de la masse avec l'ATG et, comme vu précédemment, à la présence de masses résiduelles non-nulles après chaque essai. Il en ressort trois régimes bien distincts :

- le premier, jusqu'à environ 650 K, pendant lequel le terme $\beta \ln m/m_0$ ne semble dépendre que de la température. Cela alors même que le graphique 2.16 montre bien que les réactions de décomposition ont débuté pour chacun des essais considérés ;
- le deuxième, entre 650 K et 680 K pour les 6 essais, puis 730 K lorsqu'on omet l'essai à $0,05 \text{ K s}^{-1}$ (et ainsi de suite), pendant lequel une réelle divergence entre les termes $\beta \ln m/m_0$ est observée. Cette divergence se traduit toujours par un décalage vers les hautes températures lorsque les vitesses de chauffage augmentent ;
- enfin, le troisième, au-delà de 680 K, correspond à l'imperfection de la donnée expérimentale, laquelle empêche le terme en logarithme de diverger vers des valeurs très basses (à partir de 680 K pour le premier essai, 730 K pour le deuxième, ...).

En synthèse, les résultats concernant l'influence de la vitesse de chauffage sur les thermogrammes montrent les mêmes tendances que celles mises en avant dans la littérature (RIERA, 2013, VYAZOVKIN et al., 2014 et BURNHAM et BRAUN, 1999). Toutefois tout semble indiquer que les causes sont imputables à des phénomènes au-delà du champ de la cinétique de réaction, comme cela est suggéré dans LYON et al., 2012. Ces résultats, associés à ceux sur la dilution en phase solide et aux développements théoriques de la section 2.2.3, ont initié la réflexion portée au chapitre 3 sur l'inertie thermique des matériaux soumis à

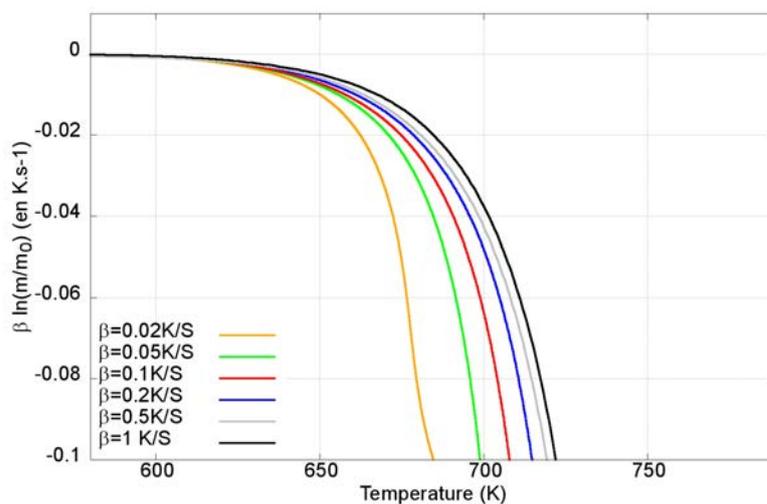


FIGURE 2.17 – Tracé de $\beta \ln m/m_0$ en fonction de β - masse initiale de 10 mg

l'essai.

Enfin, concernant l'effet du débit de gaz vecteur sur les expérimentations, la figure 2.18 met en avant les résultats obtenus pour des débits allant de 20 à 120 mL min⁻¹, les autres paramètres étant fixés à leur valeur de référence. Pour une valeur de température donnée, l'écart maximal est de l'ordre de 20% pour les valeurs extrêmes de débit ; pour un avancement de réaction donné, l'écart de température maximal est de l'ordre de 20 K.

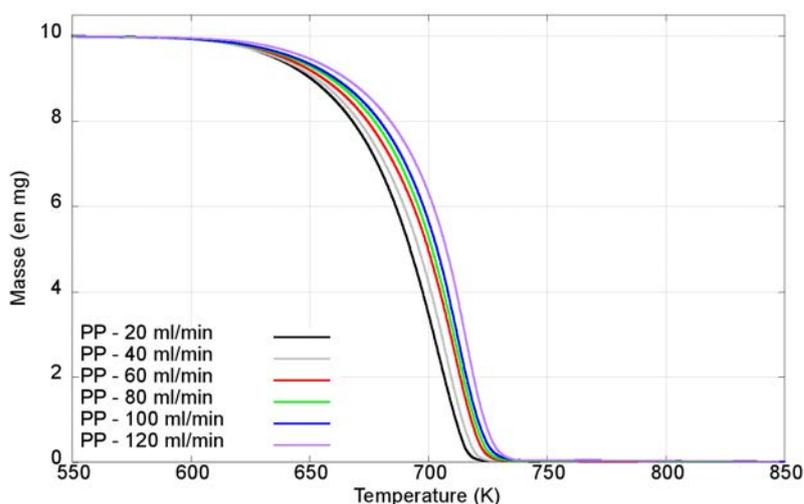


FIGURE 2.18 – influence du débit de gaz vecteur sur du polypropylène - 10 mg - profil complet

Concernant l'oxalate de calcium, la figure 2.19 montre les résultats obtenus pour des

débits allant de 20 à 100 mL min⁻¹, les autres paramètres étant fixés à leur valeur de référence. Dans ce cas, l'influence du débit est nettement moins importante. Elle est de l'ordre de 5% à température constante, et de 5 K à avancement donné.

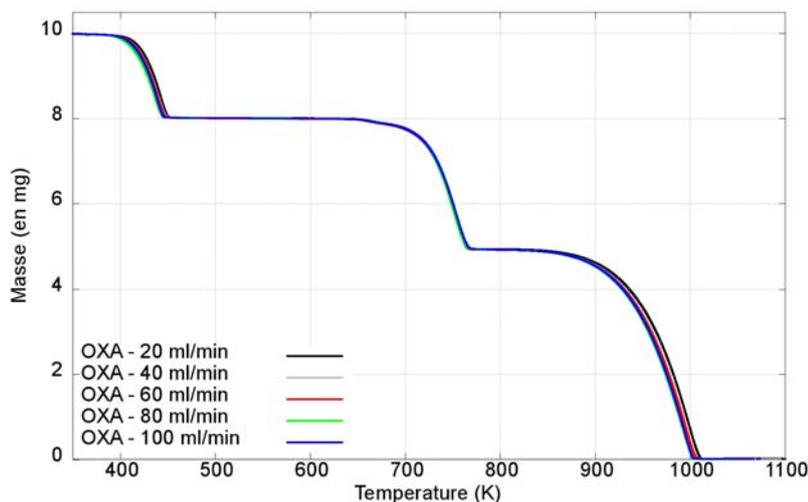


FIGURE 2.19 – influence du débit de gaz vecteur sur de l'oxalate de calcium monohydrate

Pour ce qui concerne l'influence du débit de gaz vecteur, le calibrage de l'appareil d'analyse thermogravimétrique est supposé tenir compte des modifications de l'environnement convectif autour de l'échantillon. Son influence est donc probablement liée aux modifications d'équilibre des réactions chimiques au sein du solide par déplacement d'équilibre (par exemple lorsqu'une espèce produite est transportée loin de la zone réactive). GALWEY et BROWN, 1999 indiquent que, lorsque la décomposition peut être pilotée par la dévolatilisation d'un gaz, la pression de vapeur saturante en surface est le moteur de la réaction et, dans ce cas, le débit de gaz vecteur devient un paramètre clé du problème.

Ainsi, même si cet effet est modéré, il est constaté que l'influence du débit de gaz vecteur, donc des conditions aérauliques autour d'un solide en décomposition, peut jouer un rôle non-négligeable dans certaines configurations. Toutefois, ce facteur étant à la fois propre à la phase gazeuse autour de l'échantillon soumis à l'essai, et se traduisant par un déplacement d'équilibre thermodynamique, les investigations ne seront pas poussées plus avant sur ce paramètre.

En conclusion, il a été constaté dans ce chapitre que les conditions expérimentales dans lesquelles étaient réalisées les expériences à l'analyse thermogravimétrique méritaient d'être questionnées. En effet, il a été vu que les incertitudes à faibles masses rendaient l'exploitation des paramètres cinétiques plus difficile. Par la suite, les critères de dimension et de masse des échantillons, issus des *bonnes pratiques* à l'ATG se sont avérés

ne reposer sur aucune base théorique consolidée. Enfin, les conditions expérimentales classiques, lorsque soumises à des variations raisonnables autour d'un point de fonctionnement usuel, ont en fait une influence notable sur la forme des thermogrammes obtenus et, par suite, sur les paramètres susceptibles d'en être extrait. Le chapitre suivant traite donc de la recherche d'explications physiques aux effets constatés. Il débute par l'introduction d'outils permettant une exploitation plus quantitative des résultats d'essai obtenus, pour aller plus loin que les analyses semi-quantitatives, voire qualitatives, effectuées dans le présent chapitre.

Chapitre 3

Analyse des données issues de l'analyseur thermogravimétrique

3.1 Résultats expérimentaux

3.1.1 Normes et fonctions "coût" utilisées

Les travaux menés nécessitent de comparer les résultats expérimentaux entre eux, de même que certains calculs numériques avec des résultats d'essai. Il convient donc de se doter d'outils pour mener une telle comparaison. De nombreux auteurs utilisent à ce jour les méthodes d'analyse fonctionnelle proposées par PEACOCK et AL., 1999 (GUILLAUME, 2006, AUDOUIN et AL., 2011, BATIOU, 2014). Il s'agit de déclinaisons de la norme L_2 sur des fonctions discrétisées sous la forme de n-vecteurs, avec $n \in \mathbb{N}$ pouvant être très variable d'une application à l'autre.

En considérant $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ et $\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ deux vecteurs à valeurs dans \mathbb{R}^n .

$$\|\mathbf{x}\|_{L_2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (3.1)$$

et donc la distance de \mathbf{x} à \mathbf{y} s'écrit :

$$\|\mathbf{x} - \mathbf{y}\|_{L_2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2} \quad (3.2)$$

Ces mêmes auteurs utilisent également des notions dérivées, telles que la comparaison de deux courbes par extension du concept de cosinus, par l'introduction du produit scalaire d'Hellinger et l'utilisation de normes *hybrides*. Par exemple, en rappelant l'expression du cosinus valable dans un espace euclidien :

$$\cos(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle}{\|\mathbf{x}\|_{L_2} \cdot \|\mathbf{y}\|_{L_2}} \quad (3.3)$$

soit, concrètement :

$$\cos(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n y_i^2}} \quad (3.4)$$

L'utilisation du cosinus est supposée rendre compte de la colinéarité entre les vecteurs \mathbf{x} et \mathbf{y} . Toutefois, sous sa forme discrétisée, elle apporte peu par rapport à l'utilisation de la distance entre les deux vecteurs précités.

Enfin, la norme de Hellinger, notée H (NIKULIN, 1994), est rencontrée dans quelques applications :

$$H(\mathbf{x}) = \sqrt{\frac{1}{2} \int_{T_1}^{T_2} x'^2(T) dT} = \frac{1}{\sqrt{2}} \|\mathbf{x}'\|_{L_2} \quad (3.5)$$

Ou, sous sa forme discrète :

$$H(\mathbf{x}) = \sqrt{\frac{1}{2} \sum_{i=2}^n \frac{(x_i - x_{i-1})^2}{t_i - t_{i-1}}} \quad (3.6)$$

Ces normes s'avèrent délicates à utiliser en l'état, dans les applications classiques liées à l'incendie et sans précautions particulières, du fait d'un déphasage couramment rencontré entre les courbes étudiées. De plus, dans les formulations discrètes, les expressions précédentes manquent de rigueur et sont, par exemple, fortement dépendantes de l'échantillonnage des données expérimentales.

Toutefois, dans le présent contexte, la problématique du déphasage n'est pas prépondérante, et la norme L_2 utilisée prend l'expression suivante :

$$\|\mathbf{x}\|_{L_2}^2 = \frac{1}{(T_2 - T_1)^2} \cdot \int_{T_1}^{T_2} x(T)^2 dT \quad (3.7)$$

Sous sa forme discrète, la question de la fréquence d'échantillonnage est aisément résolue en réécrivant de la manière suivante :

$$\|\mathbf{x}\|_{L_2} = \frac{1}{f(T_2 - T_1)} \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (3.8)$$

Par la suite, le choix s'est porté sur la norme H_1 , laquelle présente des caractéristiques intéressantes dans la mesure où elle associe les qualités de la norme L_2 et de H . En effet, dans le cas d'une comparaison entre deux thermogrammes, elle permet de donner un poids équivalent aux écarts de masse et de vitesse de perte de masse à chaque instant. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$\|\mathbf{x}\|_{H_1} = \sqrt{a_1 \|\mathbf{x}\|_{L_2}^2 + a_2 \|\mathbf{x}'\|_{L_2}^2} \quad (3.9)$$

Avec $a_1 + a_2 = 1$.

Il est également introduit, pour la suite des travaux, $\theta = T/T_0$. Par soucis de cohérence avec les travaux du chapitre 4, la valeur de T_0 est fixée à 600 K ; ce choix sera justifié par la suite. Dans le même ordre d'idée, la comparaison entre deux jeux de courbes se fera systématiquement sur des données normalisées en masse.

$$\forall m \in \mathcal{C}^1([1/2, 2], \mathbb{R}), \|m\|_{H_1} = \sqrt{a_1 \|\mathbf{m}\|_{L_2}^2 + a_2 \|\mathbf{m}'\|_{L_2}^2} \quad (3.10)$$

Afin de déterminer les valeurs de a_1 et a_2 adéquates, les valeurs des deux termes de la norme H_1 sont évaluées sur les deux comparaisons de thermogramme visibles sur les illustrations 3.1 et issues du plan d'expérience de la section 2.3.1. Ces valeurs sont portées

dans le tableau 3.1.

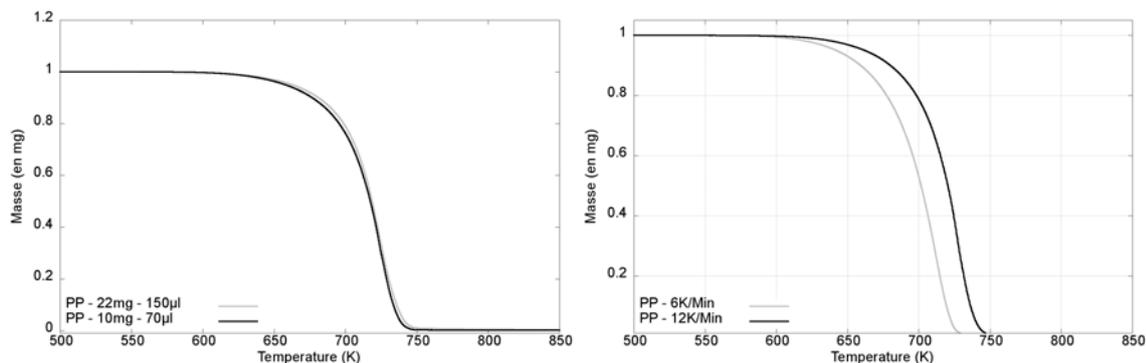


FIGURE 3.1 – Jeux de données utilisés pour caler les termes a_1 et a_2 ; à gauche, Série 1; à droite, Série 2

Norme	Série 1	Série 2
$\ \cdot\ _{H_1}$ pour $a_1 = 1$ et $a_2 = 0$	$5,6 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-3}$
$\ \cdot\ _{H_1}$ pour $a_1 = 0$ et $a_2 = 1$	$1,61 \times 10^{-2}$	$1,57 \times 10^{-1}$
Rapport des deux	1/27.5	1/28

TABLE 3.1 – Valeurs prises pour les différentes normes L_2 ($a_1 = 1$ et $a_2 = 0$) et H ($a_1 = 0$ et $a_2 = 1$) sur les thermogrammes de la figure 3.1

Au regard de l'exemple présenté au tableau 3.1 et sur la base de calculs sur plusieurs autres jeux de paramètres, les valeurs de $a_1 = 0.97$ et $a_2 = 0.03$ sont retenues pour les travaux présentés ci-après. Le ratio a_1/a_2 est grand du fait du poids très important pris par la norme de la dérivée suite au changement de variable effectué. Toutefois un tel ratio est nécessaire pour équilibrer l'influence des deux termes de la norme H_1 choisie. Et donc :

$$\forall m \in \mathcal{C}^1([1/2, 2], \mathbb{R}), \|\theta \rightarrow m/m_0(\theta)\|_{H_1} = \sqrt{0.97\|\mathbf{m}/m_0\|_{L_2}^2 + 0.03\|\mathbf{m}'/m_0\|_{L_2}^2} \quad (3.11)$$

Enfin, dans la suite de ce manuscrit, la notion de convergence d'une suite de fonctions sera abordée, convergence entendue au sens de la norme H_1 . Pour démontrer la convergence de ladite suite, notée $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$, il est souvent confortable d'introduire la suite $(v_n)_{n \in \mathbb{N}}$ telle que :

$$\forall n \in \mathbb{N}^*, v_n = u_n - u_{n-1} \quad (3.12)$$

Dans ce cas, la convergence de $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ est équivalente à celle de la série entière $\sum_i v_i$, puisque :

$$\sum_{i=1}^n v_i = u_n - u_0 \quad (3.13)$$

Il s'agira donc, par la suite, de prouver que le terme de la série des v_i est borné par le terme d'une série absolument convergente pour en déduire la convergence de la suite des u_n . Cette notion est utilisée dans la section suivante, dans le but d'estimer une éventuelle

convergence des résultats d'essais en réduisant progressivement la masse des échantillons soumis à l'essai.

3.1.2 Convergence en masse

Suite au plan d'expérience présenté à la section 1.2.3, il a été décidé de pousser plus avant la recherche d'une éventuelle convergence en masse des thermogrammes, en diminuant la masse initiale des échantillons. Suspectant également une forte influence de la nature du creuset sur cette convergence, ces essais ont été réalisés avec le creuset classique en alumine et avec des creusets en aluminium.

Pour les essais avec des creusets en alumine, les masses testées, au nombre de 8, vont de 0,06 mg à 0,75 mg.

Pour les essais avec des creusets en aluminium, les masses testées, également au nombre de 8, s'étalent de 0,07 mg à 0,73 mg.

Avec de telles masses, il est très difficile de fixer une valeur *cible* car la différence entre deux essais proches se joue à quelques grains de matière près, expliquant l'absence de relation analytique simple entre les masses initiales. De plus, dans les deux configurations (alumine et aluminium), les limites de conception de l'ATG à disposition ont été atteintes pour les essais à très faibles masses, c'est-à-dire quand celles-ci étaient inférieures à 0,1 mg. Ces essais, non-exploitable, ne seront pas présentés par la suite. À titre d'information, ceux-ci montraient une dérive en fonction de la température, qu'il n'a pas été possible de corriger. Cependant, la forme générale de la courbe indiquait que les phénomènes de décomposition étaient bien capturés.

Le graphique 3.2 met en avant les thermogrammes les plus représentatifs des essais concernant les creusets en alumine. Le graphique 3.3 concerne les essais avec des creusets en aluminium.

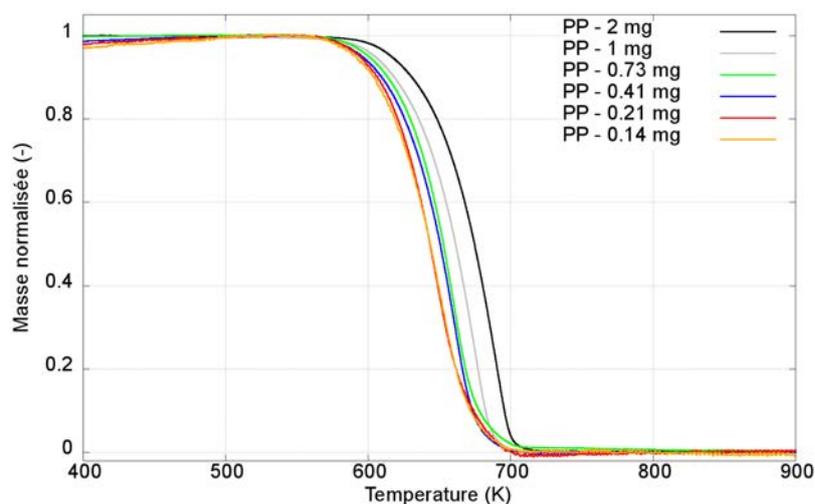


FIGURE 3.2 – Essais de convergence en masse avec creusets en alumine

Pour l'alumine, six essais sont représentés avec, comme précédemment, un décalage vers les basses températures au fur et à mesure que la masse initiale de l'échantillon diminue. L'écart entre les essais avec des masses initiales de 1 mg et 2 mg est le plus important. Pour les autres comparaisons courbes à courbes, aucune convergence nette vers une courbe limite ne se dégage, à l'exception des deux essais à faible masse pour lesquels elles sont pratiquement superposées. Toutefois, tous les essais réalisés ne sont pas présentés ici. Par exemple, un autre essai avec une masse initiale de 0,20 mg présente un écart notable avec les deux essais à 0,14 mg et 0,21 mg présentés ici. C'est pourquoi il est nécessaire de pousser plus loin la réflexion sur la convergence en masse, comme cela sera vu par la suite.

Pour l'aluminium, seulement quatre essais représentatifs figurent, car les masses initiales des douze essais réalisés étaient centrées autour de ces valeurs. Sur ces quatre thermogrammes, aucune convergence ne ressort de l'examen des courbes, quand bien même la meilleure conductivité du creuset aurait laissé supposer *a priori* une convergence plus facile à obtenir qu'avec de l'alumine.

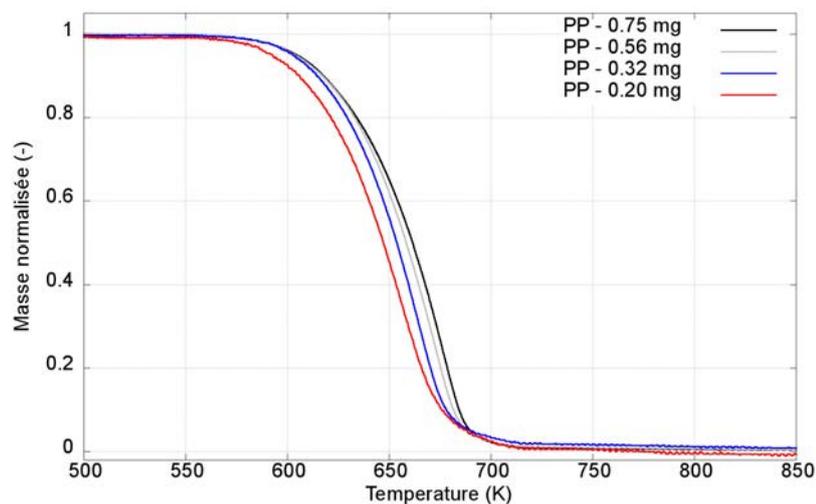


FIGURE 3.3 – Essais de convergence en masse avec creusets en aluminium

En vue d'analyser plus finement les courbes présentées précédemment, neuf thermogrammes issus d'essais avec alumine sont considérés comme les premiers termes d'une suite. Celle-ci se veut relativement proche d'une suite géométrique de raison 2. Cette suite intègre les 6 thermogrammes du graphique 3.2 auxquels s'ajoutent trois essais précédents avec des masses initiales de 5 mg, 10 mg et 20 mg. Cette suite est notée par la suite $v_n^{Al_2O_3}$. Pour les quatre thermogrammes issus d'essai avec aluminium, la suite créée, de seulement 4 termes, s'apparenterait à une suite arithmétique de raison proche de 0,20 mg. Cette suite est notée par la suite v_n^{Al} .

Comme précisé dans la section précédente, la convergence des suites u_n sera étudiée *via* la convergence de la série des $v_n = u_{n+1} - u_n$ et donc la comparaison entre les v_n et des termes de séries connues comme étant convergentes ou divergentes au sens des normes utilisées.

Les graphiques 3.4 et 3.5 font figurer les normes L_2 et H_1 des termes $v_n^{Al_2O_3}$ pour $n \in \llbracket 1; 8 \rrbracket$.

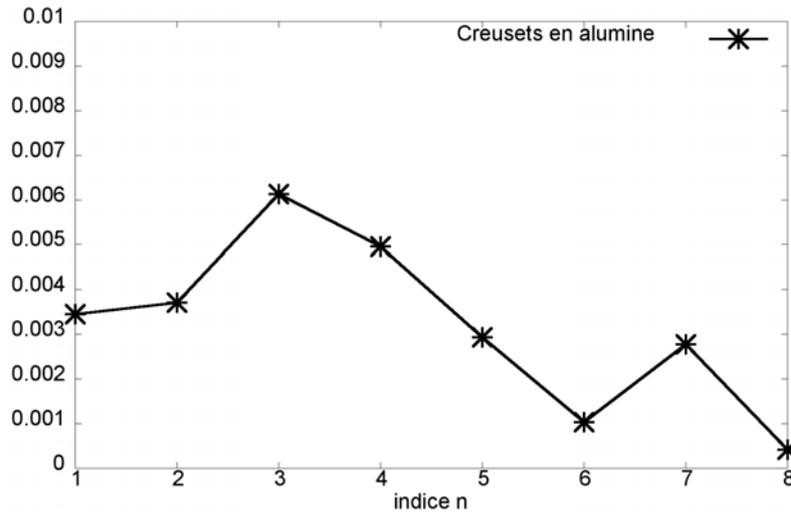


FIGURE 3.4 – Normes L_2 des termes $v_n^{Al_2O_3}$ pour $n \in \llbracket 1; 8 \rrbracket$

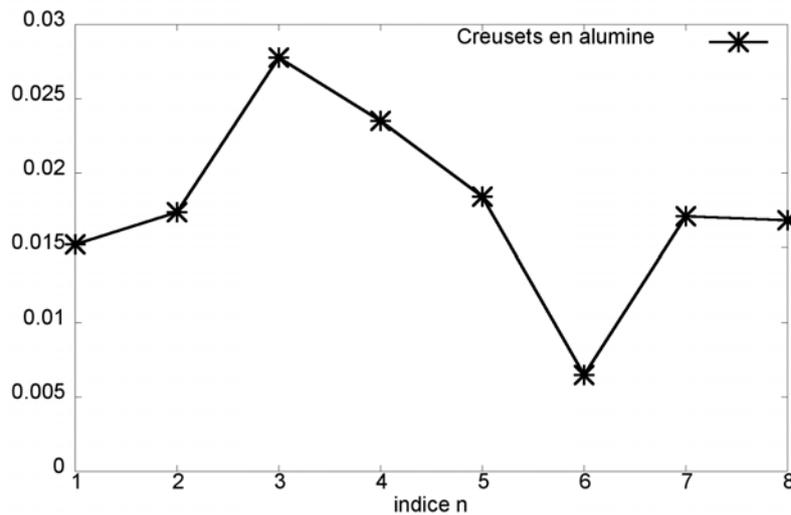
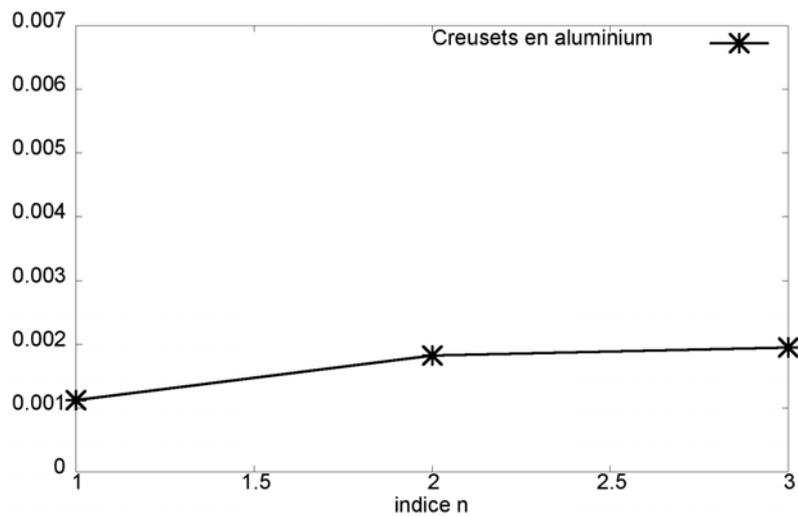
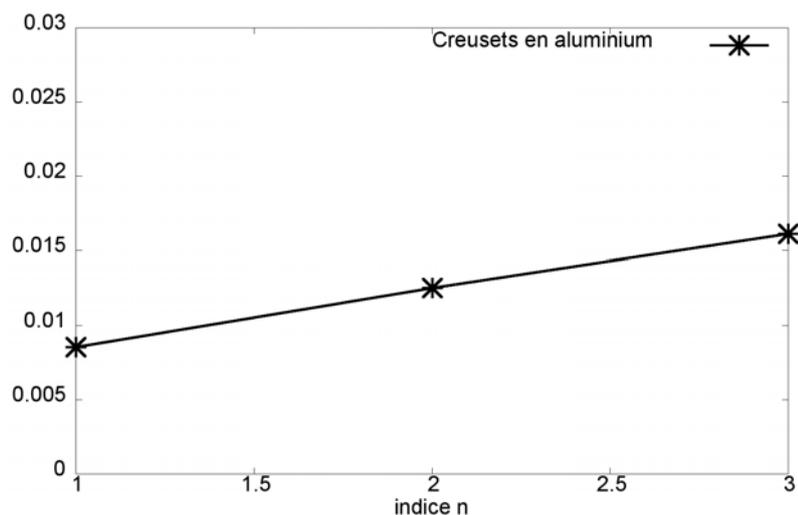


FIGURE 3.5 – Normes H_1 des termes $v_n^{Al_2O_3}$ pour $n \in \llbracket 1; 8 \rrbracket$

Ces graphiques montrent un comportement globalement complexe, avec une difficulté à faire la distinction entre des termes plus ou moins aléatoirement répartis et un schéma de décroissance avec quelques valeurs aberrantes.

Les graphiques 3.6 et 3.7 font figurer les normes L_2 et H_1 des termes $v_{Al,n}$ pour $n \in \llbracket 1; 3 \rrbracket$.

FIGURE 3.6 – Normes L_2 des termes v_n^{Al} pour $n \in [1; 3]$ FIGURE 3.7 – Normes H_1 des termes v_n^{Al} pour $n \in [1; 3]$

Pour ces graphiques, l'interprétation est plus aisée, dans le sens où une croissance est observée lorsque n croît. Comme intuité par la vue des courbes, un tel comportement est incompatible avec une convergence sur la plage de masses initiales avec lesquelles l'analyseur thermogravimétrique permet de travailler.

Le graphique 3.8 consiste en une représentation \ln/\ln du graphique 3.4, associé à une représentation $t \rightarrow Cte - 1.01 t$. Ce terme, strictement supérieur à 1, montre donc que le terme de la suite $v_n^{Al_2O_3}$ peut être majoré par le terme d'une série absolument convergente.

Le graphique 3.9 consiste en une représentation \ln/\ln du graphique 3.5, associé à une représentation $t \rightarrow Cte - t$. Il est visible que seule une droite avec une pente inférieure en valeur absolue peut envelopper l'ensemble des termes de la suite des v_n^{Al} et donc que la

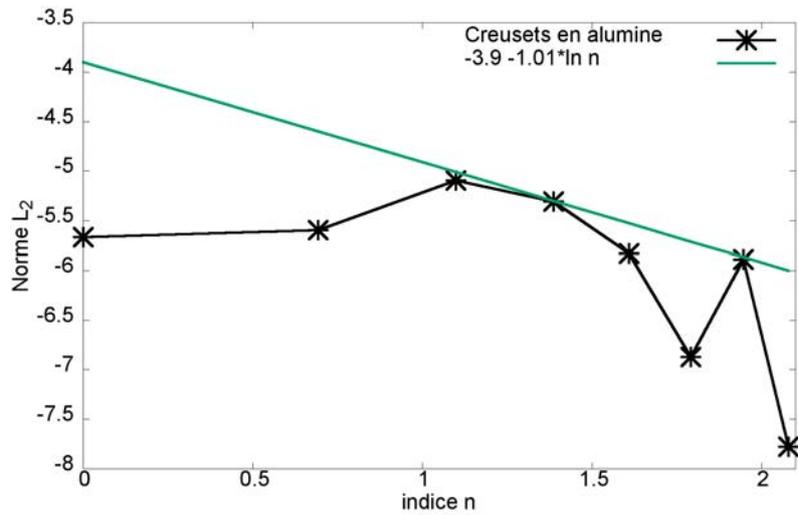


FIGURE 3.8 – Représentation \ln/\ln de la norme L_2 des termes $v_n^{Al_2O_3}$

série n'est pas convergente au sens de la norme H_1 sur la base des termes étudiés.

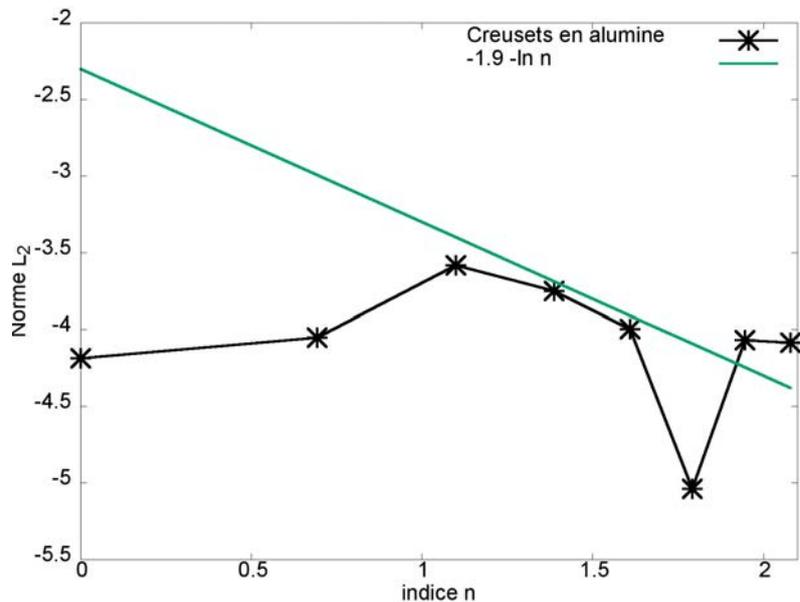


FIGURE 3.9 – Représentation \ln/\ln de la norme H_1 des termes $v_n^{Al_2O_3}$

En résumé, il a été constaté dans cette section que :

- avec des creusets en alumine, les calculs indiquent une convergence en masse, au sens de la norme L_2 , mais vers des masses très basses, c'est-à-dire inférieures à 0,15 mg. À de telles masses, on approche les limites de résolution des appareils, avec une très grande sensibilité constatée aux moindres perturbations extérieures de l'appareil;

- avec l'aluminium, aucune convergence n'a été observée et les calculs effectués laissent supposer que les conditions de convergence ne peuvent être réunies ou sont très éloignées des conditions expérimentales testées.

Devant l'impossibilité de travailler à la convergence, il devient nécessaire de mieux appréhender les explications physiques menant à de tels résultats, afin de mettre en place une méthodologie alternative permettant de limiter les effets de compensation et de rendre l'extraction de paramètres cinétiques moins dépendante des conditions expérimentales.

Pour mieux appuyer l'hypothèse selon laquelle l'inertie thermique nécessite d'être mieux appréhendée pour résoudre les questions posées précédemment, la section suivante illustre cette problématique sur des échantillons ayant subi des dilutions plus ou moins importantes avec des composés inertes.

3.1.3 Dilution de l'échantillon par un composé inerte

L'analyse dimensionnelle simple réalisée sur la loi d'Arrhénius et les équations produites autorisent la présence d'un terme de dilution, comme cela a été vu à la section 2.1.1. La littérature est toutefois très limitée sur ce registre, avec des références telle que celle de MONTEIRO, 2012, et ne semble pas mettre en évidence une influence pour des taux de dilution modérés (10 à 50% en masse).

De plus, les essais présentés dans la section précédente, sur la thématique de la convergence en masse, laissent supposer que, même aux masses de travail traditionnelles, l'inertie thermique de la matrice soumise à essai a une influence notable, voire importante, sur les résultats. Il est donc intéressant d'étudier l'évolution des thermogrammes lorsqu'une inertie thermique pure, non-réactive, est introduite dans le système.

Concrètement, ces essais par dilution ont consisté en l'ajout d'une masse donnée d'alumine en poudre au sein des creusets, tout en procédant par la suite à un mélange rigoureux pour éviter tout biais lié à l'inhomogénéité du système. Les autres paramètres expérimentaux ont été fixés à leur valeur nominale, c'est-à-dire une vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$ et un débit de gaz vecteur de 80 mL min^{-1} . L'alumine utilisée a fait l'objet d'un conditionnement préalable et a été soumise à des essais, seule, pour confirmer son absence totale de réactivité, sous azote, sur la plage de températures considérée. De plus, l'hypothèse d'une action catalytique de l'alumine sur les matières réactives est écartée du fait des résultats très proches entre les essais avec 0% 10% de dilution.

Les essais réalisés sont synthétisés dans le tableau 3.2.

Les résultats bruts concernant le polypropylène sont visibles sur la figure 3.10. Ce graphique met en évidence un comportement de plus en plus complexe au fur et à mesure que le taux de dilution augmente. Seules les première et dernière parties de la courbe, correspondant à l'initiation de la réaction de décomposition et à son achèvement par manque de matière réactive, suivent un ordre identifiable, avec un début de réaction plus précoce et une fin de réaction plus tardive lorsque le taux de dilution augmente.

Pour mieux appréhender la complexité des réactions en dehors des phases initiales et terminales, la figure 3.11 représente la vitesse de perte de masse pour les mêmes échantillons.

Matériau	Masse totale (en mg)	Pourcentage de masse réactive
Polypropylène	20	100
		90
		50
	10	100
		90
		80
		50
		30
		10
	5	100
		90
		50
Oxalate	10	100
		90
		80
		50
		30
		10

TABLE 3.2 – Essais réalisés pour étudier la dilution en phase solide - vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$, débit de gaz vecteur de 80 mL min^{-1}

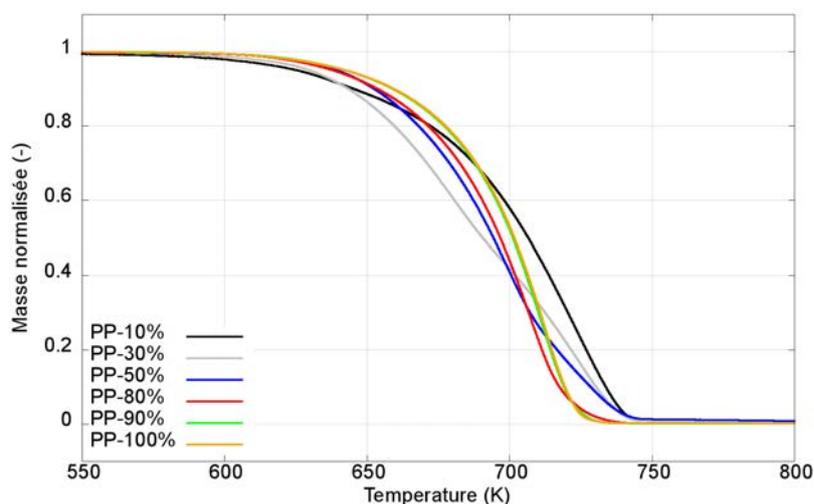


FIGURE 3.10 – Masse normalisée pour du polypropylène à différents niveaux de dilution, avec une masse totale de 10 mg

Cette représentation met en évidence un comportement très différent pour les essais avec un taux de dilution de 10, 30 et 50%, et l'apparition de ce qui semble être une seconde réaction de décomposition. Plus le taux de dilution est élevé et plus la séparation entre les deux réactions est visible sur la figure.

À ce stade, trois hypothèses peuvent être avancées pour expliquer un tel comportement :

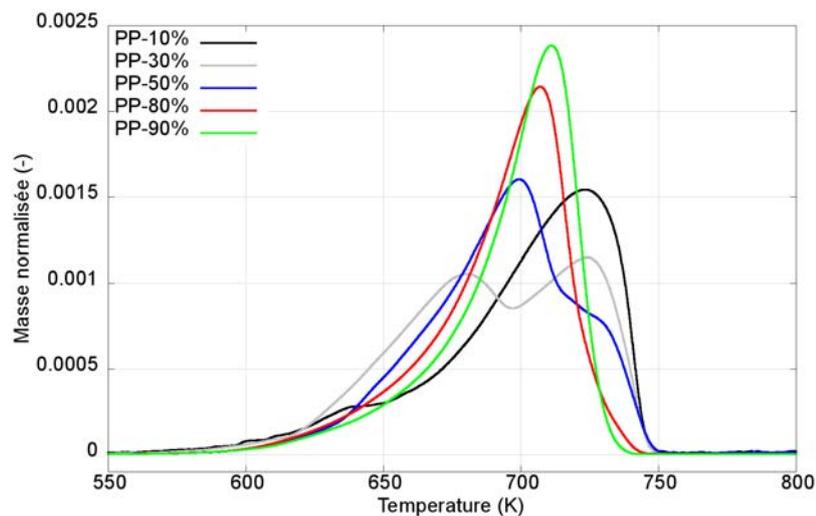


FIGURE 3.11 – Vitesse de perte de masse normalisée pour du polypropylène à différents niveaux de dilution, avec une masse totale de 10 mg

- la première est celle d'une décomposition thermique du polypropylène en deux réactions, celles-ci ayant été masquées jusqu'à maintenant du fait des conditions expérimentales utilisées. En effet, la méthode la plus employée pour décomposer les réactions est celle de l'abaissement de la vitesse de chauffage vers des faibles valeurs (de l'ordre de $0,01 \text{ K s}^{-1}$). Dans le cas où cette hypothèse serait vérifiée, une piste de recherche intéressante, et alternative, pour décomposer un mécanisme réactionnel pourrait être la dilution en phase solide, permettant de travailler avec des vitesses de chauffage usuelles; cela représenterait un gain de temps conceptuel, mais surtout un gain de temps notable sur les essais réalisés sur des plages de température étendues;
- la deuxième est celle d'un problème d'homogénéité du mélange soumis à l'essai; pour écarter cette hypothèse, des essais de reproductibilité ont été effectués; un exemple est porté sur la figure 3.12. Ces essais de reproductibilité ont montré que les courbes avaient une forme identique suite à deux mélanges successifs, permettant ainsi d'écarter cette hypothèse liée à l'inhomogénéité;
- la troisième est celle d'un phénomène lié aux transferts thermiques au sein du matériau, conduisant à plusieurs régimes de décomposition en fonction du gradient de température dans la matrice. En effet, dans cette configuration d'essai, l'interface libre du matériau ne régresse pas (ou à une vitesse nettement moindre), dépendant du taux de dilution et de la capacité de l'alumine à se tasser en cours d'essai, alors que des espèces volatiles sont en cours de production en son sein. Toutefois, sur des matériaux à forte charge inerte, tels que les composites, un tel comportement n'a pas été reporté dans la littérature. Cette hypothèse reste toutefois intéressante à approfondir pour la suite.

Toujours dans l'étude spécifique du polypropylène, les graphiques 3.13 et 3.14 mettent en avant des résultats d'essais pour lesquels la masse réactive était similaire. Le premier traite de la perte de masse pour 3 masses réactives cibles (1, 5 et 10 mg), et le second de la

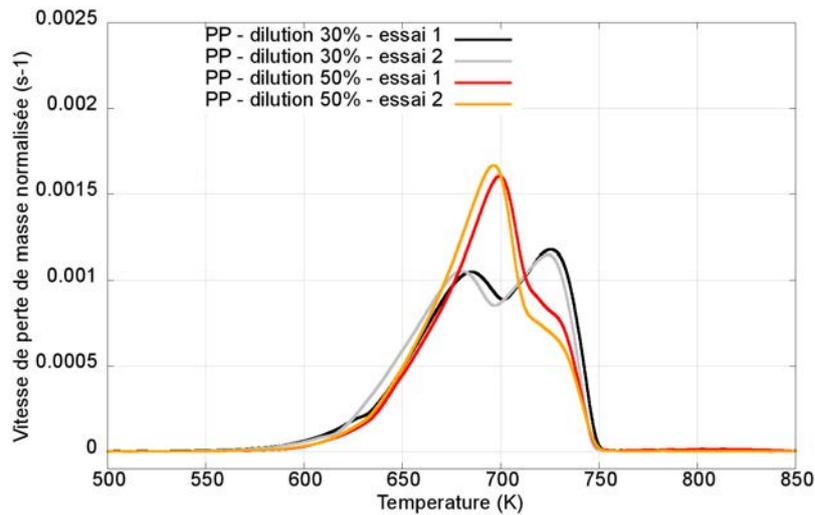


FIGURE 3.12 – Reproductibilité sur la vitesse de perte de masse normalisée pour deux essais de polypropylène dilué à 30% en masse

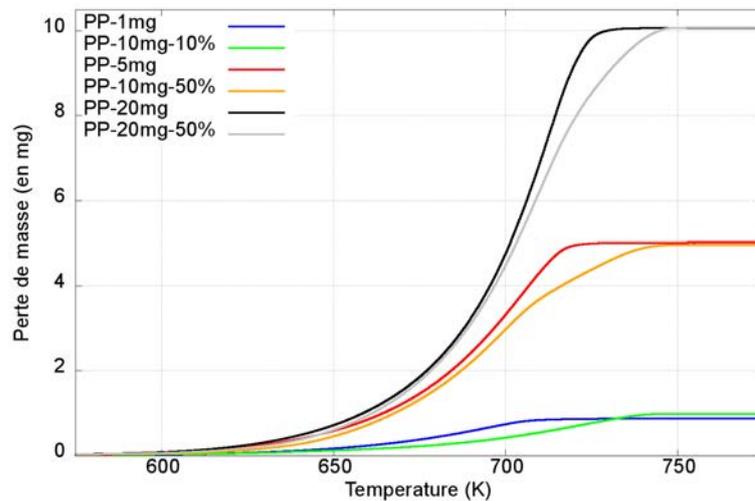


FIGURE 3.13 – Perte de masse pour des échantillons de polypropylène dilués avec 3 masses réactives cibles (1, 5 et 10 mg) - $\beta = 6 \text{ K min}^{-1}$

vitesse de perte de masse normalisée associée. Une fois encore, même pour des masses cibles très différentes, l'effet précédemment observé est retrouvé, avec la mise en évidence de deux réactions pour chacun des échantillons dilués. Ce qui est atypique, c'est que l'une des réactions semble se décaler vers les basses températures au fur et à mesure que la dilution augmente, pour finir par précéder la réaction majoritaire.

Les résultats liés à l'oxalate de calcium sont présentés dans leur globalité sur le graphique 3.15.

Dans ce cas, aucune anomalie ou comportement atypique n'est observé. Encore une

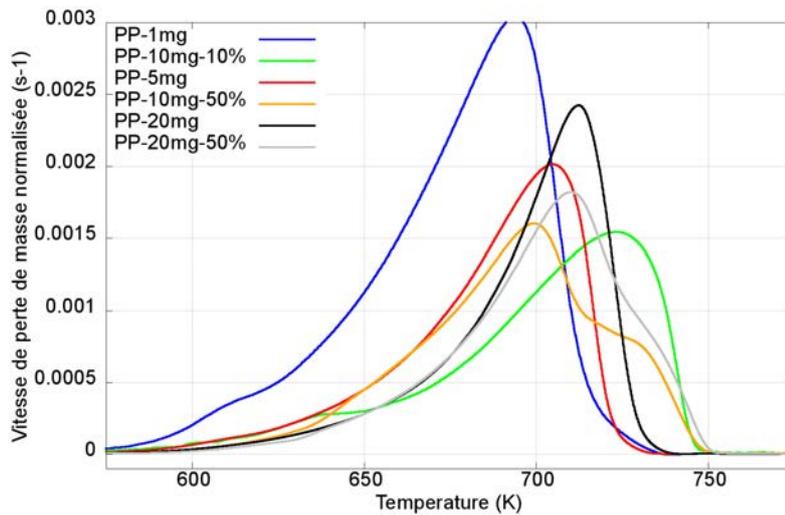


FIGURE 3.14 – Vitesse de perte de masse normalisée pour des échantillons dilués avec 3 masses réactives cibles (1, 5 et 10 mg)

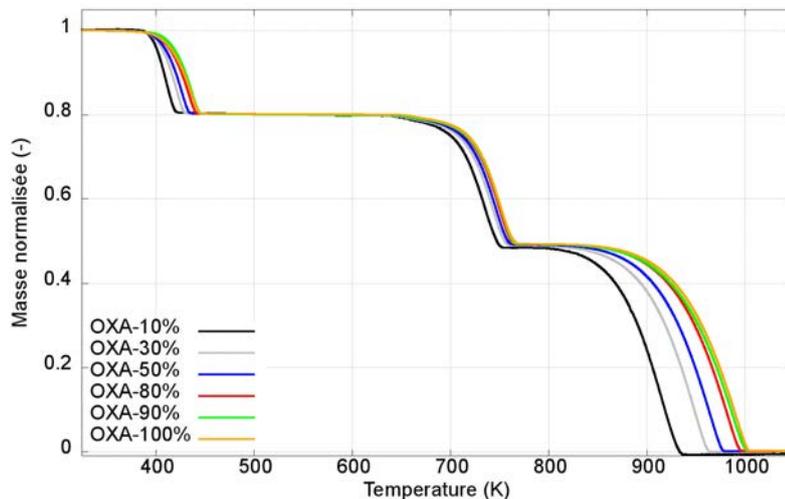


FIGURE 3.15 – Masse normalisée pour de l'oxalate de calcium à différents niveaux de dilution, avec une masse totale de 10 mg

fois, lorsque le taux de dilution augmente, la vitesse de perte de masse adimensionnée, visible sur le graphique 3.16, se déplace vers les basses températures. Il n'y a pas dissociation des pics réactionnels, ce qui tend à appuyer l'invalidité de l'hypothèse selon laquelle la dissociation observée pour le polypropylène était liée aux transferts thermiques dans le mélange. De plus, comme pour toutes les autres études paramétriques menées dans le cadre des présents travaux, l'effet est notablement moins marqué sur la seconde réaction de décomposition, par rapport aux deux autres.

Ainsi, dans les deux cas, la dilution en phase solide a conduit à des modifications substantielles du comportement des matériaux, que ce soit avec un taux de dilution variable

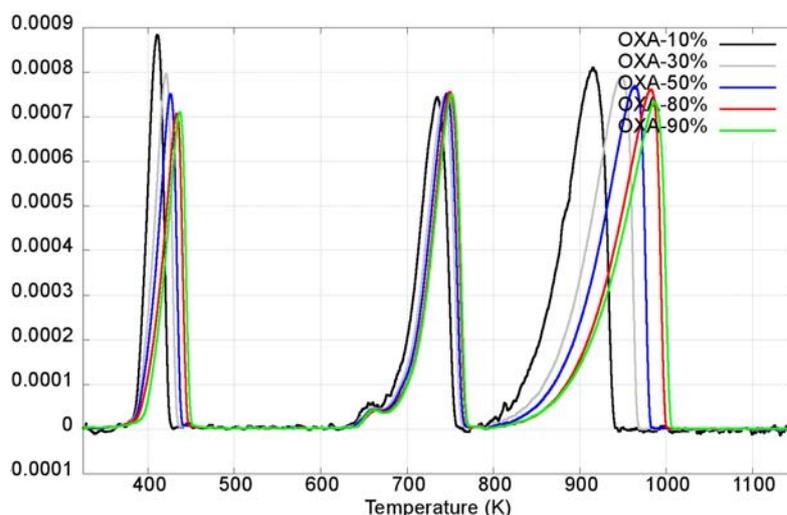


FIGURE 3.16 – Vitesse de perte de masse pour différents niveaux de dilution de l'oxalate de calcium (masse totale de 10 mg)

à masse totale constante ou bien à masse réactive égale. En faisant abstraction des cas pour lesquels le mécanisme réactionnel semble évoluer, la dilution s'est systématiquement traduite par une réactivité plus importante des matériaux à masse totale égale, en début de décomposition pour le polypropylène et pour l'ensemble des thermogrammes pour l'oxalate. Ce phénomène peut s'expliquer par la diffusivité thermique de l'alumine, laquelle est supérieure à celle du polypropylène de deux ordres de grandeurs ($a_{PP}/a_{Al_2O_3} = 1,5 \times 10^{-2}$). Ainsi, il est probable que les transferts thermiques au sein du mélange soumis à l'essai soient facilités par la présence d'alumine, conduisant à une température moyenne plus importante et donc une réactivité supérieure. Dans le cas spécifique de la fin de réaction du polypropylène, à l'inverse, la matrice résiduelle, même si bonne conductrice thermique, représente un écran à la pénétration de la chaleur par rapport à la situation où seule une épaisseur de quelques microns de matière est encore susceptible de réagir.

Ces résultats confirment donc que la dilution en phase solide est bien un paramètre jouant un rôle dans l'analyse dimensionnelle qui a été effectuée et que la présence d'une matrice inerte, ou d'une quantité importante d'impuretés, peut affecter significativement la réactivité d'un matériau. Une perspective intéressante serait alors de répéter les essais de convergence en masse avec une poudre métallique très conductrice, telle que l'or, elle-même associée à un creuset en aluminium, pour optimiser au maximum les transferts thermiques lors de l'essai.

Enfin, les graphiques 3.17 et 3.18 mettent en exergue une caractéristique intéressante des essais réalisés. Ils représentent, respectivement, le tracé de E/k_B en fonction de $\ln A$ pour tous les essais avec dilution sur du polypropylène, et ce même tracé pour chacune des réactions de l'oxalate pour les essais 10 mg avec taux de dilution variable. La méthode employée pour le calcul de E/k_B et A est basée sur l'hypothèse d'un modèle cinétique d'ordre 1 (LYON, SAFRONAVA et OZTEKIN, 2011). De manière inattendue, surtout étant donné la forme des courbes étudiées, les paramètres cinétiques obtenus semblent obéir à une loi de type *Compensation Effect*.

Pour le polypropylène, le coefficient directeur de la droite obtenu est égal à 696 K,

contre 700 dans le tableau 1.4, obtenu cette fois-ci à partir de vitesses de chauffage différentes.

Pour l'oxalate, les coefficients des 3 droites sont, respectivement, de 225, 640 et 1172 K. Contrairement au polypropylène, ces températures ne peuvent être rapprochées des températures moyennes des pics de réaction, lesquelles sont égales à 340, 760 et 1000 K.

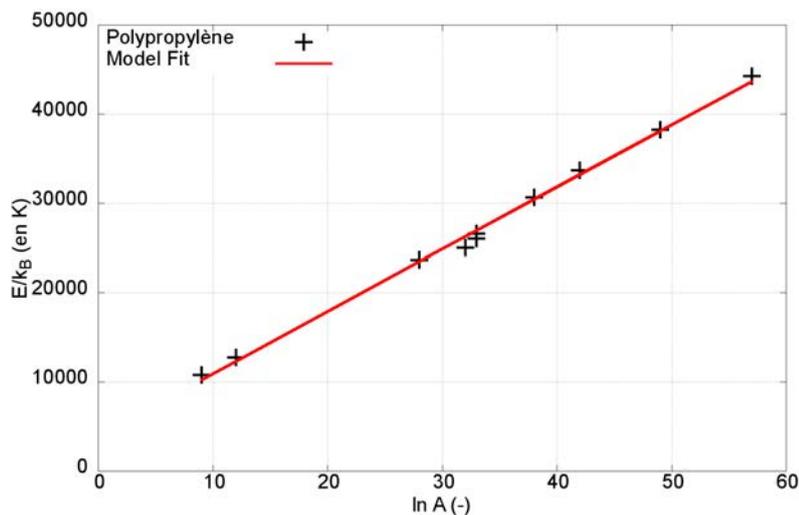


FIGURE 3.17 – Terme E/k_B en fonction de $\ln A$ pour le polypropylène, pour tous les essais de dilution réalisés

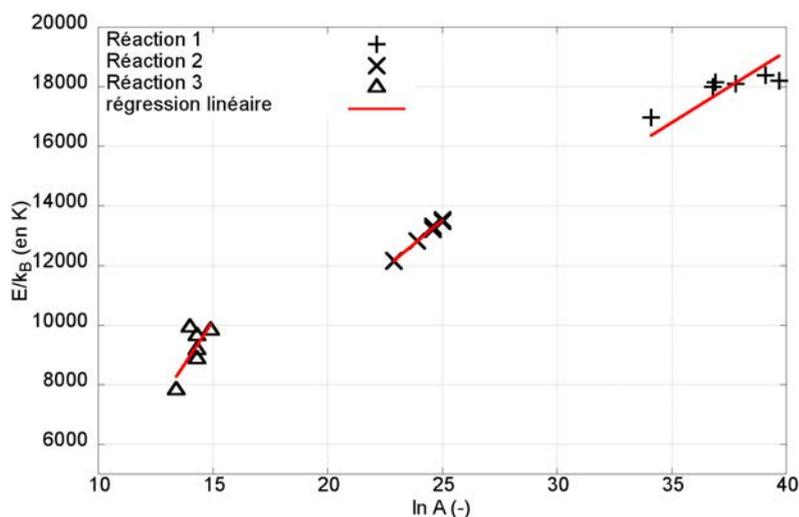


FIGURE 3.18 – Terme E/k_B en fonction de $\ln A$ pour l'oxalate, avec différents niveaux de dilution et une masse totale de 10 mg

Pour conclure cette section, il a été vu que la question de la dilution de la phase solide, peu traitée dans la littérature, était loin d'être triviale. Elle induit des différences de réactivité importante par son influence sur les transferts thermiques, surtout dans le cas

où la différence de diffusivité thermique entre la matrice inerte et la matière réactive est marquée. Cette même dilution peut également modifier, comme vu précédemment, le mécanisme réactionnel apparent lié à la décomposition d'un polymère pourtant simple tel que le polypropylène. Enfin, comme vu à la section 2.2.2, la dilution en phase solide offre des perspectives intéressantes pour la maîtrise des erreurs de mesure pour les composés ne produisant aucun résidu lors de leur décomposition.

La section suivante a pour objet d'investiguer la question du gradient thermique, ou tout du moins de l'inhomogénéité en température au sein d'un échantillon de dimensions standards, lorsque celui-ci est soumis à un essai à l'analyseur thermogravimétrique.

3.1.4 Températures en face inférieure de l'échantillon

L'objectif de cette section est d'évaluer les inhomogénéités en température au sein de l'échantillon, de même qu'un éventuel retard pris par l'échantillon sur la température de consigne. Il s'agit donc d'étudier les conditions thermiques aux frontières du système *échantillon + creuset + porte-échantillon*, dans la mesure où :

- en partie supérieure du système la seule température connue est celle en surface de l'échantillon, assurée *via* le processus de calibration décrit à la section 1.2.2. Expérimentalement, celle-ci est donc supposée être égale à la température de consigne ;
- en partie basse du système, la mesure de température par thermocouples se fait sous le porte-échantillon, c'est-à-dire dans une zone séparée de l'échantillon par une fine couche d'alumine et l'épaisseur du fond du creuset (généralement également en alumine). Celle-ci est appelée généralement, par abus de langage, T_{sample} ou $T_{echantillon}$.

L'exploitation de ces données s'avère tout de même intéressante dans la mesure où cela permet d'évaluer l'inhomogénéité en température du système et, par suite, de remettre en question l'hypothèse thermiquement mince. Cette inhomogénéité peut être vue d'un point de vue tant spatial que temporel. Dans le cas spatial, ce sont les différences de température entre la face supérieure (dont la température est supposée connue) et le thermocouple sous le porte échantillon qui seront exploitées. Dans le cas temporel, ce sont les différences entre la consigne et la température sous l'échantillon. Cela étant, comme mentionné ci-avant, dans le cas précis de l'analyseur thermogravimétrique, la température de surface et la température de consigne sont supposées être égales.

Les résultats d'essais ci-dessous sont issus d'essais ATG sur du polypropylène avec une vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$, sous azote et avec un débit de balayage de 1 ml s^{-1} . Le paramètre variable est la masse initiale de l'échantillon, variant de 2 à 20 mg.

Le graphique 3.19 illustre que, dans un premier temps, le système n'arrive pas à suivre la consigne de température avec une augmentation presque linéaire de la différence de température. On observe une légère rupture de pente vers 400 K, suivie d'une seconde vers 440 K correspondant à la fusion du polypropylène. L'écart de température le plus important est alors mesuré, avec une différence de température entre 2,5 et 3 K en fonction de la masse initiale. Le passage à l'état liquide améliore alors nettement la conduction de la chaleur au sein du système, avec une nette diminution de l'écart de température entre la consigne et $T_{echantillon}$. Cet écart se stabilise ensuite vers 620 K lorsque débutent les réactions de décomposition (graphique 3.20), dont le caractère endothermique fait de nouveau grandir l'écart de température. En fonction de la masse initiale de l'échantillon, cet écart

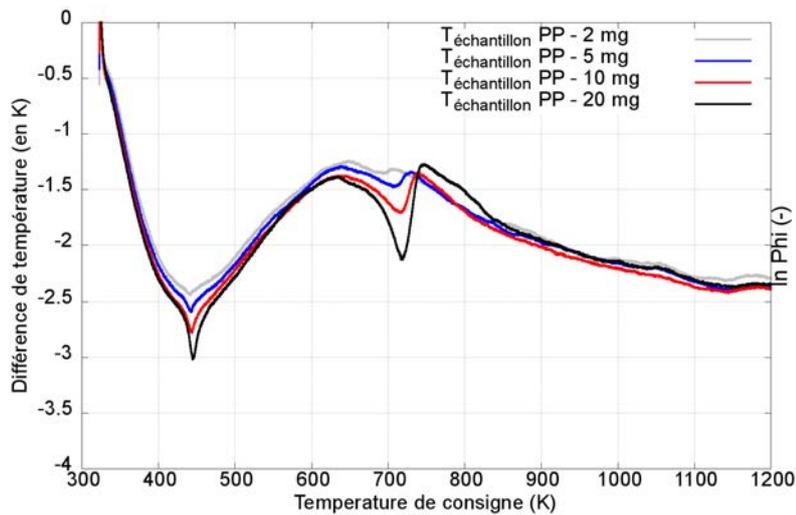


FIGURE 3.19 – Différence de température mesurée entre la consigne et les thermocouples sous le porte-échantillon, pour du polypropylène et en faisant varier la masse initiale

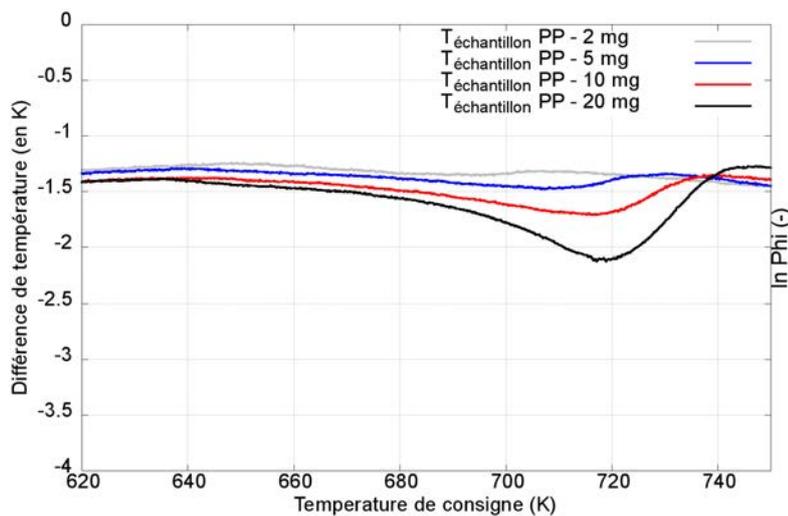


FIGURE 3.20 – Différence de température mesurée entre la consigne et les thermocouples sous le porte-échantillon, pour du polypropylène et en faisant varier la masse initiale - agrandissement sur la réaction de décomposition

varie de 1,5 à 2,2 K.

Le graphique 3.21, relatif à l'oxalate, présente des caractéristiques similaires, avec une différence de température variant, pour le cas le plus défavorable, entre 1,5 et 3,75 K.

L'écart se creuse au démarrage de l'essai puis, lors de perte de la déshydratation du composé et jusqu'à sa fusion autour de 470 K. Cette fusion permet au système de réduire

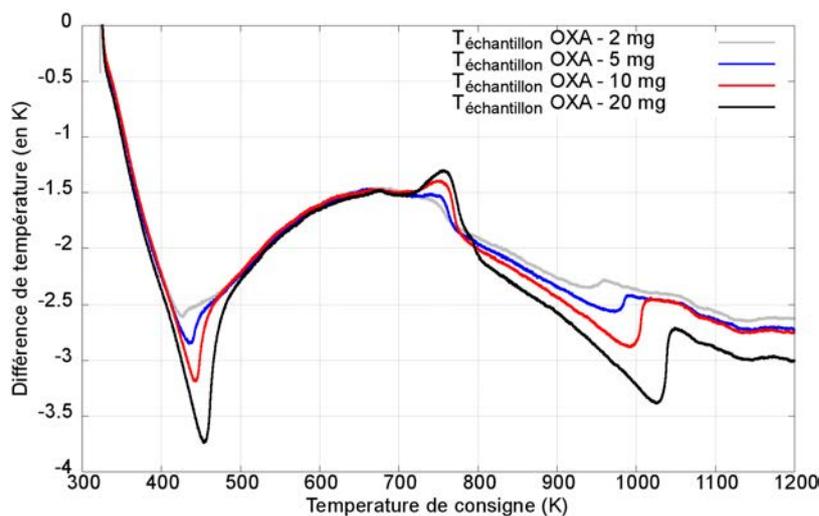


FIGURE 3.21 – Différence de température mesurée entre la consigne et les thermocouples sous le porte-échantillon, pour de l'oxalate et en faisant varier la masse initiale

son retard en température. L'écart se stabilise alors avant la deuxième réaction de décomposition, vers 720 K. Les thermogrammes font état du caractère exothermique de la réaction, avec un gain de température de l'ordre de 0,25 K.

Enfin, lors de la dernière réaction vers 920 K, l'écart de température varie entre 2,5 K et 3,5 K en fonction de la masse initiale de composé. Ainsi, globalement, la différence de température est de l'ordre de 2,5 K lors de chacune des réactions de décomposition.

Les résultats précédents ont été obtenus pour un débit de gaz vecteur et une vitesse de chauffage constante, fixés à, respectivement, 1 mL s^{-1} et $0,1 \text{ K s}^{-1}$ et ont montré l'influence de la masse de l'échantillon sur la différence de température entre la consigne et la partie basse du porte-échantillon. Il est, à ce stade, intéressant d'évaluer l'influence de la vitesse de chauffage sur cette différence, tout en maintenant la masse initiale de l'échantillon constante.

Cela a été évalué sur du polypropylène, en faisant varier la vitesse de chauffage de 0,02 à 1 K s^{-1} , c'est-à-dire de 1,2 à 60 K min^{-1} . Les résultats de ces essais sont visibles sur les figures 3.22 et 3.23.

Pour des vitesses de chauffage de 0,02 à $0,1 \text{ K s}^{-1}$, on observe un comportement similaire à celui observé lors de l'étude sur l'effet de la masse initiale. À partir de $0,5 \text{ K s}^{-1}$, le système présente toutefois des difficultés importantes à suivre la consigne au démarrage du programme de chauffage, pour ensuite chauffer de manière trop importante l'échantillon. Seul le cas à $0,1 \text{ K s}^{-1}$, pour lequel l'appareil a été spécifiquement calibré, minimise l'écart de température, avec des différences de l'ordre de 1 K dans la plage de température de la réaction de décomposition. Lors de la phase de décomposition, la différence de température est de l'ordre de 2 K. Au-delà, l'écart diminue, et la température sous le porte-échantillon devient supérieure à celle de l'échantillon pour des vitesses de chauffage de 0,5 et 1 K s^{-1} .

Ces écarts indiquent que la procédure mise en place par le constructeur pour extrapoler le

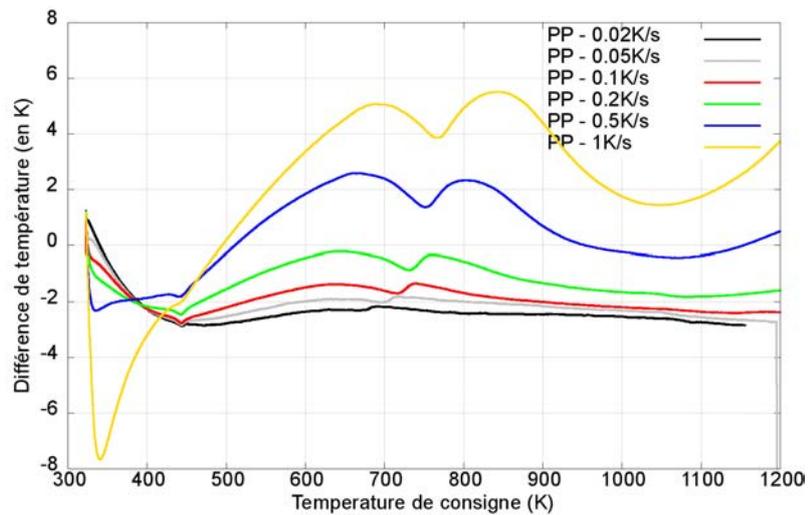


FIGURE 3.22 – Différence de température entre le porte-échantillon et la consigne, en fonction de la vitesse de chauffage, pour 10 mg de polypropylène

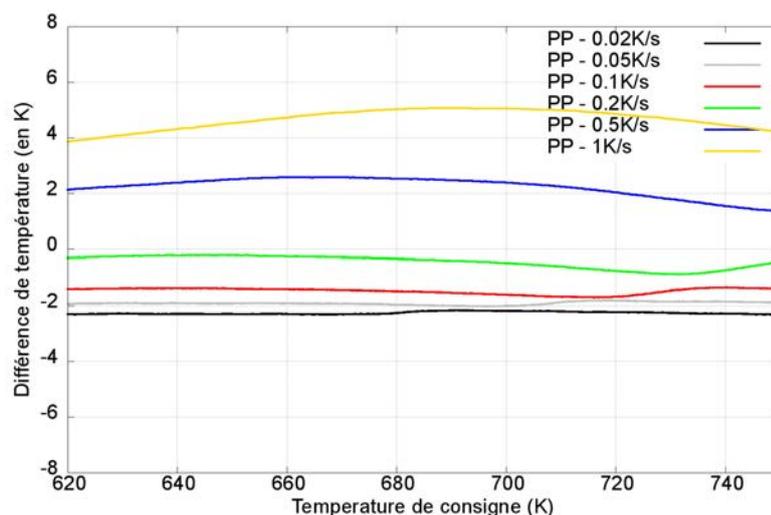


FIGURE 3.23 – Différence de température entre le porte-échantillon et la consigne, en fonction de la vitesse de chauffage, pour 10 mg de polypropylène, au niveau de la réaction de décomposition

τ_{lag} à l'ensemble des vitesses de chauffage mériterait d'être perfectionnée.

Il est opportun de s'intéresser également à l'influence de cet écart sur les résultats d'essais obtenus. Pour mémoire, à la section 2.3.3, l'hypothèse de la dépendance unique de l'expression $\beta \ln m/m_0$ à la température a fait l'objet d'une vérification expérimentale. Les graphiques 3.24 et 3.25 mettent en avant que cette expression, avec un agrandissement sur la zone de réaction, dépend d'autres paramètres que la température (ici la vitesse de chauffage et également la masse initiale). Les courbes divergent systématiquement après la

décomposition d'environ 10% de matière. Or, à ce stade du programme thermique, 630 K pour une masse de 1 mg et 650 K pour une masse de 10 mg, il est visible sur les graphiques 3.20 et 3.23 que l'écart de température est faible pour différentes masses de matière réactive, mais important en fonction de la vitesse de chauffage, avec un écart de 6 K entre les valeurs de vitesse de chauffage extrêmes, 4 K si l'essai à 1 K s^{-1} est exclu (non réalisé sur l'échantillon de 1 mg).

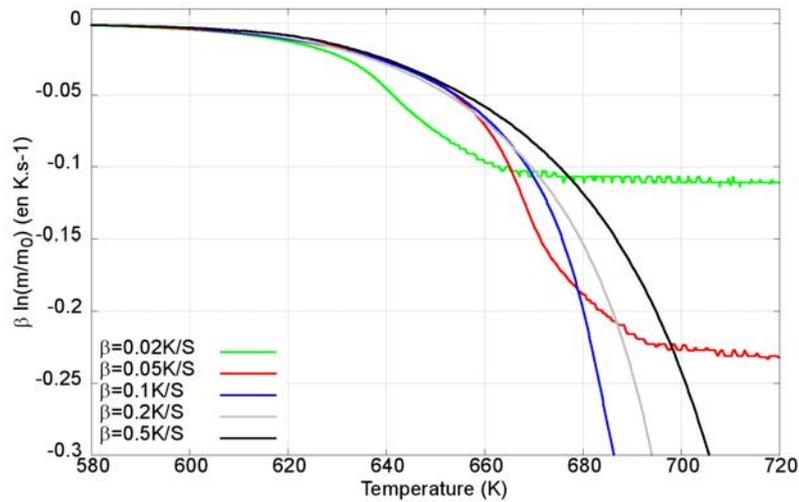


FIGURE 3.24 – Polypropylène - tracé de $\beta \ln m/m_0$ en fonction de β - masse initiale de 1 mg

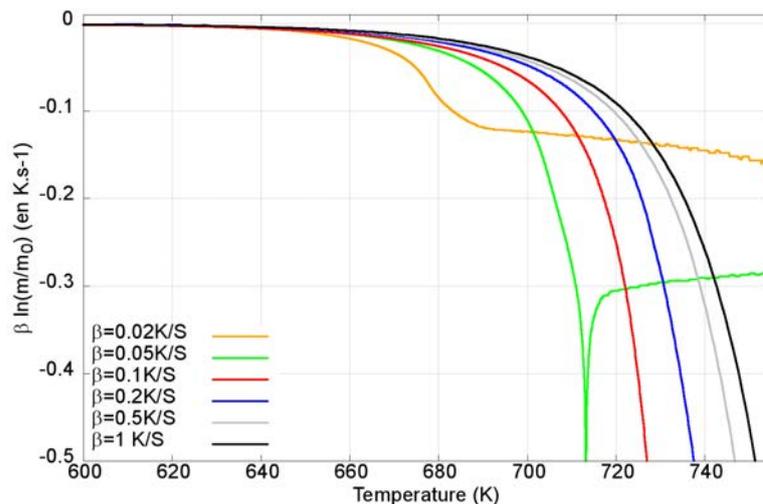


FIGURE 3.25 – Polypropylène - tracé de $\beta \ln m/m_0$ en fonction de β - masse initiale de 10 mg

Enfin, les graphiques 3.26 et 3.27 montrent l'évolution de la différence de température entre la consigne et le porte-échantillon lorsque le taux de dilution de l'échantillon varie,

pour le polypropylène et pour l'oxalate. Pour mémoire, la dilution est effectuée avec de l'alumine, 100 fois plus conductrice que le polypropylène et environ 10 fois plus conductrice que le carbonate de calcium (produit de la seconde réaction de décomposition de l'oxalate).

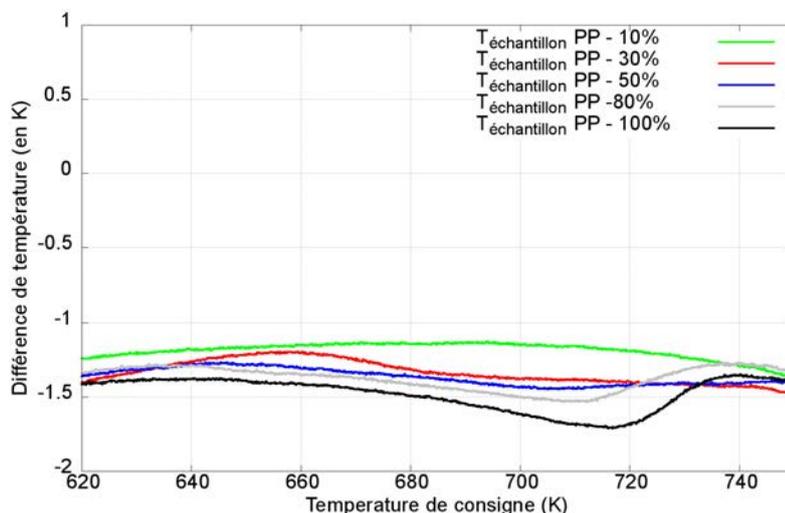


FIGURE 3.26 – Différence de température entre le porte-échantillon et la consigne, en fonction de la vitesse de chauffage, pour 10 mg de polypropylène, au niveau de la réaction de décomposition

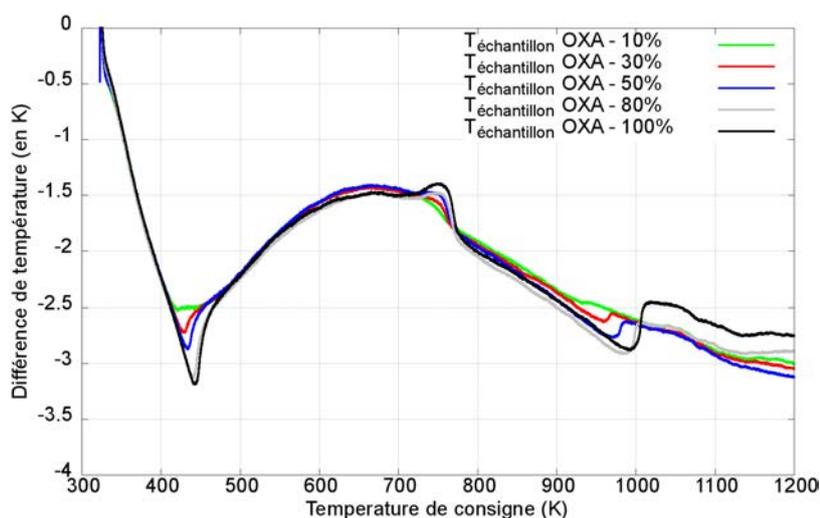


FIGURE 3.27 – Différence de température entre le porte-échantillon et la consigne, en fonction de la vitesse de chauffage, pour 10 mg d'oxalate

Ces résultats illustrent le gain obtenu sur le transport de chaleur au sein des échantillons testés. Cela est surtout vrai en début de réaction, voire même en début de programme thermique car, une fois la réaction largement amorcée, il y a compétition entre

une conductivité plus importante (donc quand le taux de dilution augmente) et une régression de la surface réactive (lorsque le taux de dilution est faible). C'est d'ailleurs pour cela que cette compétition est plus marquée dans le cas du polypropylène que dans le cas de l'oxalate. Les graphiques montrent également que, dans le cas avec dilution avec 90% d'alumine, les aspects endothermiques et exothermiques des réactions sont totalement lissés. Ce résultat suggère alors que la forme générale de la courbe, après la fusion des matériaux, relève en fait plus de l'appareil en lui-même et de la matière du creuset utilisé que des propriétés thermiques des matériaux soumis à l'essai. En effet, la figure 3.28 montre l'évolution de la conductivité thermique de l'alumine en fonction de la température. En rappelant que, non-seulement le creuset, mais également le porte-échantillon, sont en alumine, une telle évolution de la conductivité pourrait très bien expliquer la forme des courbes constatées entre 450 et 600-700 K.

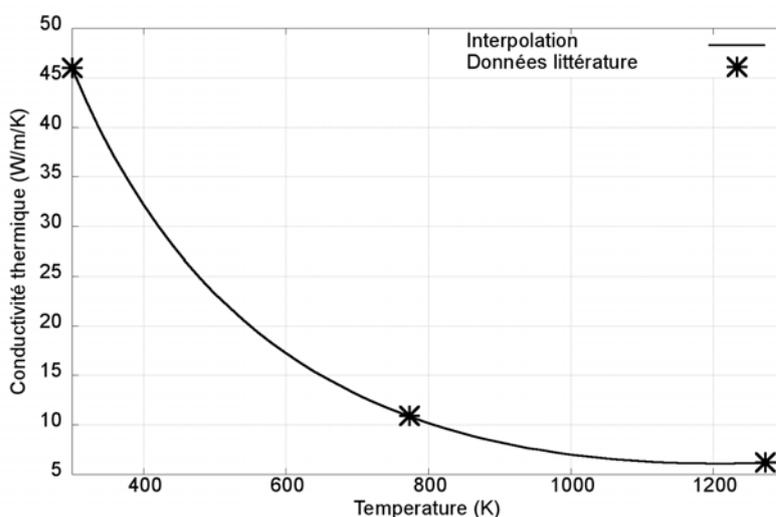


FIGURE 3.28 – Conductivité thermique de l'alumine, en fonction de la température

L'ensemble des résultats mis en avant dans les sections 3.1.2 à 3.1.4 confirme que la question des transferts thermiques au sein de l'échantillon ATG est loin d'être triviale. Cela semble être révélateur de la présence de gradients de température au sein du matériau, ceux-ci étant potentiellement imputables au caractère non-thermiquement mince de celui-ci, mais également à sa réactivité et aux conditions aux limites thermiques qui lui sont imposées. Le recours à la modélisation numérique s'avère désormais indispensable en vue de mieux appréhender ces phénomènes et, surtout, de mettre en oeuvre des méthodes de traitement des données expérimentales permettant de limiter au maximum l'influence des conditions opératoires sur la détermination de paramètres cinétiques qui se veulent intrinsèques au matériau.

3.2 Modélisation d'un échantillon à l'analyseur thermogravimétrique

3.2.1 Équations et nombres adimensionnés

Afin de mieux comprendre l'influence de la quantité de matière soumise à l'essai ATG, il est utile de procéder à la mise en équation simplifiée du problème. Celui-ci est assimilé à un système 1D, de type plaque infinie, chauffée par les deux faces. L'hypothèse de plaque infinie est supposée être représentative de configurations où l'épaisseur du matériau est très faible devant les autres dimensions (au moins un facteur 10). L'épaisseur de la plaque est notée e . Les phénomènes de pyrolyse sous atmosphère inerte étant généralement endothermiques, la décomposition est pilotée par les transferts thermiques et non la cinétique de décomposition (CHERN et HAYHURST, 2004). Cela conduit à la mise en équation ci-dessous.

Conservation de l'énergie

$$(C_{p,A} \rho_A + C_{p,I} \rho_I) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{eq} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) - (\dot{\rho}_A + \dot{\rho}_I) \Delta H_{pyr,A} \quad (3.14)$$

Où les indices A et I correspondent aux composés *Actif* et *Inertes* et où les C_p représentent la capacité thermique, λ_{eq} une conductivité thermique équivalente, ρ la masse volumique et ΔH_{pyr} l'enthalpie de pyrolyse (égale à 0 pour le composé inerte, par définition).

Cinétique de réaction

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = \frac{k_B T}{h} \cdot \rho_A \cdot \Phi(T) \quad (3.15)$$

Les équations précédentes négligent donc les aspects physiques suivants :

- rayonnement absorbé en profondeur dans le solide ;
- les effets de refroidissement induits par les espèces volatiles quittant la phase solide ;
- tout effet latéral de bord que l'on rencontre sur les creusets soumis à l'analyse thermogravimétrique.

Ce système d'équations admet les conditions aux limites visibles sur l'équation 3.16. Dans le cas présent, ces conditions aux limites sont complexifiées par rapport aux formulations généralement trouvées dans la littérature (LYON et al., 2012, MATALA, 2013) par le chauffage asymétrique subi par le matériau. La plupart des formulations des auteurs font intervenir des conditions aux limites de type *Neumann* aux faces supérieures et inférieures de la matière réactive. À la fois la description du processus de calibration de l'analyseur thermogravimétrique et les résultats présentés à la section 3.1.4 conduisent à privilégier une autre approche, avec des conditions aux limites aux frontières du domaine de type *Dirichlet*. Ces conditions aux limites de type *Dirichlet* sont intéressantes dans le présent contexte dans la mesure où les températures aux frontières du système seront considérées comme des paramètres, et non des variables. Une autre distinction par rapport aux

modèles classiques se retrouve dans la prise en compte des deux épaisseurs d'alumine présentes sous l'échantillon, celle du fond du creuset (0,5 mm) et celle comprise entre les thermocouples de mesure et la surface du porte-échantillon (1,1 mm). Cette épaisseur, notée par la suite $e_{Al_2O_3}$, est donc égale à 1,6 mm. La résistance de contact entre le porte-échantillon et le creuset est supposée négligeable (contact optimisé par le design du système).

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{à } t = 0, \forall x \in [0, e], T(x, 0) = T_i \\ \text{à } t = 0, \forall x \in [0, e], \rho(x, 0) = \rho_0 \\ \text{en } x = e \text{ et à } t > 0, T(e, t) = \beta t + T_i \\ \text{en } x = -e_{Al_2O_3} \text{ et à } t > 0, T(-e_{Al_2O_3}, t) = T_{\text{échantillon}}(t) \end{array} \right. \quad (3.16)$$

À l'exception des différences de conditions aux limites, cette formulation est compatible avec celles utilisées dans les travaux de BAMFORD, CRANK et MALAN, 1946 et de SCOTT et al., 2007.

En fait, elle en est un cas particulier, avec $Bi \gg 1$, avec l'intérêt supplémentaire de s'affranchir de la détermination de h , laquelle s'avère toujours particulièrement délicate. Cette hypothèse, qui apparaît de prime abord en contradiction avec les calculs effectués à la section 2.2.3, n'est que la traduction du fait que la température à la surface solide est considérée comme un paramètre *via* le processus de calibration de l'ATG. Elle est également compatible avec les modèles implémentés dans Thermakin (STOLIAROV et LYON, 2008) et présentés dans la section 3.2.3.

Les équations précédemment exposées fournissent le formalisme simplifié dans lequel seront réalisées les modélisations ultérieures. Ces modélisations permettront de répondre aux questions suivantes :

- la confirmation du régime thermique dans les échantillons soumis à l'essai (voir section 2.2.2);
- évaluer numériquement la question de la convergence en masse (voir section 3.1.2);
- évaluer les conditions thermiques au sein du matériau réactif, et leur impact sur sa réactivité;
- servir de base, et de configuration de référence, pour l'implémentation d'un modèle de constante cinétique qui sera présenté au chapitre 4.

3.2.2 Outils numériques existants

En vue de réaliser des modélisations numériques du comportement d'un échantillon en situations représentatives de l'ATG, les capacités des codes de calcul disponibles à ce jour au sein de la communauté incendie ont été étudiées.

Ces codes se décomposent, grossièrement, en deux grandes catégories :

- les codes **intégrés**, lesquels représentent des sous-modèles de codes réalisant divers couplages, à plusieurs échelles caractéristiques différentes ; par exemple les couplages entre la phase solide et la phase gazeuse pour la production d'espèces, le couplage radiatif gaz/solide, ... L'avantage de ceux-ci est qu'ils permettent d'intégrer directement la décomposition thermique comme une condition aux limites solide en vue d'étudier la résultante de cette décomposition sur l'environnement ;
- les codes **dédiés**, dont le développement et la finalité sont focalisés spécifiquement sur les phénomènes de la phase solide. Ces outils sont optimisés pour les échelles spatiales et temporelles caractéristiques de la phase solide, permettant ainsi une plus grande rapidité de calcul et une meilleure reproduction des phénomènes de décomposition à petite échelle, par rapport à des codes plus généralistes.

Dans la catégorie des codes **intégrés**, le plus utilisé est de loin *Fire Dynamics Simulator*, ou *FDS* (MCGRATTAN et AL., 2017). Des modèles cinétiques plus complets ont toutefois fait l'objet d'implémentations récentes, en particulier dans *ISIS* (LAPUERTA et al., 2012) et *FireFoam* (voir par exemple <https://github.com/fireFoam-dev/>).

En l'état actuel des choses, *FDS* se distingue par une cinétique chimique très simple, avec un modèle d'ordre 1 à paramètres constants (modèle dit $(A, E, 1)$), alors que *ISIS* et *FireFoam* permettent l'utilisation de modèles (A, E, n) . Les transferts thermiques sont calculés de manière similaire dans chacun de ces codes, avec toutefois une nuance liée au maillage de ceux-ci. En effet, *FDS* utilise un maillage cartésien structuré avec une résolution par volumes finis, là où les deux autres codes utilisent des maillages polyédriques déstructurés avec une résolution par éléments finis. Cette différence, associée à quelques choix effectués par les développeurs de *FDS*, en particulier sur la résolution de la pression, induisent une rapidité et une facilité de prise en main (l'étape de maillage étant considérablement simplifiée). Ces éléments participent au choix fait par le LCPP de se focaliser sur l'utilisation de *FDS* pour ses applications en ingénierie de sécurité incendie et en reconstitution de sinistre. Les codes intégrés sont par essence développés et optimisés pour la représentation des écoulements fluides et des zones de dégagement de chaleur. Pour étudier spécifiquement la phase solide, en termes de réactivité et de transferts thermiques, il ne sont pas le choix le plus pertinent et il est préférable de se tourner vers les codes **dédiés**.

Dans la catégorie des codes **dédiés**, les principaux outils disponibles sont Thermakin (STOLIAROV, LEVENTON et LYON, 2013), GPyro (LAUTENBERGER, 2007) et AKTS (RODUIT et al., 2014). En termes de données d'entrées liées à la masse, ces codes ont été conçus pour reproduire des essais d'analyse thermique. Ceux-ci diffèrent sur plusieurs aspects.

Sur les modèles cinétiques intégrés en leur sein, chacun exploite un formalisme d'Arrhénius standard pour l'expression de la constante cinétique. leurs spécificités sont les suivantes :

- Thermakin utilise un modèle cinétique d'ordre 1. Aucune routine d'identification des paramètres cinétiques n'est associé à l'outil. Toutefois, pour un modèle d'ordre 1, des corrélations analytiques existent pour une détermination rapide de ces paramètres (LYON, SAFRONAVA et OZTEKIN, 2011) ;
- GPyro utilise un modèle cinétique d'ordre n . Celui-ci est associé à un outil d'identification des paramètres à partir d'essais ATG, sur la base d'algorithmes génétiques pour le calcul de (A, E, n) et également des grandeurs énergétiques et constantes thermophysiques ;
- AKTS est le plus complet en ce qui concerne la cinétique de réaction, dans la mesure où il permet l'utilisation de n'importe quelle loi cinétique, avec également l'implémentation des méthodes isoconversionnelles avancées permettant de déterminer A

et E en fonction de l'avancement de la réaction. Le code est associé à plusieurs outils de traitement des données expérimentales, allant de la détermination des températures de réaction, en passant par le lissage des données et des algorithmes d'identification des paramètres cinétiques pour chacun des modèles proposés.

Sur les lois phénoménologiques utilisées pour décrire les propriétés thermophysiques des matériaux, les différences suivantes méritent d'être mentionnées :

- pour Thermakin, l'enthalpie de réaction, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la densité peuvent être exprimées sous forme d'un trinôme avec des termes d'ordre 0, d'ordre 1 et un dernier terme d'ordre libre ;
- l'approche retenue pour GPyro est celle d'une loi de puissance pour décrire ces dépendances en température, à l'exception de l'enthalpie de réaction, laquelle est une constante ;
- enfin, AKTS n'inclut pas des modules de transfert thermique. Cet outil est uniquement dédié à la cinétique de décomposition des matériaux.

Sur l'adjonction de routine d'optimisation permettant l'identification de paramètres cinétiques à partir de données d'essai, des différences importantes existent entre les codes mentionnés. En particulier :

- Thermakin n'est pas associé à quelque outil que ce soit en vue d'identifier des paramètres ou d'effectuer des optimisations à partir de données expérimentales ;
- GPyro est associé à un outil d'identification multi-paramètres basé sur des algorithmes génétiques. Cette routine d'optimisation peut s'appliquer sur la majeure partie des constantes physiques utilisées dans le code, telles que propriétés thermophysiques, propriétés radiatives, paramètres cinétiques, ... Ces routines d'optimisation sont basées sur un ou plusieurs résultats expérimentaux (thermogrammes issus de l'ATG par exemple). Son usage est toutefois délicat dans la mesure où les paramètres sujets à identification sont susceptibles de donner lieu à de nombreux effets de compensation (BAL et REIN, 2013) qui font perdre leur sens physique aux constantes physiques identifiées ;
- AKTS est également associé à de nombreux algorithmes d'identification des paramètres cinétiques à partir de données expérimentales. Les algorithmes utilisés sont plutôt focalisés sur le pré-traitement des données expérimentales et la capacité à utiliser de nombreux résultats d'essais pour converger vers une solution numérique la moins sensible possible aux conditions expérimentales (en particulier la vitesse de chauffage).

Sur la capacité à réaliser une montée en échelle :

- Thermakin permet une montée en échelle vers la modélisation d'expériences de type *cône calorimètre* ;
- il en est de même pour GPyro, avec de surcroît la possibilité d'utiliser GPyro comme condition aux limites solides directement dans le code de CFD *FDS* ;
- AKTS ne permet pas de montée en échelle, sauf sur des représentations très simplifiées (par exemple, décomposition de cylindres ou cubes de matière réactive avec nombre de Biot petit).

La section suivante s'attache à décrire l'outil choisi et exploité dans les présents travaux.

3.2.3 Modélisation avec ThermaKin

Le code de calcul Thermakin a été choisi parmi les outils brièvement présentés précédemment pour mener des simulations numériques. Ce choix a été piloté à la fois par les caractéristiques techniques des sous-modèles implémentés, compatibles avec les visées de l'étude et par l'accessibilité du code source, permettant à la fois une optimisation du post-traitement des données et la capacité à adapter le modèle de décomposition en fonction des besoins de la thèse. Cet accès au code source, de même qu'à des données d'essais sur de nombreux polymères, a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre le LCPP et le professeur S. Stoliarov, de l'Université du Maryland.

Thermakin permet le calcul instationnaire de la production de combustible gazeux, ou *MLR*, à partir des propriétés thermophysiques de la phase solide. La version utilisée se limite au calcul 1D, de type plaque infinie, avec conditions aux limites distinctes entre la face supérieure et la face inférieure. Thermakin résout les équations de conservation de la masse et de l'énergie pour plusieurs réactions entre les différents composants de la phase solide. Chaque composant est caractérisé par des propriétés thermiques qui sont fonction de la température pour le calcul du transfert thermique et du transport des espèces gazeuses au travers de la phase solide.

Les équations implémentées dans le code sont les suivantes. Elles sont similaires à celles présentées dans la section 3.2.1 dans la mesure où les termes de transfert radiatif, de transport de chaleur par les volatiles et d'expansion/contraction ont été omis. De manière générale, les sous-modèles qui ne sont pas exploités dans le cadre de ces travaux ne figurent pas dans les équations ci-dessous, pour plus de lisibilité. De même, c'est la formulation 1D qui est exploitée ici, mais le code existe aussi dans une formulation 2D. Le lecteur est invité à consulter STOLIAROV, LEVENTON et LYON, 2013 pour plus de détails.

Conservation de l'énergie

$$(C_{p,A} \rho_A + C_{p,I} \rho_I) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{eq} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) - (\dot{\rho}_A + \dot{\rho}_I) \Delta H_{pyr,A} \quad (3.17)$$

Consommation de la masse

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = A \rho_A \exp(-E/k_B T)$$

Les conditions aux limites, limitées aux termes convectifs, sont les suivantes :

$$\begin{aligned} -\lambda_A \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=e} &= hS((T(t)_{ext} - T(t, e))) \\ -\lambda_{Al_2O_3} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-e_{Al_2O_3}} &= hS((T(t)_{ext} - T(t, -e_{Al_2O_3} - \delta T_{expe}))) \\ \text{à } t = 0, \forall x \in [-e_{Al_2O_3}, e], T(0, x) &= 600K \end{aligned} \quad (3.18)$$

Où h représente toujours un coefficient de transfert global (en $W m^{-2} K^{-1}$), λ la conductivité thermique (en $W m^{-1} K^{-1}$), S la surface de l'échantillon (prise égale à $1 m^2$), T_{ext} la température dans la phase gazeuse autour de l'échantillon (en K), δT_{expe} la différence de température entre la consigne et la mesure sous le porte-échantillon (en K), e l'épaisseur de matière active (en m) et $e_{Al_2O_3}$ l'épaisseur d'alumine sous l'échantillon (en m).

Ces conditions aux limites méritent quelques commentaires et explications. Premièrement, une attention particulière est prêtée au choix de h . Malgré l'hypothèse, physique, d'un nombre de Biot petit, h sera fixé à des valeurs très importantes (voir ci-après) pour transformer les conditions aux limites de *Neumann* en conditions aux limites de *Dirichlet*.

Ainsi, le saut de température à l'interface solide/gaz ne sera pas modélisé et la condition $T(t)_{ext} = T(t, e) = \beta t + T_i$ est donc imposée au système solide. Cette procédure s'est avérée nécessaire devant la difficulté à modéliser finement l'ambiance thermique imposée par le four.

Deuxièmement, un coefficient correcteur a été choisi pour traduire la différence de température entre le haut et le bas du système. Celui-ci est noté ci-dessus δT_{expe} . Ce coefficient sera ajusté par la suite en fonction des données expérimentales, en particulier celles présentées à la section 3.1.3, et supposé constant sur une plage de température de l'ordre de 100 K.

Enfin, troisièmement, la température initiale du système est fixée à 600 K pour des considérations de gain de temps sur les modélisations réalisées. Les conditions aux limites 3.18 sont construites de telle manière que le changement de température initiale n'a pas d'impact sur les calculs réalisés.

En termes de résolution des équations ci-dessus, le code est basé sur une formulation implicite en temps des équations différentielles discrétisées, avec une méthode de résolution *via* un schéma de Crank-Nicolson.

Thermakin a également fait l'objet d'une démarche V&V (Vérification et Validation). La vérification du code a été effectuée sur les quatre sous-modèles suivants (STOLIAROV et LYON, 2008) :

- le sous-modèle de transfert thermique a fait l'objet d'une comparaison avec la solution analytique concernant l'évolution de la température dans un solide semi-infini chauffé par convection ;
- le sous-modèle de cinétique a été testé sur un jeu de 4 réactions (2 concurrentes et 2 consécutives), pour lesquelles une résolution analytique est possible ;
- le sous-modèle lié à l'absorption radiative en profondeur a été confronté à la loi de Beer-Lambert sur un cas d'exposition d'un échantillon de 3 mm à un flux radiatif de 50 kW m^{-2} ;
- le sous-modèle de transfert de masse a été comparé à l'équation analytique de diffusion des espèces gazeuses dans une plaque de $3 \times 10^{-2} \text{ m}$ d'épaisseur avec point source au centre de cette dernière.

L'influence des discrétisations spatiale et temporelle, à la fois pour des raisons de convergence numérique mais aussi pour limiter le coût calculatoire, a fait l'objet d'investigations. Avec un pas de temps faible, de 10^{-2} s , des tailles de maille de 10^{-6} , 5×10^{-6} , 10^{-5} , 5×10^{-5} et 10^{-4} m sur la décomposition de 10 mg de polypropylène. Les résultats sont visibles sur les illustrations 3.29, pour l'effet de la discrétisation spatiale sur la perte de masse globale en fonction de la température, et 3.30, pour ce même effet sur le profil de température au sein de l'échantillon juste avant la réaction de décomposition, à 610 K. Enfin, le graphique 3.31 illustre l'influence de la discrétisation temporelle sur le même profil de température (l'effet sur la perte de masse globale n'étant pas visible sur les courbes réalisées).

Les graphiques 3.29 et 3.30 illustrent que, pour le problème considéré, une convergence en espace est obtenue pour des tailles de maille de 10^{-5} m . En effet, les courbes avec une taille de maille de 10^{-6} , 5×10^{-6} , 10^{-5} et $5 \times 10^{-5} \text{ m}$ sont confondues tant pour la représentation de la perte de masse globale que lors du tracé des profils de températures au sein du matériau et de l'ensemble creuset + porte-échantillon. Ainsi, pour toutes les applications une taille de maille de $5 \times 10^{-5} \text{ m}$ sera utilisée. En cas d'épaisseur d'échantillon très faible, cette discrétisation est ajustée pour s'assurer la présence d'au moins 10 mailles dans le solide réactif.

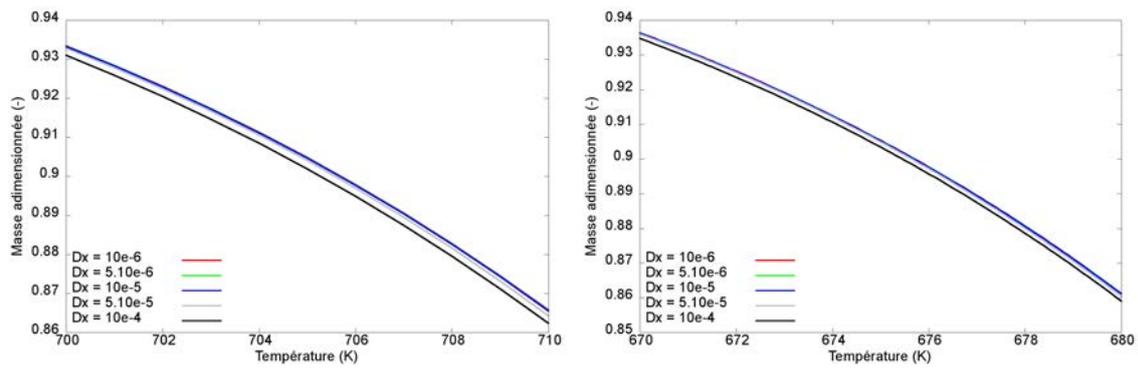


FIGURE 3.29 – Effet de la discrétisation spatiale sur un agrandissement du profil de perte de masse pour la décomposition de 10 mg de polypropylène a) pour une vitesse de chauffage de 1 K s^{-1} , b) pour une vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$

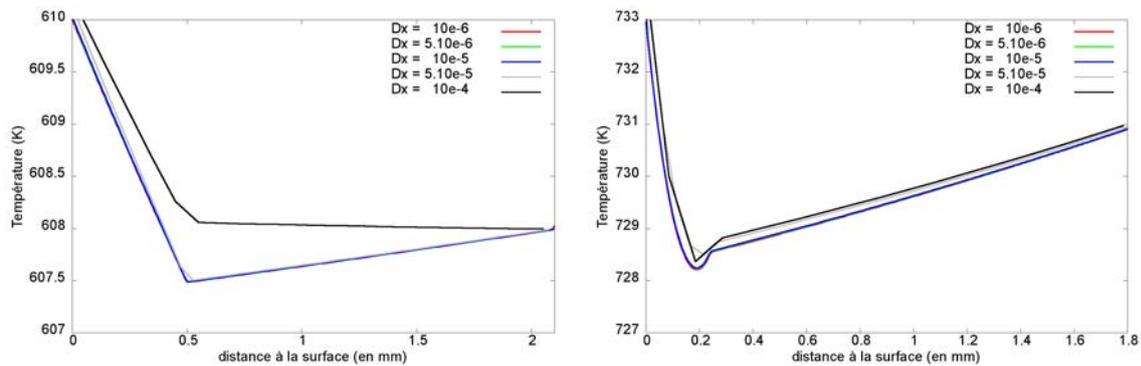


FIGURE 3.30 – Effet de la discrétisation spatiale sur le profil de température - décomposition de 10 mg de polypropylène a) Température de consigne de 610 K et pour une vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$, b) Température de consigne de 733 K et pour une vitesse de chauffage de 1 K s^{-1}

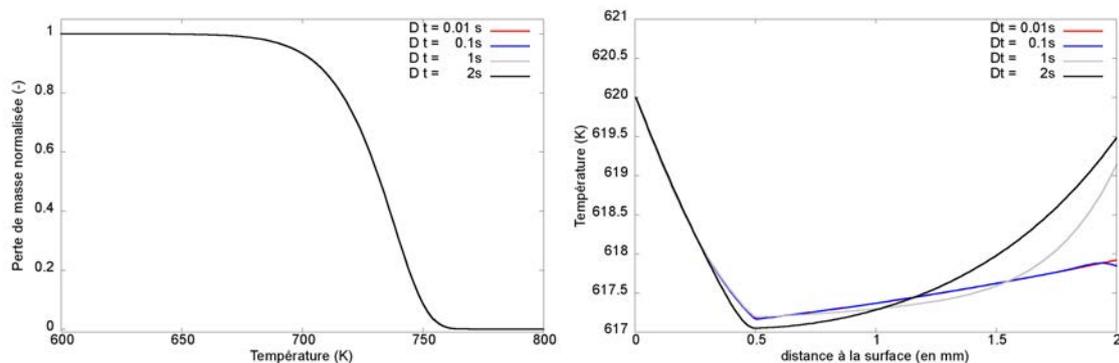


FIGURE 3.31 – Décomposition de 10 mg de polypropylène et vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$ - effet du pas de temps sur a) la perte de masse globale b) le profil de température lorsque la consigne est à 610 K

Le graphique 3.31 permet de constater qu'un pas de temps de 10^{-1} s est satisfaisant pour l'application visée, là encore avec une superposition des courbes pour des pas de temps de 10^{-2} et 10^{-1} s. Ce pas de temps est donc utilisé dans toutes les modélisations présentées par la suite.

Enfin, le code Thermakin a fait l'objet de nombreuses utilisations dans une démarche de validation du code en fonction de son domaine d'application (LINTERIS, LYON et STOLIAROV, 2013, LYON et al., 2012 et STOLIAROV et al., 2009). Ces études de validation concernent principalement la reproduction de thermogrammes avec Thermakin et la montée en échelle consécutive au cône calorimètre.

La partie suivante présente les résultats des modélisations réalisées avec Thermakin, d'abord sous la forme d'une étude paramétrique sur l'enthalpie de réaction pour appréhender l'influence de ce paramètre sur les résultats de modélisation, puis pour caractériser la distribution en température dans la matière réactive et enfin pour tenter de reproduire les tendances observées à la suite de la mise en oeuvre des plans d'expérience présentés aux sections 2.3 et 3.1.

3.3 Résultat des modélisations

3.3.1 Influence des propriétés intrinsèques

Les résultats d'essais étudiés dans les précédentes sections de ce manuscrit ont mis en évidence des comportements thermiques inattendus par rapport à ce que donne la théorie pour des solides non-réactifs. Deux hypothèses ont fait l'objet d'investigations poussées, dans cette section, pour expliquer cet écart de comportement. La première est liée au fait que le matériau est, justement, réactif. Cette réactivité se traduit en particulier par une endothermicité variable en fonction du matériau considéré. La seconde hypothèse est liée à l'influence de l'inhomogénéité en température du matériau sur les paramètres cinétiques identifiés.

En effet, de par son expression sous forme d'une exponentielle d'un terme en $1/T$, la loi d'Arrhénius est très sensible à la température, ce qui est exprimé dans le tableau 3.3, lequel présente la diminution de la valeur de la constante cinétique pour des écarts de température donnés. Toutefois, ces écarts de réactivité du fait de la température sont susceptibles d'être lissés du fait de la cinétique de montée en température du matériau.

$\frac{k(T_i) - k(T_i - \Delta T)}{k(T_i)}$	$T_1 = 700 \text{ K}$	$T_2 = 600 \text{ K}$
$\Delta T = 1 \text{ K}$	8%	11%
$\Delta T = 5 \text{ K}$	45%	66%
$\Delta T = 10 \text{ K}$	111%	180%
$\Delta T = 20 \text{ K}$	350%	700%

TABLE 3.3 – Effet de la température sur la constante de réaction - application à du polypropylène ($k(700 \text{ K}) = 6 \times 10^3$)

Pour évaluer l'hypothèse selon laquelle la réactivité du matériau soumis à décomposition thermique aurait une grande influence sur l'écart entre la théorie sur les matériaux non-réactif et ceux étudiés ici, plusieurs modélisations ont été effectuées en faisant varier l'enthalpie de réaction du matériau.

Le matériau modélisé est du polypropylène, avec une masse volumique de 910 kg m^{-3} , une capacité thermique fonction de la température selon l'expression $C_p(T) = 1580 + 2.18 T$, en $\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et une conductivité thermique de $0,23 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (LINTERIS, LYON et STOLIAROV, 2013). Le creuset et le porte-échantillon sont en alumine, avec une masse volumique de 3950 kg m^{-3} , une capacité thermique de $796 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et une conductivité thermique fonction de la température selon l'expression, $\lambda(T) = -154 + 0.0325 T + 1221 T^{-0.33} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Cette expression permet de retrouver les valeurs tabulées pour l'alumine : $\lambda(300 \text{ K}) = 46$, $\lambda(673 \text{ K}) = 10,9$ et $\lambda(1273 \text{ K}) = 6,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Les graphiques 3.32 et 3.33 mettent en avant l'influence de l'enthalpie de pyrolyse, sur une très large plage de variation de cette dernière et avec deux vitesses de chauffage, $0,1 \text{ K s}^{-1}$ et 1 K s^{-1} . Les enthalpies présentées sont représentatives d'une décomposition très exothermique (10^7 J kg^{-1}), faiblement exothermique (10^5 J kg^{-1}), athermique, faiblement endothermique (-10^5 J kg^{-1}) et fortement exothermique (-10^7 J kg^{-1}). À une vitesse de chauffage de 1 K s^{-1} , le calcul avec une enthalpie de pyrolyse de 10^7 J kg^{-1} a conduit à une instabilité numérique et ne figure pas sur les graphiques.

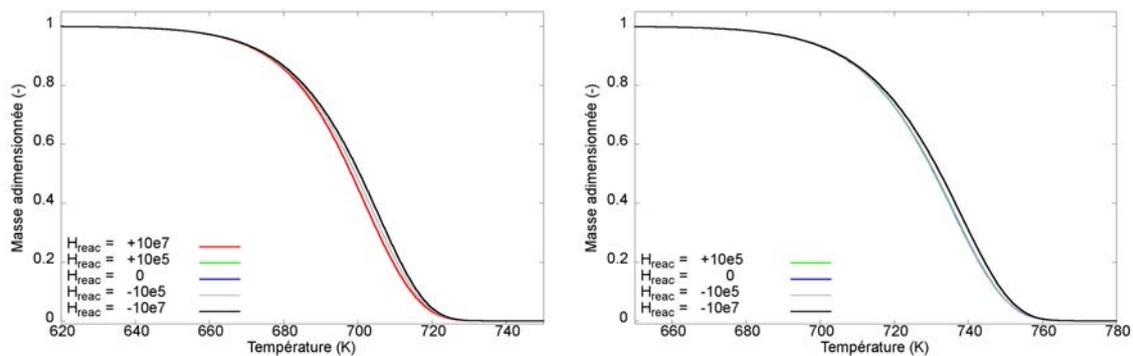


FIGURE 3.32 – Effet de l'enthalpie de pyrolyse sur la perte de masse - 10 mg de polypropylène a) vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$ b) vitesse de chauffage de 1 K s^{-1}

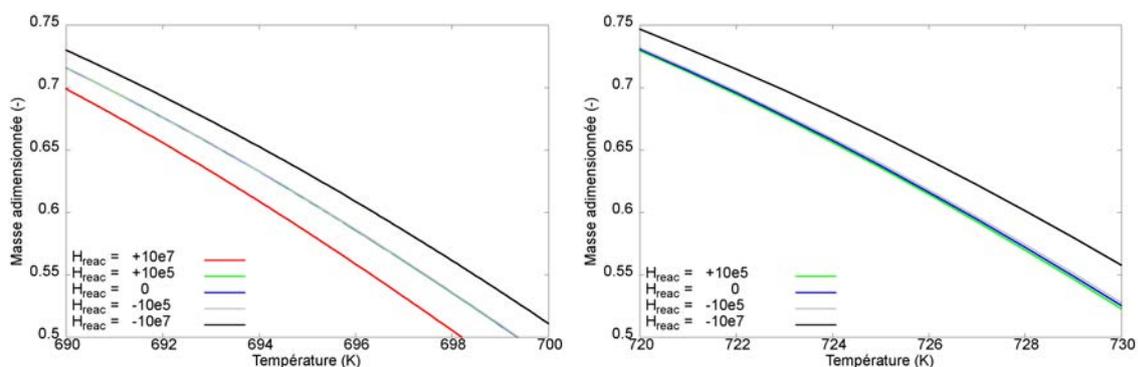


FIGURE 3.33 – Agrandissement de l'effet de l'enthalpie de pyrolyse sur la perte de masse - 10 mg de polypropylène a) vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$ b) vitesse de chauffage de 1 K s^{-1}

Ces calculs illustrent clairement que l'effet de l'enthalpie de réaction reste relativement marginal sur le cas présenté, avec un écart maximal en tout point du matériau d'au plus

2 K entre les deux valeurs extrêmes choisies (voir 3.34).

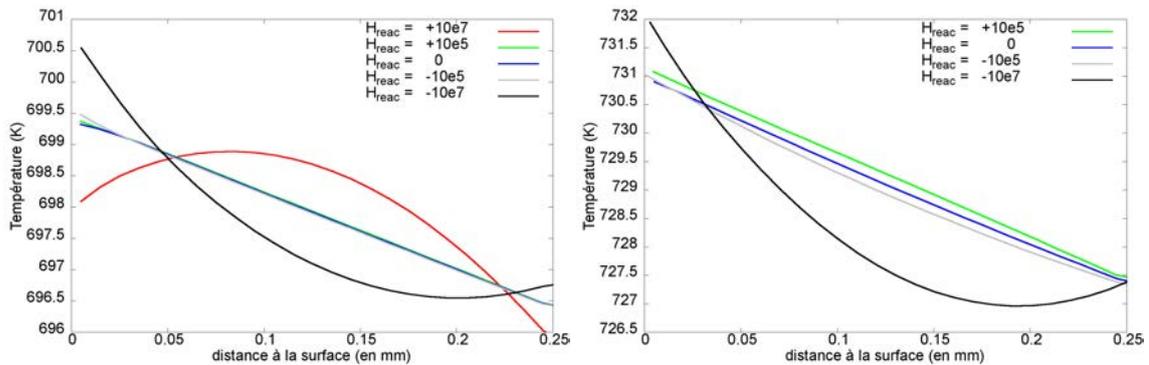


FIGURE 3.34 – Effet de l'enthalpie de pyrolyse sur le profil de température à mi-décomposition - 10 mg de polypropylène a) vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$ b) vitesse de chauffage de 1 K s^{-1}

Les résultats sur l'enthalpie de pyrolyse sont de plus évalués sur des ordres de grandeur très différents de ceux couramment rencontrés dans les applications visées par les présents travaux. Cet effet est naturellement encore moins marqué pour des enthalpies typiques des décompositions endothermiques, tel que cela est visible sur les graphiques 3.35 et 3.36, illustrant une fois encore l'effet sur la perte de masse globale et le profil de températures lors de la décomposition de la moitié de la matière réactive.

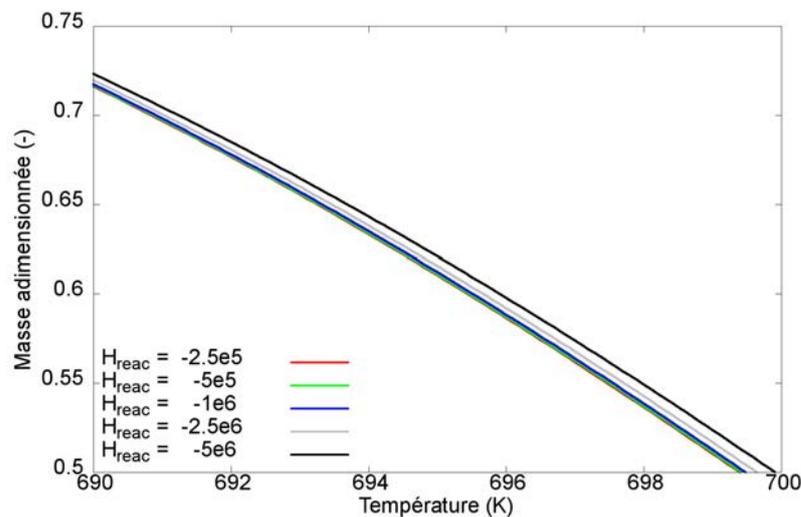


FIGURE 3.35 – Effet de l'enthalpie de pyrolyse endothermique sur la perte de masse globale à mi-décomposition - 10 mg de polypropylène - vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$

Ainsi, pour une variation de l'enthalpie de pyrolyse entre $-2,5 \times 10^5$ et $-5 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$, les variations de températures dans la masse de matière réactive sont de l'ordre de 0,3 K et l'impact sur la perte de masse globale est infime. Ces résultats viennent confirmer et compléter ceux de LYON et al., 2012.

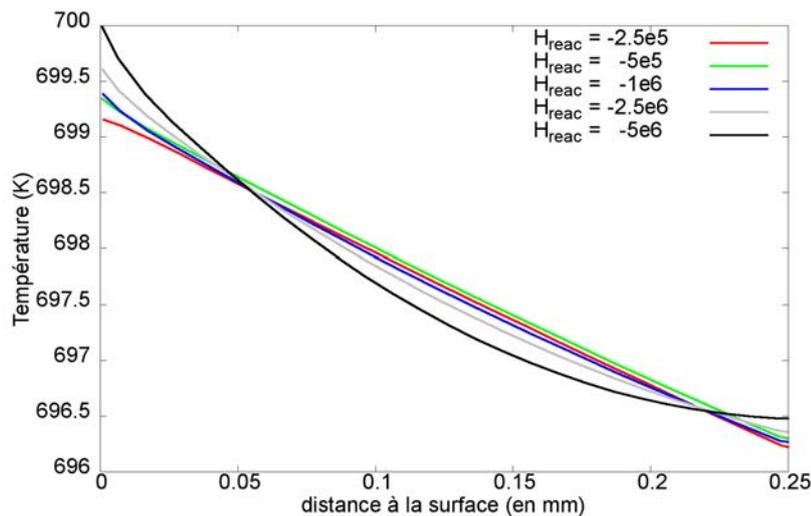


FIGURE 3.36 – Effet de l'enthalpie de pyrolyse endothermique sur le profil de température à mi-décomposition - 10 mg de polypropylène - vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$

En conclusion, concernant l'impact de l'endothermicité du matériau sur la réactivité et sur le profil de températures à l'intérieur de celui-ci, il s'est avéré que cette propriété intrinsèque avait peu d'influence sur le système, avec des différences de température de l'ordre de quelques dixièmes de K, pour les polymères classiques, pour lesquels l'enthalpie de pyrolyse varie entre quelques centaines de kJ et quelques MJ.

La seconde hypothèse investiguée est celle concernant les propriétés cinétiques du matériau. En effet, la loi d'Arrhénius utilisée dans les algorithmes d'identification présuppose généralement que le solide est isotherme. Il est donc intéressant d'évaluer l'effet de cette hypothèse avec un modèle de décomposition thermique tenant compte du gradient de température au sein du matériau.

Pour cela, la démarche a été la suivante :

- génération d'une courbe de perte de masse avec Thermakin, avec des constantes cinétiques correspondant à du polypropylène ($(A, E) = 1,54 \times 10^{20}, 3,6 \times 10^4$);
- utilisation de l'algorithme d'identification PSO (voir sections 4.3.1 et 5.1.2 pour plus de détails sur la méthode utilisée) pour calculer le couple $(A, E)_{isotherme}$. Celui-ci a pris les valeurs suivantes : $(A, E)_{isotherme} = 3,55 \times 10^{19}, 2,92 \times 10^4$;
- modélisation avec Thermakin en utilisant les paramètres cinétiques $(A, E)_{isotherme}$ et comparaison avec la courbe initiale.

Les résultats sont visibles sur le graphique 3.37.

Ces résultats mettent en exergue que, effectivement, le fait de supposer comme non-valide l'hypothèse isotherme a une influence sur les résultats d'essai. Toutefois, cette influence reste relativement limitée, avec un décalage de l'une des courbes par rapport à l'autre de l'ordre de 2 K. Il est intéressant de relever que l'injection des données $(A, E)_{isotherme}$ dans Thermakin se traduit par une réactivité légèrement supérieure par rapport au cas (A, E) (décalage des courbes vers les basses températures).

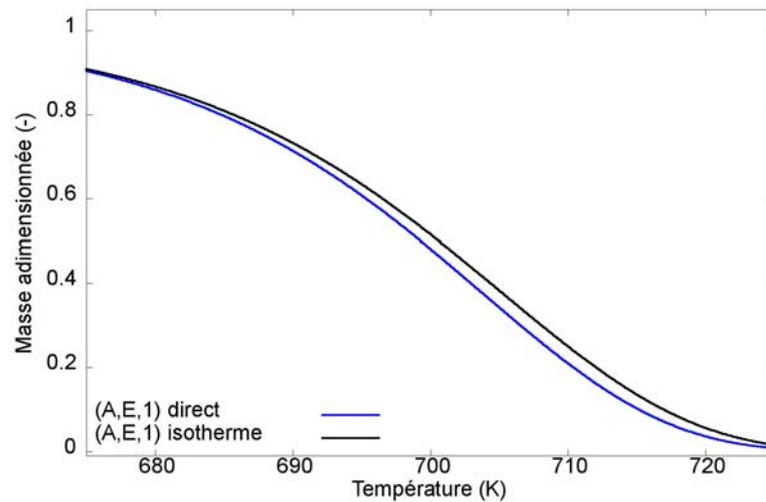


FIGURE 3.37 – Comparaison entre les résultats (A, E) et $(A, E)_{isotherme}$ pour 10 mg de polypropylène - agrandissement sur la zone réactive

À ce stade, l'utilisation de Thermakin n'a pas permis de mettre en évidence, sur la base des hypothèses de modélisation considérées, un effet notable de l'endothermicité et de l'invalidité de l'hypothèse isotherme sur les thermogrammes. La section suivante traite de l'usage de Thermakin pour reproduire les résultats expérimentaux sur l'effet de la diminution de la masse initiale, de la variation de la vitesse de chauffage et de la dilution.

3.3.2 Influence des conditions expérimentales

Dans cette partie, ce sont cette fois des variations dans les conditions expérimentales qui sont modélisées avec Thermakin afin de tenter de reproduire les résultats issus des essais du plan d'expérience de la section 2.3.1. Comme précisé ci-dessus, les effets des variations de la vitesse de chauffage sont évalués dans un premier temps. Dans un second temps, l'impact de la diminution progressive de la masse initiale et, enfin, la dilution en phase solide ont été évalués par le calcul.

En préambule, toujours dans l'optique d'évaluer numériquement l'influence de gradients de température sur la réactivité, l'intérêt de prendre en compte la variation de température entre la consigne et la zone sous le porte-échantillon est évalué. Les calculs ont consisté en deux séries, avec des vitesses de chauffage variant entre $0,02 \text{ K s}^{-1}$ et 1 K s^{-1} , pour des essais représentatifs de polypropylène avec une masse initiale de 10 mg. La première série intégrait comme condition aux limites en face inférieure la donnée expérimentale. La seconde (notée par la suite β_{isor} pour isotherme) intégrait une valeur égale à la consigne en face inférieure. Les résultats sont visibles sur la figure 3.38 en ce qui concerne l'effet sur la masse et sur les graphiques 3.39 pour les profils de température dans le solide.

Ces trois graphiques donnent une première indication, celle d'une influence très réduite de la prise en compte d'un décalage de température en dessous du porte-échantillon, par rapport à la consigne, malgré une différence de 5 K pour une vitesse de chauffage de 1 K s^{-1} et $-2,5 \text{ K}$ pour une vitesse de chauffage de $0,02 \text{ K s}^{-1}$. Ces résultats semblent donc indiquer que les écarts de température dans le matériau se compensent dans l'espace et dans le temps et ne mènent pas à des différences de réactivité telles que celles calculés

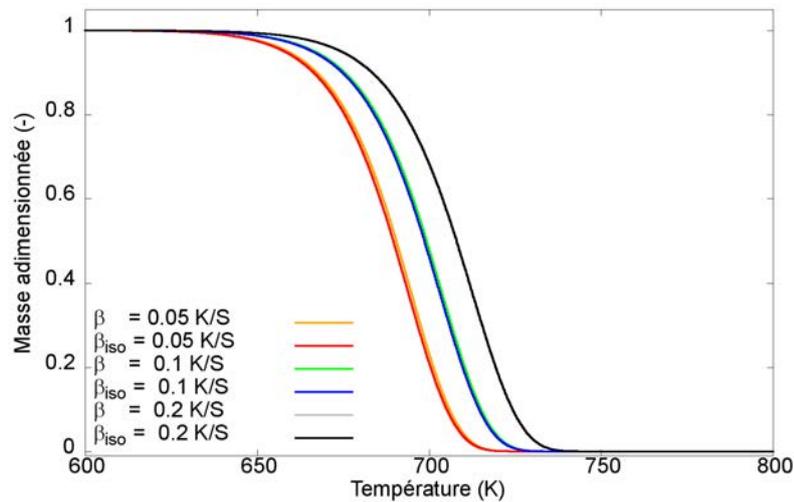


FIGURE 3.38 – Effet d’une variation de la température en face arrière du solide sur la perte de masse - 10 mg de polypropylène

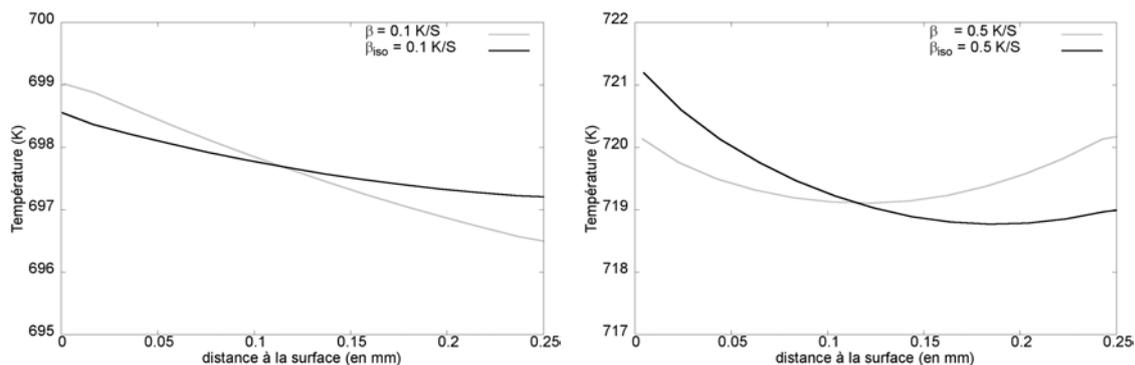


FIGURE 3.39 – Effet d’une variation de la température en face arrière du solide sur le profil de température dans le solide - 10 mg de polypropylène
 a) à une vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$ b) à une vitesse de chauffage de $0,5 \text{ K s}^{-1}$

dans le tableau 3.3.

Une fois obtenu ce résultat préalable, l’influence de la vitesse de chauffage sur les thermogrammes a fait l’objet de calculs. Dans le graphique 3.40, les résultats obtenus numériquement sont visibles dans la partie gauche, quand les résultats expérimentaux sont visibles sur la partie droite.

De prime abord, l’effet de la vitesse de chauffage sur les thermogrammes semble correctement reproduit lors de l’usage de Thermakin. Toutefois, une telle représentation permet uniquement de visualiser l’effet du changement de variable $T = \beta t + T_i$ lorsqu’est tracée la masse en fonction de la température. Pour s’affranchir de cet effet, la représentation des résultats du graphique 3.40 sous la forme déjà utilisée $T \rightarrow \beta \ln m/m_0$ est choisie. Le résultat est visible sur le graphique 3.41.

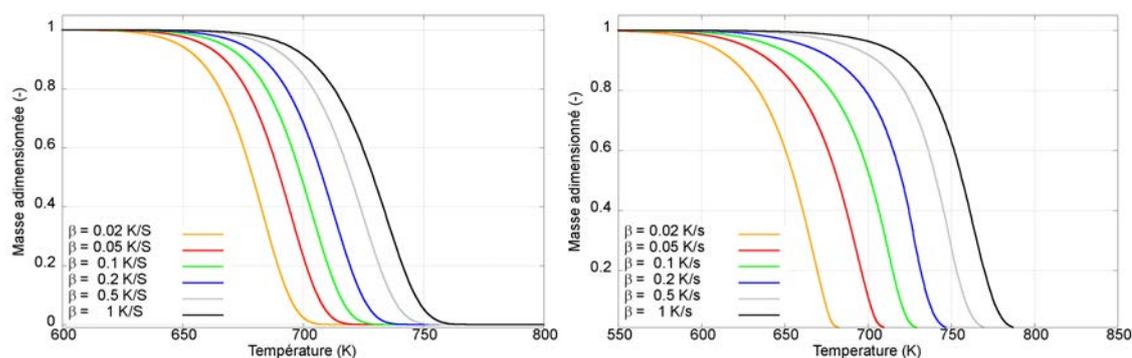


FIGURE 3.40 – Effet de la variation de la vitesse de chauffage entre $0,02 \text{ K s}^{-1}$ et 1 K s^{-1} - 10 mg de polypropylène a) résultats Thermakin b) résultats expérimentaux

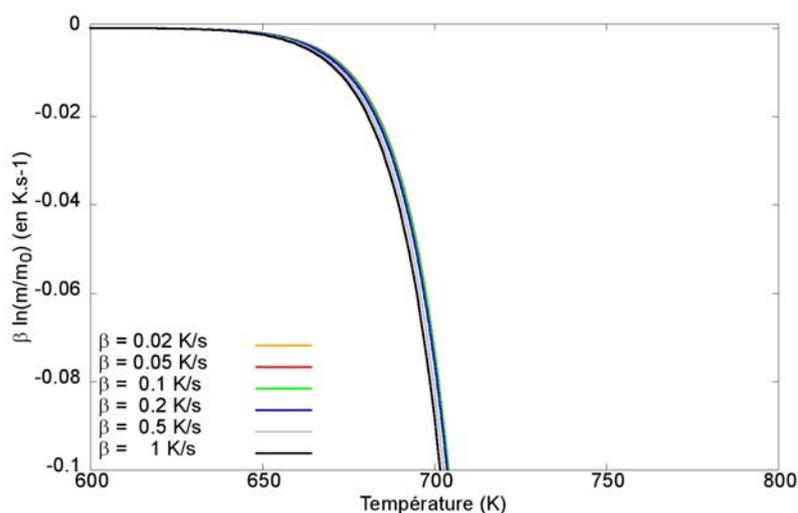


FIGURE 3.41 – Représentation $T \rightarrow \beta \ln m/m_0$ de l'effet de la vitesse de chauffage - données modélisées

Le graphique 3.41 montre que les calculs réalisés avec Thermakin renvoient un résultat très proche de ce qui est attendu *via* le modèle théorique, avec une très faible dépendance de $\beta \ln m/m_0$ à β . Les quelques différences observées sont très probablement imputables aux gradients de température au sein du matériau modélisé. Toutefois, ces résultats sont très éloignés des constats expérimentaux présentés aux sections 2.3.3 et 3.1.3, et rappelés au graphe 3.42.

Là encore, sur la question de l'effet de la vitesse de chauffage, les résultats obtenus avec Thermakin, toujours sur la base des hypothèses de modélisation utilisées, ne permettent pas de reproduire les résultats expérimentaux observés. Ces résultats permettent tout au plus de vérifier le code par rapport à plusieurs des sous-modèles utilisés, et en particulier le modèle cinétique $(A, E, 1)$.

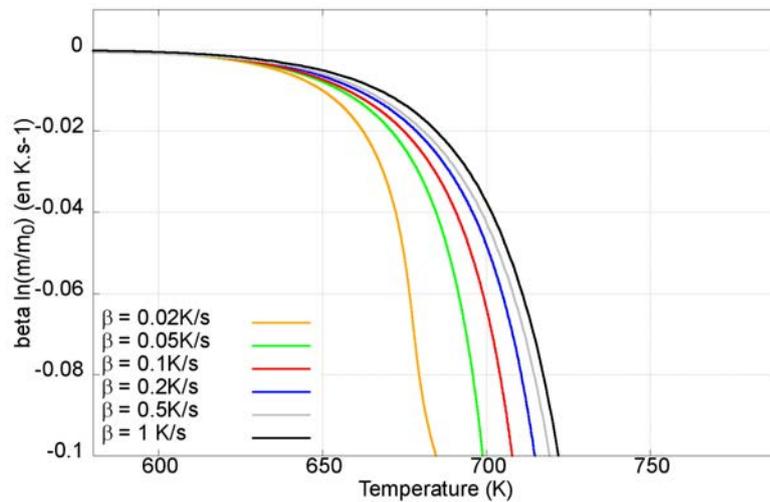


FIGURE 3.42 – Représentation $T \rightarrow \beta \ln m/m_0$ de l'effet de la vitesse de chauffage - données expérimentales

Dans un deuxième temps, une série de calculs a été réalisée afin d'étudier la réponse du code par rapport à la problématique de la masse initiale. Des calculs avec des masses initiales variant de 10 à 0,156 mg ont été effectués (masse initiale divisée par 2 entre deux calculs consécutifs), pour une vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$. Les résultats bruts sont visibles sur les graphiques 3.43.

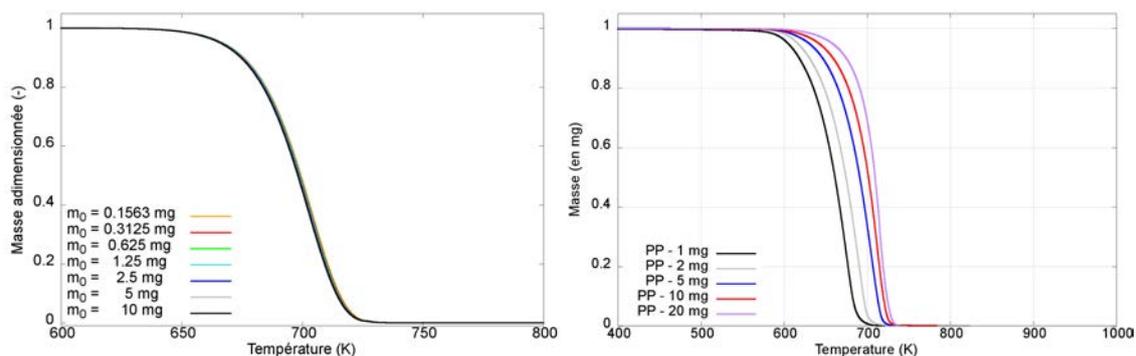


FIGURE 3.43 – Effet de la variation de la masse initiale de polypropylène pour une vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$ - a) Modélisation Thermakin b) Résultats expérimentaux

Une nouvelle fois, les résultats obtenus par la modélisation ne corroborent pas les observations expérimentales. Les graphiques 3.43 font encore une fois apparaître une quasi-indépendance des résultats à la masse initiale, conformément aux prévisions théoriques. Le graphique 3.44 montre le profil de température avant le début de réaction en fonction de l'épaisseur normalisée de l'échantillon. Celui-ci permet de constater que le déficit de température varie entre $0,5 \text{ K}$ et $1,5 \text{ K}$.

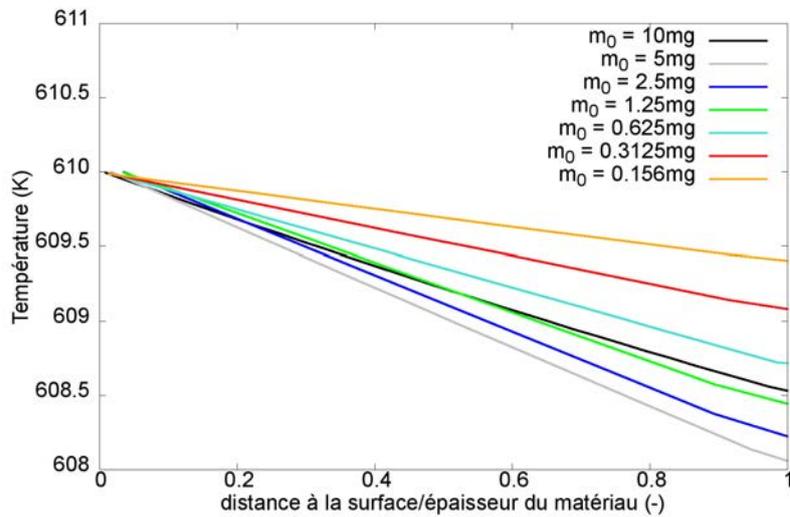


FIGURE 3.44 – Profil de température dans le solide avant le début de réaction en fonction de l'épaisseur normalisée de l'échantillon

Pour finir sur les comparaisons entre tendances expérimentales et modélisation Thermakin, l'effet de la dilution en phase solide a été simulé. Cela a été effectué en faisant varier la proportion PP/Al_2O_3 . Cette approche présente une limite certaine sur la capacité à calculer la conductivité thermique équivalente du mélange. Elle est ici considérée comme la moyenne pondérée de la fraction massique des conductivités des constituants. Pour les autres propriétés du mélange, le modèle est supposé être représentatif de la réalité. Les résultats des modélisations sont présentés sur les graphiques 3.45, avec à gauche la perte de masse globale et à droite la vitesse de perte de masse.

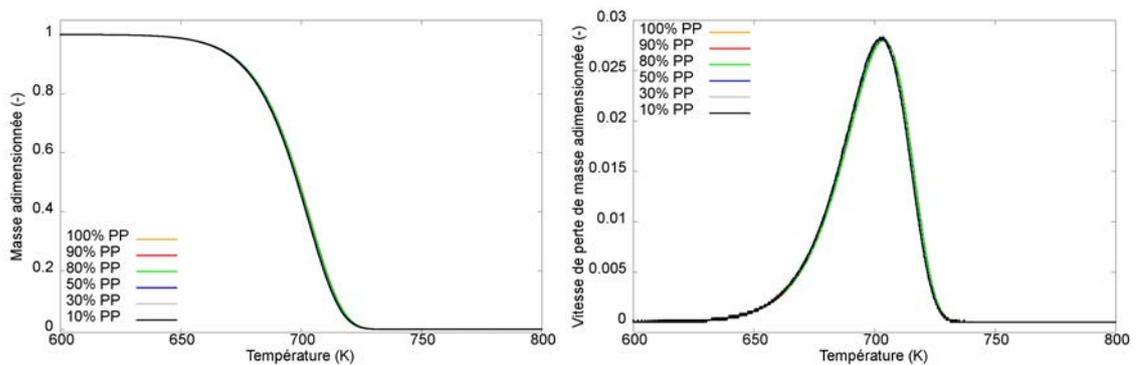


FIGURE 3.45 – Effet de la dilution sur des échantillons de 10 mg de mélange - vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$ - a) Perte de masse b) Vitesse de perte de masse

Sur cette dernière comparaison, il est encore visible que le modèle ne reproduit nullement les variations expérimentales, tant sur les variations de réactivité que sur la dissociation de réactions.

En synthèse des deux dernières sections, lesquelles détaillent les résultats obtenus avec Thermakin, les points suivants méritent d'être relevés :

- les calculs mettent en évidence un gradient de température de plusieurs K ;
- la faible influence de la différence de température en face inférieure sur les résultats de modélisation a été constatée ;
- les gradients de température dans le solide peuvent probablement être compensés dans un laps de temps faible, lors des essais à profil dynamique ;
- l'incapacité à reproduire chacun des comportements expérimentaux observés s'écartant des prédictions théoriques ;

3.3.3 Vers une remise en question des hypothèses du modèle

Étant donnés les constats précédents, il semble logique de revenir sur les hypothèses de modélisation effectuées. En particulier, il a été vu à la section 2.2.3 que la plupart des matériaux considérés répondaient aux critères $Bi \ll 1$ et $Fo \gg 1$. De tels régimes thermiques permettent de considérer que la température du solide est constante ou homogène, et que le temps caractéristique de variation de la température est petit devant le temps caractéristique de chauffage (SACADURA, 2015).

Concernant le critère $Bi \ll 1$, les simulations effectuées permettent de constater que, en l'absence de décomposition, les profils de température dans le solide réactif ont la forme d'une droite, et donc que les profils de température dans l'ensemble du système peuvent correspondre à ce qui est obtenu dans les calculs de résistance thermique à flux de chaleur constant. De plus, dans l'hypothèse $Bi \ll 1$, en sus de la possibilité de considérer la température comme homogène dans le matériau, il est évoqué la présence d'un saut de température à l'interface (la pénétration du flux thermique par convection étant le facteur limitant par rapport à la conduction dans le matériau).

Il est donc probable que le comportement de l'échantillon à l'ATG soit en réalité régi par un programme de température générant, dans la phase gazeuse, un environnement présentant des températures nettement supérieures à celles de la phase solide, dont la montée en température serait limitée par un coefficient de transfert global, représentatif de transferts convectifs et radiatifs, très délicat à estimer, de l'ordre de 10^2 à $10^3 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ (une telle estimation ne pouvant être réalisée que par modélisation inverse). Dans cette configuration, la température mesurée en face inférieure, systématiquement inférieure à la consigne, s'expliquerait alors par un coefficient de transfert thermique légèrement plus faible dans cette zone du fait de l'inhomogénéité de l'écoulement autour de l'échantillon.

À titre d'illustration, le graphique 3.46 met en avant l'impact de la variation du coefficient de transfert global entre 10^1 à $5 \times 10^3 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ sur la perte de masse globale, en considérant une vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K s}^{-1}$ et un échantillon de 10 mg. Le coefficient de transfert global en face inférieure est supposé égal au coefficient en face supérieure.

L'examen des profils de température à 625 K est encore plus instructif, et est visible sur l'illustration 3.47. Il montre bien que, tant que le coefficient de transfert n'est pas assez important, un écart plus ou moins important se creuse entre la température de consigne et la température en surface de l'échantillon, illustrant par là-même le concept de saut de température à l'interface.

La problématique reste donc, comme dans de nombreux problèmes de thermique, d'être en mesure d'évaluer une valeur approchée pour le coefficient de transfert global.

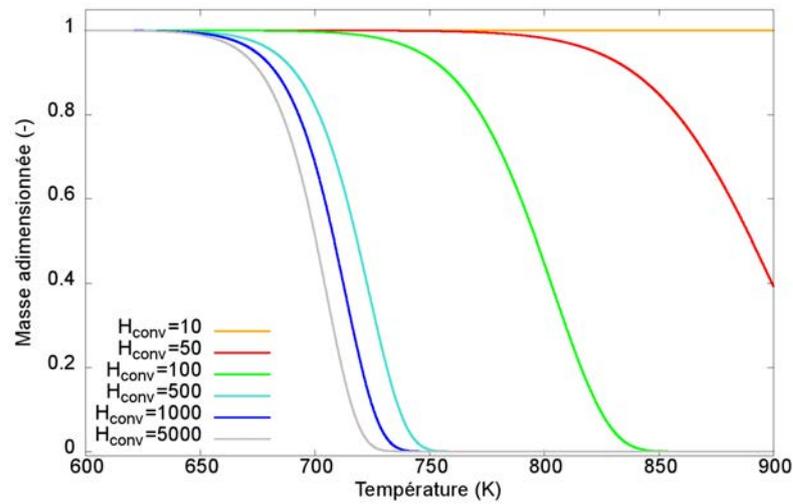


FIGURE 3.46 – Effet du coefficient de transfert sur la perte de masse globale

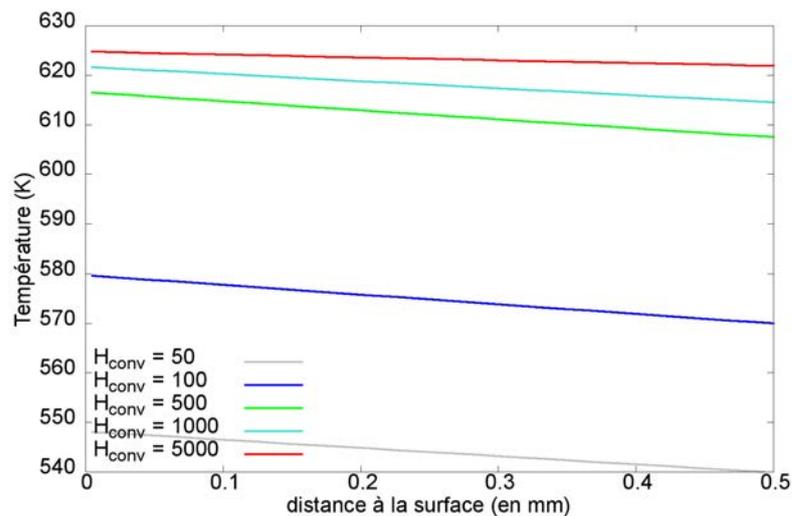


FIGURE 3.47 – Effet du coefficient de transfert sur le profil de température pour une température de consigne de 625 K

Cela est effectué en revenant à la définition de τ_{lag} . Cette constante temporelle, correspondant au décalage temporel entre la consigne et la température de surface de l'échantillon, est de l'ordre de 90 s pour une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} . Cela représente un décalage de **température** de 15 K. Le graphique 3.49 montre la différence de température entre la consigne et la surface de l'échantillon pour des valeurs de h_{eq} comprises entre 100 et $450 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

La figure 3.50 illustre, à titre indicatif, l'effet induit par ces différents coefficients de transfert convectif sur la perte de masse globale.

Sur la base des hypothèses citées ci-dessus, un coefficient de transfert convectif de $250 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, correspondant à une différence de température approximative de 15 K sur les profils à 500 K et 625 K, est retenu dans les calculs qui vont suivre.

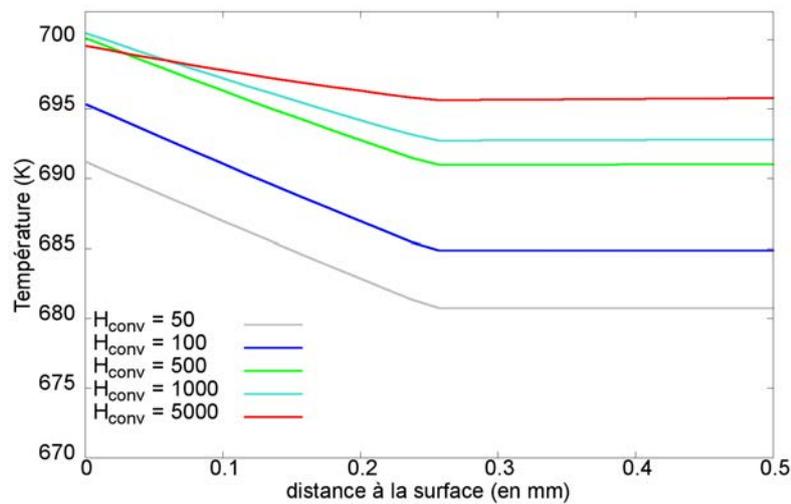


FIGURE 3.48 – Effet du coefficient de transfert sur le profil de température à mi-décomposition

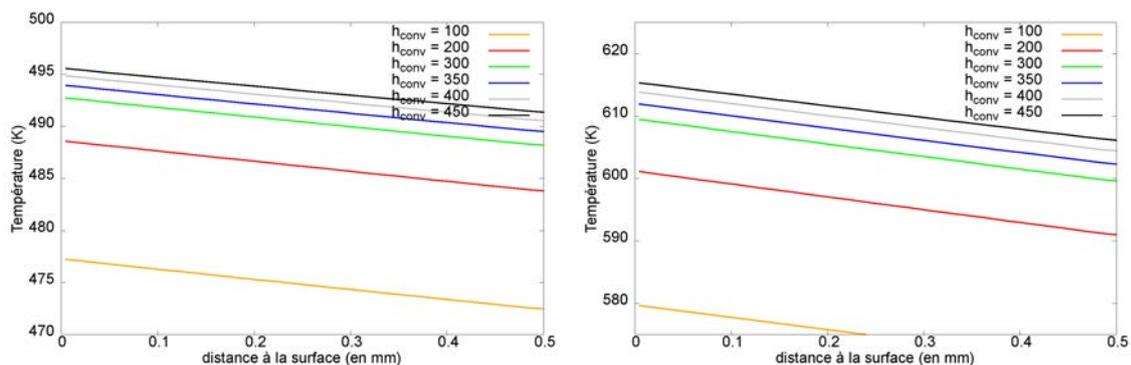


FIGURE 3.49 – Effet du coefficient de transfert global sur le profil de température pour une température de consigne de 625 K - raffinement entre 100 et $450 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

Ainsi, dans un contexte d'évaluation qualitative de l'intérêt d'une modélisation intégrant le critère $Bi \ll 1$ avec $h_{conv} = 250 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, les impacts liés à la diminution de la masse initiale, de la vitesse de chauffage et de la dilution sont présentés sur les graphiques 3.51 (perte de masse globale), 3.52 (représentation $\beta \ln m/m_0 = f(T)$) et 3.53 (vitesse de perte de masse).

La figure 3.51 appuie le fait que cette hypothèse ne conduit pas à une modification des profils de thermogrammes dans le cadre d'une diminution de la masse initiale. Une déduction possible de ce résultat est que l'hypothèse d'un coefficient de transfert global constant lorsque l'épaisseur d'échantillon varie, ou plutôt, dans le cas présent, lorsque la distance entre la surface libre d'échantillon et le bord supérieur du creuset varie, n'est pas représentative de la réalité. Il est d'ailleurs logique de considérer que l'augmentation du volume entre le bord du creuset et le matériau a une influence importante sur l'écoulement en surface de l'échantillon, et donc sur le transfert thermique en surface.

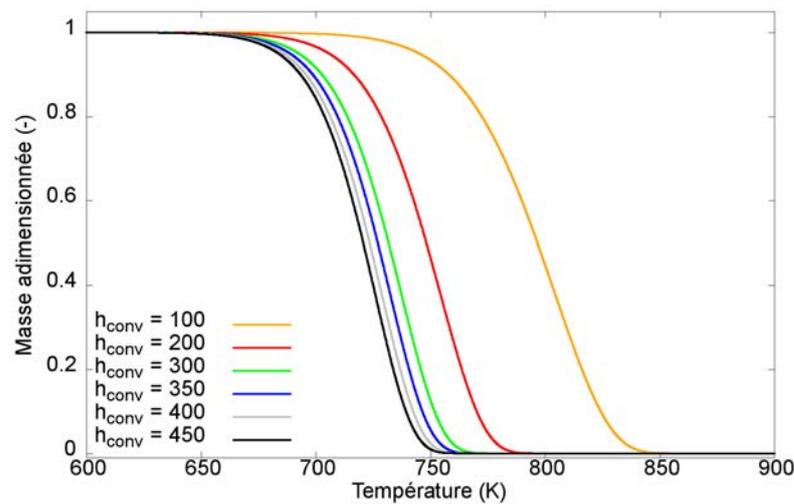


FIGURE 3.50 – Effet du coefficient de transfert convectif sur la perte de masse globale - raffinement entre 100 et 450 $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$

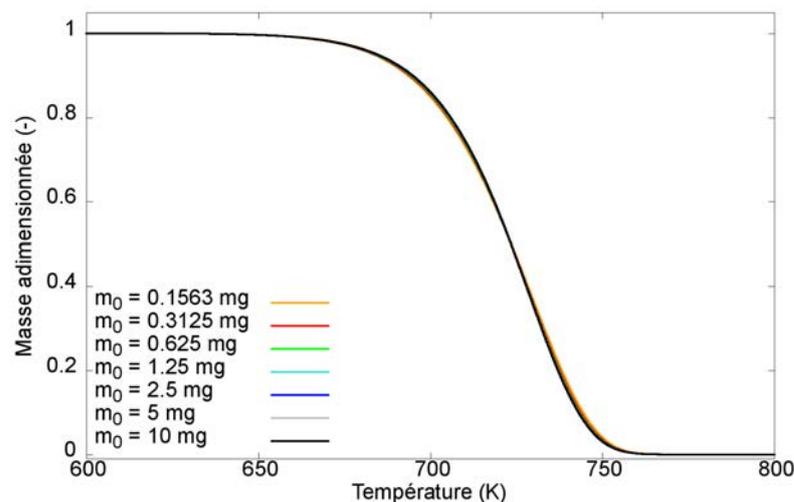


FIGURE 3.51 – Influence d'une condition aux limites de *Neumann* avec $h_{conv} = 250 \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ sur les thermogrammes en faisant varier la masse initiale de l'échantillon

Une autre hypothèse pour expliquer la difficulté à reproduire la dépendance des thermogrammes à la masse initiale serait l'absence de prise en compte d'autres modèles de réactivité chimique au sein du solide (par exemple, une réactivité liée à la pression partielle de produits à l'interface solide/fluide).

La figure 3.52 montre une évolution du profil de la fonction $T \rightarrow \beta \ln m/m_0$, laquelle commence à faire nettement apparaître une dépendance à la vitesse de chauffage, comme cela est observé expérimentalement. Toutefois, la dispersion des résultats pour $\beta \ln m/m_0 = -0.5$ n'est pas aussi marquée que pour les essais, montrant que l'hypothèse

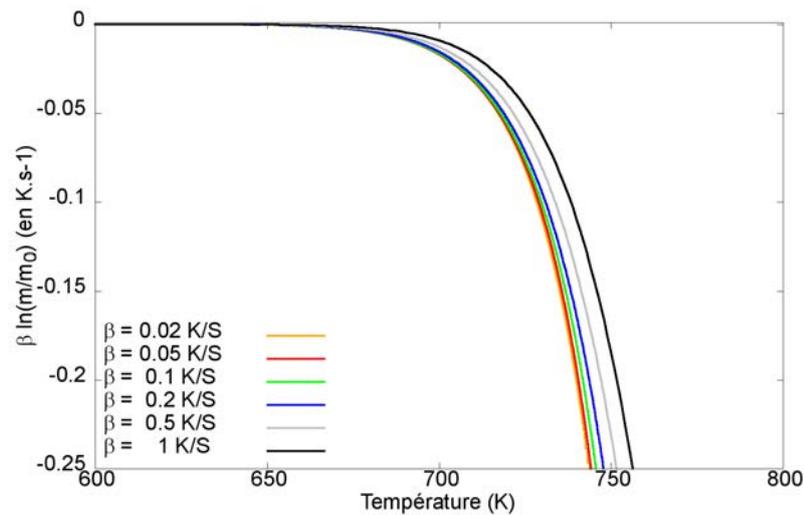


FIGURE 3.52 – Représentation de $T \rightarrow \beta \ln m/m_0$ pour du polypropylène, avec un coefficient de transfert convectif de $250 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ aux surfaces supérieures et inférieures

d'un h_{conv} constant n'est pas suffisante pour reproduire le phénomène.

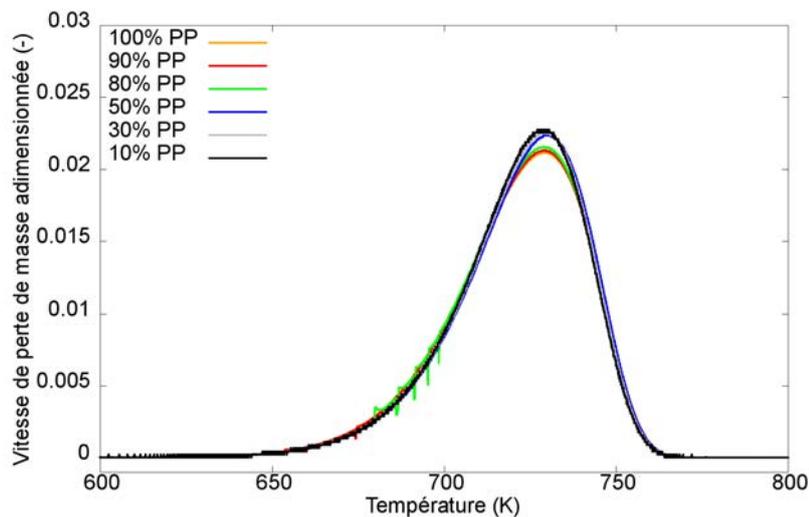


FIGURE 3.53 – Effet de la dilution en phase solide, avec un coefficient de transfert convectif de $250 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ aux surfaces supérieures et inférieures

La figure 3.53 montre que le retour dans l'hypothèse thermiquement mince ne permet pas de reproduire la dissociation des pics réactionnels au-delà de 50% de dilution, ni même un décalage de réactivité, tel que cela a été constaté sur les essais réalisés. Au stade d'avancement des présents travaux, cet effet reste inexpliqué. L'hypothèse qui semble la plus probable serait celle d'une analogie avec le comportement au cône calorimètre d'un matériau charbonneux ou chargé avec une matrice inerte (SCHARTEL et HULL, 2007). Dans

le cadre d'expériences avec un isolant en partie basse (permettant une croissance en température dans le solide tout au long de l'essai), l'apparition d'un second pic de perte de masse est constatée lorsque la charge inerte augmente dans le matériau. La phase intermédiaire entre les deux pics de perte de masse est alors imputable à un effet *écran* de la masse non-réactive par rapport au transfert thermique dans le solide.

En synthèse de ces modélisations exploratoires, le graphique 3.54 prend en compte la différence de température entre la consigne et la température de surface, tout en intégrant la correction du τ_{lag} .

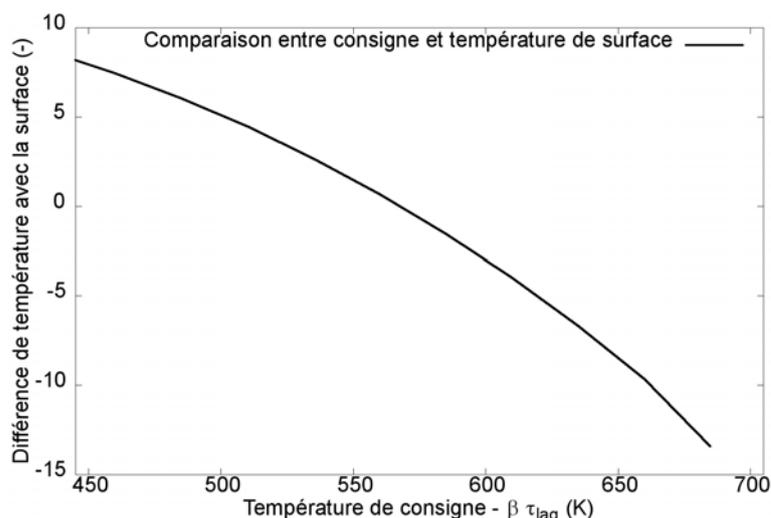


FIGURE 3.54 – Différence de température entre la consigne et la température de surface, avec la correction τ_{lag} - 10 mg de polypropylène avec β égal à $0,1 \text{ K min}^{-1}$

Ce graphique montre que le traitement de la question du transfert thermique entre l'ambiance du four et l'échantillon est nettement plus complexe et doit être raffiné par rapport à la prise en compte d'un coefficient de transfert global constant. L'écart se creuse entre la consigne modifiée et l'échantillon, montrant la nécessaire évolution de ce coefficient en fonction de la plage de température au cours de l'essai. Sans compter que, au-delà de 600 K, les effets radiatifs ne peuvent plus être négligés dans le cadre d'un bilan thermique équilibré au niveau du creuset. Il est très probable que, au sein de l'analyseur thermogravimétrique, la procédure interne de calibrage soit également complexe, pour prendre en compte à la fois les effets convectifs et radiatifs entre le creuset et son environnement.

En conclusion, de nombreuses difficultés ont été relevées dans ce chapitre quant à la caractérisation fine d'un essai à l'analyseur thermogravimétrique. Du point de vue expérimental, les points les plus marquants sont :

- l'inhomogénéité en température au sein du matériau, liée à des transferts thermiques inégaux entre la face supérieure et la face inférieure, ainsi qu'à un profil de type *résistance thermique* dans le système *matériau + creuset + porte-échantillon* ;
- une difficulté à observer expérimentalement une convergence en masse, même à masse réactive très faible, dans les essais réalisés. Même si cette convergence devait être effective, sur la base des calculs réalisés et au sens de la norme L_2 , celle-ci intervient à des masses très en-deçà de celles suggérées par la théorie et de celles qu'il est réaliste de tester sur les analyseurs thermogravimétriques standards ;
- l'impact de la dilution en phase solide du polypropylène par de l'alumine a conduit à des thermogrammes à deux maxima de réactions lorsque la dilution était supérieure à 50%. Un tel résultat n'est pas expliqué à ce jour ; d'autant plus qu'un tel comportement n'a pas été observé lors de la dilution de l'oxalate de calcium avec l'alumine.

Du point de vue de la représentation des phénomènes suite à leur mise en équation et leur modélisation dans un code aux différences finies, les éléments les plus notables sont :

- l'utilisation d'une condition aux limites de type *Dirichlet* n'est pas adaptée à toute réflexion sur l'influence des paramètres énergétiques, cinétiques et physico-chimiques au sein du matériau. En effet, imposer des conditions thermiques aux surfaces solides revient à contredire l'hypothèse d'un nombre de Biot petit et lisse les effets de saturation du transfert thermique à l'interface et les effets de puits de chaleur liés à l'endothermicité du matériau ;
- une représentation du système avec un coefficient de transfert convectif constant tout au long de l'essai ne donne pas satisfaction, ne tenant pas compte des évolutions spatiales et chimiques à l'interface solide/gaz et de l'augmentation de l'importance des transferts radiatifs aux hautes températures ;
- la prise en compte du creuset et du porte-échantillon, le premier généralement en alumine, aluminium ou platine, le second en alumine, s'avère importante pour ne pas surestimer les températures dans la matière réactive.

Ce chapitre a donc mis en évidence le caractère non-trivial des conditions thermiques régnant aux frontières du matériau soumis aux phénomènes de décomposition thermique. Des recherches supplémentaires s'avèrent nécessaires dans le but de reproduire cet environnement par le calcul en vue de réduire les erreurs de modélisation liées au transfert thermique lors de la caractérisation de matériaux à ces petites échelles.

Toutefois, les transferts thermiques ne sont *a priori* pas les seuls phénomènes à l'origine des difficultés de modélisation de la décomposition à petite échelle. Un autre champ d'amélioration peut être trouvé du côté du modèle cinétique de décomposition. Celui-ci, à ce stade, repose toujours sur des bases théoriques pratiquement inexistantes et une formulation donnant lieu à des effets de compensation difficiles à expliquer (VYAZOVKIN et WIGHT, 1998 et GALWEY, 2004). Le chapitre suivant vise à donner à la fois un formalisme et une formulation adéquates pour la constante cinétique qui est le terme central, très non-linéaire, au coeur des calculs de cinétique de décomposition.

Chapitre 4

Modèle de constante de réaction hors approximation d'Ellingham

Le chapitre 4 se décompose de la manière suivante. Dans une première section sont rappelées les bases de thermodynamique permettant de replacer dans son contexte la théorie du complexe activé et ses implications sur des termes d'entropie, d'enthalpie et de constante de temps caractéristique.

Dans la deuxième section, le modèle cinétique obtenu en dehors de l'approximation d'Ellingham est exprimé.

Enfin, dans la troisième section, quelques corollaires et développements théoriques sont présentés, à la suite du modèle proposé, et sur son positionnement par rapport à d'autres modèles de référence.

4.1 Quelques éléments de thermodynamique

Les bases théoriques du modèle cinétique qui sera présenté par la suite prennent leurs racines à partir d'éléments issus de la thermodynamique. Il convient donc dans un premier temps de poser les rappels nécessaires à la bonne compréhension du-dit modèle, avant de le décrire dans le détail dans un second temps et de formuler quelques remarques sur les termes qui le constituent.

4.1.1 Fondamentaux

Vu comme un réacteur chimique, l'échantillon de matériau considéré présente les caractéristiques suivantes.

Le système est considéré comme un volume élémentaire de matière condensée, parfaitement mélangé et isotrope, considéré à tout instant en équilibre thermique avec les espèces gazeuses dans son environnement immédiat. De plus, il est supposé que l'hypothèse du milieu continu s'applique au problème considéré, permettant de définir les fonctions de champ telles que la masse, la température, la pression, ...

À cette hypothèse du milieu continu s'ajoute logiquement celle de l'existence d'une température thermodynamique locale, autorisant le recours au formalisme et aux fonctions thermodynamiques à partir desquelles est définie ladite température.

Le volume de contrôle est de surcroît supposé thermiquement mince, permettant de postuler l'existence de *la* température du système et de transferts thermiques infiniment rapides. Enfin, les effets de pression sont considérés dans un premier temps comme négligeables par rapport aux phénomènes inhérents à la phase condensée et à la production d'espèces lors de la réaction de décomposition.

Une fois ces hypothèses posées, la réaction simplifiée considérée ci-dessous peut être envisagée soit du point de vue de la thermodynamique, soit de celui de la cinétique chimique. La réaction de décomposition considérée est identique à celle présentée à la section 1.1.1 :



Du point de vue de la **thermodynamique**, on considère des réactions à l'équilibre ou en quasi-équilibre pour permettre la prédiction du sens de déplacement d'un équilibre lorsque le système est soumis à une évolution.

Cependant, expliciter une réaction du point de vue de la thermodynamique impose de rappeler quelques définitions.

Pour commencer, une grandeur de réaction est, par définition, associée à une équation-bilan et prend la forme suivante :

$$\Delta_r X(T) = \sum_i \nu_i X_{m,i}(T) \quad (4.2)$$

Où $X_{m,i}$ est une grandeur molaire, associée à l'espèce i , et les ν_i représentent les coefficients algébriques de l'équation-bilan associée (positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs). Pour les grandeurs standards (c'est-à-dire prises dans leur état thermodynamique standard, à une pression de 10^5 Pa), elle peut également s'écrire sous la forme suivante, appelée Loi de Hess, applicable uniquement aux fonctions d'état :

$$\Delta_r X^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f X_{m,i}^0(T) \quad (4.3)$$

Où $\Delta_f X_{m,i}^0$ est une grandeur molaire standard de formation, laquelle ne dépend que de la température. Dans le présent contexte, les grandeurs considérées sont l'enthalpie, l'entropie, l'enthalpie libre et la capacité thermique. Lorsque rapportées à une unité de masse ou à une mole, ce sont des grandeurs intensives prises sous leur forme la plus générique et qui ne dépendent que de la température.

En revenant à l'équation-bilan de la réaction considérée, l'évolution du système est représentée par un potentiel thermodynamique permettant de prédire cette dernière. Les potentiels les plus souvent rencontrés sont l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'énergie libre F et l'enthalpie libre G (ou énergie de Gibbs). Pour une évolution isotherme et isobare, à pression proche de la pression standard, ce potentiel thermodynamique s'identifie à l'enthalpie libre standard de la réaction, $\Delta_r G^0(T)$.

Avec, par définition, la formulation de l'enthalpie libre :

$$G = H - TS \quad (4.4)$$

Où T et S représentent respectivement la température thermodynamique et l'entropie du système.

Par définition, la loi d'action de masse (GUDBERG et WAAGE, 1864) introduit la constante d'équilibre liée à une transformation, K^0 , définie comme étant le produit des activités des constituants à l'équilibre, avec la relation suivante :

$$\Delta_r G^0(T) + RT \ln K^0(T) = 0 \quad (4.5)$$

avec

$$K^0(T) = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (4.6)$$

Où les a_i représentent l'activité du composant i et les ν_i sont décrits précédemment. Dans le présent contexte, $\forall i, |\nu_i| = 1$.

À partir de l'expression 4.4, et en rappelant que par définition, $S = -(\partial G/\partial T)_P$, il est possible d'en déduire la loi de Gibbs-Helmholtz (celle-ci fait apparaître des dérivées droites dans la mesure où les grandeurs standards de réaction ne dépendent que de la température). En effet :

$$\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} = \frac{\Delta_r G^0(T)}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} \quad (4.7)$$

En reconnaissant dans le terme de droite la différentielle de G/T par rapport à T à pression constante, la réécriture de l'expression ci-dessus donne la loi de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H}{T^2} \quad (4.8)$$

Enfin, en combinant 4.5 et 4.8, on obtient l'expression suivante, connue sous le nom de relation de Van't Hoff (VAN'T HOFF, 1884).

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2} \quad (4.9)$$

Ce dernier est le premier chercheur à avoir mis en avant un tel comportement thermodynamique, sans toutefois, à l'époque, en expliciter les fondements théoriques.

Pour conclure cette section, rappelons enfin les lois de Kirshhoff pour une transformation isotherme et isobare, qui peuvent être redémontrées à partir des relations ci-dessus et surtout de la définition $\frac{\partial H^0}{\partial T}_P = C_p^0$:

$$\begin{cases} \frac{d\Delta_r^0 H}{dT} = \Delta_r C_p^0 \\ \frac{d\Delta_r^0 S}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T} \end{cases} \quad (4.10)$$

Ces équations peuvent également être exprimées sous leur forme intégrale, en introduisant une température de référence, T_0 , qui sera discutée au chapitre 4.2.1 :

$$\begin{cases} \Delta_r^0 H(T) = \Delta_r^0 H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0(T) dT \\ \Delta_r^0 S(T) = \Delta_r^0 S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T} dT \end{cases} \quad (4.11)$$

Lors des transformations sans changement d'état, le poids relatif des deux termes de l'expression liée à l'enthalpie est de l'ordre de 1 pour 1000, $\Delta_r^0 H(T_0)$ étant de l'ordre de 10^7 à $1 \times 10^8 \text{ J kg}^{-1}$ et $\Delta_r C_p^0(T_0)$ de 10 à $100 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (en considérant une réaction sur une plage de températures d'une centaine de degrés K).

Ce constat conduit à formuler une approximation très répandue, dite **approximation d'El-lingham**, se traduisant par :

$$\forall T, \Delta_r C_p^0(T) = 0 \quad (4.12)$$

On retrouve cette hypothèse, par exemple, dans l'étude des diagrammes d'oxydation des métaux en phase solide ou dans les cycles thermodynamiques sans changement de

phase.

Supposant vérifiée l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie libre de réaction s'écrit alors de la manière suivante, issue de l'équation 4.4 :

$$\Delta_r^0 G(T) = \Delta_r^0 H(T_0) - T \cdot \Delta_r^0 S(T_0) \quad (4.13)$$

4.1.2 Théorie du complexe activé

Les relations décrites par Arrhénius, dans le domaine de la cinétique chimique, et Van't Hoff, dans le domaine de la thermodynamique, présentent des similitudes intéressantes. En effet, la loi d'Arrhénius pour la constante cinétique s'écrit en réalité sous la forme suivante, d'ailleurs inspirée à l'époque des travaux de Van't Hoff (LAIDLER, 1984a) :

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (4.14)$$

Les similitudes entre les lois d'Arrhénius (équation 4.14) et de Van't Hoff (équation 4.9) sont très claires et justifient l'intérêt d'une passerelle entre le formalisme - limité - de la cinétique et celui - exhaustif - de la thermodynamique. La passerelle mentionnée ci-dessus et déjà évoquée à la section 1.2.1, a donc été développée par Eyring, le père de la théorie dite *du complexe activé* (également appelée théorie de l'état de transition, EYRING, 1935), largement utilisée, par exemple, en chimie organique. À l'origine, ses développements dans le domaine de la cinétique chimique ont été stimulés par les apports récents de la mécanique quantique. La question de savoir comment l'énergie potentielle des noyaux et des électrons des molécules en interaction pouvait varier lorsque celles-ci entrent en contact s'est alors substituée à la notion classique de choc entre sphères rigides.

Eyring a d'abord démontré le concept de complexe activé sur une réaction très simple, celle de la réaction d'un atome d'hydrogène sur une molécule de dihydrogène (EYRING et POLYANI, 1931). Le complexe activé ressemble ainsi à une molécule stable standard, à la différence près que l'un de ses degrés de liberté de vibration fait défaut, ayant été transformé en une translation liée à la réaction qui conduit à la fragmentation du complexe. La caractéristique essentielle de cette théorie est que la notion de choc entre sphères rigides est remplacée par une transformation progressive et continue des réactifs en produits. Concrètement, cette théorie stipule que la vitesse de réaction est contrôlée par le nombre de complexes franchissant, par unité de temps, la barrière énergétique de la réaction. À ce stade il convient de préciser que cette vitesse de réaction ne tient compte ni du mode de formation de ce complexe, ni des étapes intermédiaires existant entre les réactifs et les complexes activés. Pour la détermination de la concentration en complexes activés, il est admis dans la théorie que ceux-ci sont en équilibre avec les réactifs, dans le cadre d'une hypothèse d'état quasi-stationnaire. Cette hypothèse reste discutable à ce stade dans le sens où le complexe activé n'est pas, à proprement parler, dans un état d'équilibre stable, étant donné qu'il correspond à un maximum d'énergie potentielle et non à un minimum.

Pour ce qui est de la vitesse de franchissement de la barrière énergétique liée à la formation du complexe activé, elle est fonction de la fréquence de fractionnement du complexe activé en produits de décomposition. Cette fréquence est égale à $E_{vibration}/h$, où $E_{vibration}$ est l'énergie moyenne associée à la vibration qui provoque la décomposition et h toujours la constante de Planck. Or cette vibration ne sera efficace que si cette énergie $E_{vibration}$ est supérieure ou égale à l'énergie potentielle de liaison $E_{potentielle}$. La mécanique quantique

stipule que cette énergie potentielle est égale à $k_B T$.

Ainsi le critère d'une énergie de vibration supérieure ou égale à l'énergie potentielle de la liaison réactive conduit à l'expression du facteur de fréquence, ν :

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \quad (4.15)$$

Dans ce cadre, la constante de réaction prend la forme suivante, en notant K^\ddagger la constante d'équilibre de formation des complexes activés :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \quad (4.16)$$

La théorie du complexe activé permet également d'exprimer la constante d'équilibre ci-dessus en introduisant la variation d'énergie de Gibbs entre les réactifs et le complexe activé :

$$K^\ddagger = \exp \frac{-\Delta_r G(T)^{0,\ddagger}}{k_B T} \quad (4.17)$$

Ainsi, en revenant à la définition de l'énergie de Gibbs, il est donc possible d'écrire la constante cinétique sous la forme :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \frac{\Delta_r S(T)^{0,\ddagger}}{k_B} \cdot \exp -\frac{\Delta_r H(T)^{0,\ddagger}}{k_B T} \quad (4.18)$$

Les hypothèses majeures ayant mené à cette formulation sont évoquées à la section 1.2.1. Cette théorie est souvent citée par des auteurs de référence (BATIOT, 2014, BURNHAM et BRAUN, 1999, GALWEY, 2004, L'VOV, 2015, LAIDLER, 1983, VYAZOVKIN et WIGHT, 1998 et YOUNG, 1966) comme une trame théorique solide pour la théorie cinétique en phase solide. Ces auteurs considèrent généralement que l'influence du facteur de fréquence, $k_B T/h$, est mineure, voire négligeable. Considérant également implicitement que l'approximation d'Ellingham s'applique au système, alors l'expression résultante est similaire et équivalente à la loi d'Arrhénius.

Le terme d'entropie dans l'équation 4.18 permet d'effectuer une correction par rapport au terme $k_B T/h$, lequel vaut environ 10^{13} s^{-1} à 500 K. Ce terme permet d'exprimer la disparition de degrés de liberté entre le réactif, l'état de transition et, par suite, les produits. Il est donc prévisible que, dans le cadre de la décomposition thermique des matériaux, ce terme représente un potentiel de variabilité nettement plus important que pour les réactions de transformations de solides cristallins. Par exemple, lorsque l'étape cinétiquement déterminante est la décomposition du réactif absorbé au sein du complexe activé, le niveau de désordre de la molécule varie peu, et le terme $\Delta_r S(T)^{0,\ddagger}$ varie peu. Lorsque l'étape déterminante est l'adsorption du réactif, cette fois-ci $\Delta_r S(T)^{0,\ddagger}$ va prendre une valeur négative. Enfin, à l'inverse, $\Delta_r S(T)^{0,\ddagger}$ est positif lorsque l'étape déterminante est la désorption du produit de réaction (FONT et GARCIA, 1995).

Il est intéressant de relever que, dans le cadre de la statistique de Boltzmann, l'entropie dite statistique peut être quantifiée en fonction du nombre d'états microscopiques, Ω , ou nombre de configurations définissant l'état d'équilibre d'un système donné au niveau macroscopique :

$$S = k_B \ln \Omega \quad (4.19)$$

Dans cette formulation, le terme entropique, et par extension le terme pré-exponentiel de la théorie classique, apparaît comme la variation du nombre de micro-états d'équilibre entre les réactifs et les produits de réaction.

Le terme d'enthalpie dans l'équation 4.18 est celui qui représente la notion de barrière énergétique lors du passage vers l'état de transition. Il est positif pour l'ensemble des réactions de décomposition endothermiques susceptibles d'être rencontrées dans les applications courantes. En revenant à l'équation 4.14, il est possible de lier l'énergie d'activation à ce terme d'enthalpie comme suit :

$$E = \Delta_r H(T)^{0,\ddagger} + k_B T \quad (4.20)$$

Le terme $k_B T$ présent dans l'équation ci-dessus peut avoir un coefficient multiplicateur différent en fonction des applications et du contexte. Ici, l'équation de décomposition considérée a une moléularité de 1, conduisant à l'expression ci-dessus. Dans le cas d'une expression à deux réactifs (par exemple une oxydation de la phase solide), ce terme est égal à 2 (soit une dépendance en T^2 du terme préexponentiel dans l'expression de la constante de réaction).

Enfin, pour conclure, il est intéressant d'évoquer l'usage important de la théorie du complexe activé dans des disciplines éloignées de la décomposition thermique des matériaux. En particulier, à des températures proches de la température ambiante, les biologistes ont exploité la notion d'état de transition pour décrire la réaction du complexe Enzyme-Substrat (FIRESTONE et al., 2017). Il est possible de citer les applications remarquables suivantes :

- la recherche récente sur des traitements anti-sida, avec la production d'analogues de l'état de transition comme inhibiteurs de protéases (SHI et al., 2016);
- amélioration de la réactivité de l'acide coumarique pour le traitement de tumeurs ou encore le HIV (ABU-GHARIB et al., 2017).

Dans le cadre de certaines applications dans le domaine du vivant, le postulat d'Ellingham évoqué à la section 4.1.1 est par ailleurs mis en défaut et nécessite l'introduction de termes dépendant de la température, même à des températures de l'ordre de 300 K (OLIVEBERG, TAN et FERSHT, 1995).

Enfin, une des difficultés liée aux développements d'Eyring reste que la théorie du complexe activé n'est pas vérifiable dans notre contexte d'étude et que, finalement, la quantification des grandeurs liées ne peut se faire que par la mesure indirecte. Ce constat est d'ailleurs une des origines possibles du « compensation effect » décrit au paragraphe 1.1.2. Toutefois, l'étude fine du complexe activé est aujourd'hui possible avec des laser femtosecondes, dans le cadre de la spectroscopie ultra-rapide (KOBAYASHI et YABUSHITA, 2011 et REIMERS et HUSH, 2017). Ces études sont toutefois écartées des développements du présent manuscrit pour des raisons matérielles.

La description du terme $k_B T/h$ fait l'objet d'un traitement spécifique à la section suivante.

4.1.3 Remarques sur la constante de temps

Pour aller plus loin dans la compréhension de la constante de temps du système, il faut rappeler que k_B est le facteur de proportionnalité reliant la température d'un système à son énergie thermique. Dans le cas d'une particule à 1 degré de liberté selon un axe et

soumise à une force de rappel (type ressort), l'énergie thermique de la molécule est égale à $k_B T$ (dans les autres cas un facteur de proportionnalité intervient). Ainsi apparaît en tête de cette expression « pré-exponentielle » une expression liée à l'énergie thermique du matériau. h , la constante de Planck, est liée aux quantas d'énergie de la mécanique quantique et permet de lier, par exemple, l'énergie d'un photon à sa fréquence. Son unité est celle d'une énergie multipliée par un temps.

Plus intéressant encore est le lien entre h et la pseudo-particule appelée phonon. Le phonon se définit dans le formalisme de la mécanique quantique et de la dualité onde-corpuscule comme étant le pendant particulaire de « paquets de vibration » d'énergies quantifiées. Ainsi, un phonon désigne un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin : lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence définie ν cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck. Le cristal est alors réputé échanger des phonons lorsqu'il perd ou gagne de l'énergie. Ce concept permet par ailleurs une analogie avec les ondes électromagnétiques, qui possèdent des propriétés similaires.

Ainsi, la fréquence caractéristique du réseau est celle permettant d'équilibrer l'énergie thermique du système et le quanta d'énergie associé à la vibration du réseau de fréquence ν , conduisant au terme précédant le terme exponentiel.

Cette expression du terme de fréquence peut se retrouver en approfondissant la notion de phonon. En effet, un réseau cristallin au zéro absolu est dans son état de base, et aucun mode de phonon n'est excité. D'après les lois de la thermodynamique, lorsqu'un réseau cristallin est à une température supérieure au zéro absolu, son énergie n'est pas constante mais elle fluctue de manière aléatoire autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations d'énergie sont dues à des vibrations aléatoires du réseau, qui peuvent être vues comme un gaz de phonons (le mouvement aléatoire des atomes du réseau correspond à la chaleur). Comme ces phonons sont liés à la température du réseau, ils sont parfois nommés « phonons thermiques ». Contrairement aux molécules qui forment un gaz ordinaire, les phonons thermiques peuvent être créés ou annihilés par des fluctuations d'énergies aléatoires. Leur comportement est similaire au gaz de photons produit par une cavité électromagnétique, pour laquelle les photons peuvent être absorbés ou émis par les parois de la cavité. Cette similitude n'est pas une coïncidence : le champ électromagnétique se comporte en effet comme un groupe d'oscillateurs harmoniques (voir rayonnement du corps noir). Les deux gaz précités obéissent à la statistique de Bose-Einstein, c'est-à-dire qu'à l'équilibre thermique, le nombre moyen de phonons ou de photons dans un état donné est :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \quad (4.21)$$

Où ω représente la pulsation du phonon dans l'état considéré. Après réécriture, cette expression devient :

$$\frac{k_B T}{h} = \frac{2\pi\omega}{\ln(1 + 1/\langle n \rangle)} \quad (4.22)$$

Si, de plus, on considère en première approche $\langle n \rangle$ grand, il vient, suite à un développement de Taylor à l'ordre 1 :

$$\frac{k_B T}{h} \approx \nu \langle n \rangle \quad (4.23)$$

Ainsi ce terme « pré-exponentiel », vu en phase gazeuse comme étant lié à la fréquence de collision entre 2 molécules réactives, trouve une explication en phase condensée, au

sein d'un réseau cristallin, comme étant la fréquence de vibration du réseau multipliée par le nombre de phonons dans l'état thermodynamique défini par la température thermodynamique du système. Aussi cette approche ouvre la possibilité d'un raisonnement intégral sur l'ensemble des phonons dans un état compatible avec la température thermodynamique du système.

Enfin, pour conclure quant au terme de fréquence, il faut préciser que celui-ci a une influence limitée sur la partie pré-exponentielle de la constante de réaction. En effet, sa variation est de l'ordre de 20% pour une réaction sur l'intervalle [500, 600] et de 15% pour une réaction sur l'intervalle [650, 750].

Dans les expressions de la constante cinétique précédemment développée, les termes d'entropie, d'enthalpie et par suite d'enthalpie libre dépendent de la température. La section suivante traite de cette dépendance en température et de son influence sur la constante de réaction.

4.2 Constante de réaction hors approximation d'Ellingham

4.2.1 Expression de l'enthalpie libre du complexe activé

Dans le contexte d'une décomposition thermique des matériaux, il apparaît justifié de s'interroger sur la pertinence de l'approximation d'Ellingham. En effet, de nombreux paramètres et phénomènes interviennent lors de la formation du complexe activé. Par exemple :

- il peut y avoir un changement important de molécularité entre les réactifs et les produits de réaction ;
- la notion de changement de phase peut intervenir dans cette transformation ;
- lorsque l'un des réactifs est une macromolécule complexe, la formation du complexe activé peut induire des configurations stériques inhibant certains de ses degrés de liberté. Dans ce cas, les variations des grandeurs standards de réaction de formation du complexe activé sont très dépendantes de la température.

En l'état actuel des connaissances et en s'inspirant d'autres approches telles que l'approche isoconversionnelle avancée (VYAZOVKIN et WIGHT, 1998), l'étude de l'action des enzymes (FIRESTONE et al., 2017) ou encore la thermocinétique de solutions en phase condensée (MARTINHO SIMOES et PIEDADE, 2008), il est cohérent de supposer que les constantes de réaction dépendent de la température.

En première approche, cette dépendance s'exprime par le biais de la capacité thermique de la réaction de formation du complexe activé, $\Delta_r C_p^{0,\ddagger}$. Il est donc supposé que :

$$\forall T, \Delta_r C_p^{0,\ddagger}(T) = \zeta \quad (4.24)$$

Où ζ est une constante qui ne dépend pas de la température.

Dans ce cas, l'intégration des lois de Kirschhoff, pour les grandeurs appliquées au complexe activé, est immédiate et conduit à :

$$\begin{cases} \Delta_r^{0,\ddagger} H(T) = \Delta_r^{0,\ddagger} H(T_0) + \zeta (T - T_0) \\ \Delta_r^{0,\ddagger} S(T) = \Delta_r^{0,\ddagger} S(T_0) + \zeta \ln(T/T_0) \end{cases} \quad (4.25)$$

Où T_0 désigne une température de référence. La valeur numérique de la température de référence est explicitée à la section 4.2.2, lorsque des considérations mathématiques et physiques guideront un choix pertinent pour les applications visées.

En combinant les équations 4.18 et 4.25, on obtient l'expression générale de la constante cinétique, sous l'hypothèse d'une capacité thermique de réaction du complexe activé constante :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} H(T_0)}{k_B T} + \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} S(T_0)}{k_B} - \frac{\zeta}{k_B} \cdot (\ln T_0/T + 1 - T_0/T) \right) \quad (4.26)$$

La formule ci-dessus soulève plusieurs questions et difficultés. En particulier :

- le choix de la valeur de T_0 ; en effet, il sera vu par la suite que la valeur de T_0 est prépondérante pour préserver le sens physique des développements réalisés et pour permettre certaines opérations mathématiques tels que des développements de Taylor ou décompositions en séries entières ;
- au-delà du choix de T_0 , il est même important de fixer ce paramètre. Dans le cas contraire, le modèle en construction serait un modèle à 4 paramètres, ce qui pourrait s'avérer prohibitif par rapport aux modèles utilisés à ce jour ;
- la manière de réorganiser les termes au sein de l'exponentielle en vue d'appliquer à la fois des algorithmes de détermination des paramètres optimaux et d'induire un coût de calcul raisonnable pour la simulation couplée de la décomposition d'un matériau thermiquement épais ;
- les simplifications à apporter à cette équation, toujours dans une logique calculatoire ;
- la possibilité d'intégrer l'expression ci-dessus une fois remise dans le contexte d'une loi cinétique globale avec plusieurs réactions ou avec une variation continue des paramètres cinétiques.

La section suivante traite donc de la redistribution des termes de l'équation 4.26 dans l'optique de lui donner une certaine cohérence en vue d'une résolution numérique.

4.2.2 Mise en forme - intégration

L'équation 4.26 invite naturellement à redistribuer les termes de même nature pour pratiquer des regroupements. De plus, dans cette section, la fonction de la température, sur laquelle sont centrés les développements, est la fonction Φ définie à la section 2.1.2. En effet, l'expression de Φ permet une écriture moins chargée de la constante de réaction et surtout autorise une comparaison, et une identification de paramètres, à partir des données expérimentales.

Puisque la fonction Φ , par définition, prend la forme suivante :

$$\Phi(T) = \frac{h}{k_B T} \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \quad (4.27)$$

Alors celle-ci s'écrit de la manière suivante vue l'expression de la constante cinétique visible sur l'équation 4.26 :

$$\Phi(T) = \exp \left(- A T_0/T + B + C \ln T/T_0 \right) \quad (4.28)$$

avec :

$$\begin{cases} A = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger}H(T_0)}{k_B T_0} - C \\ B = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger}S(T_0)}{k_B} - C \\ C = \frac{\zeta}{k_B} \end{cases} \quad (4.29)$$

Cette expression conduit à faire émerger un terme en puissance en dehors de l'exponentielle, pour écrire cette équation de la manière suivante :

$$\Phi(T) = \left(\frac{T}{T_0}\right)^C \exp B \exp -A T_0/T \quad (4.30)$$

Cette formulation correspond à celle proposée par Trautz (TRAUTZ, 1909) et reconnue par Laidler comme étant, à la fois d'une grande qualité pour reproduire les données expérimentales mais stérile du point de vue théorique (LAIDLER, 1984b). En outre, elle est intégrable sous certaines conditions (ABRAMOWITZ et STEGUN, 1972). Il est donc nécessaire à ce stade de s'intéresser aux signes et valeurs caractéristiques des constantes utilisées dans ce modèle.

Une simple routine d'optimisation sous contrainte, basée sur la méthode des moindres-carrés, a été utilisée pour évaluer les constantes A , B et C à partir de la forme expérimentale de Φ , sur des essais sous azote, avec une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} , pour du polypropylène, du polycarbonate et du polyéthylène. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1 pour $T_0 = 600 \text{ K}$.

	Polycarbonate	Polypropylène	Polyéthylène
$A \approx$	$-2,5 \times 10^2$	$-1,5 \times 10^2$	$-2,5 \times 10^3$
$B \approx$	3×10^2	2×10^2	3×10^2
$C \approx$	$2,5 \times 10^2$	$1,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^2$

TABLE 4.1 – Identification des constantes A , B et C à partir de Φ_{exp} pour 3 polymères

Les premières tendances sur les constantes A , B et C qui se dégagent du tableau 4.1, en termes de signe et d'ordre de grandeur, impliquent que :

- il n'existe pas de solution analytique simple à l'intégrale issue de l'équation 4.30;
- A étant négatif, aucune des configurations trouvées dans ABRAMOWITZ et STEGUN, 1972 ne s'applique pour approximer cette intégrale
- l'exponentielle est positive : on a une multiplication d'un terme en loi de puissance très grand (de l'ordre de 10^{200}) par un terme exponentiel inversement petit (de l'ordre de 10^{-200});
- concernant les expressions de A et B , les valeurs numériques du tableau 4.1 montrent que le terme fonction de C contribue à plus de 90% aux valeurs absolues de A et B .

Ces constats exposés, il est possible de continuer plus avant le travail d'intégration sur l'expression de Φ . Et dans ce cas, l'expression intégrale de la masse s'écrit, pour une température supérieure à T_0 :

$$\forall T \geq T_0 : m(T) = m_0 \exp \left(\frac{k_B e^{-B}}{h \beta} \cdot \int_{T_0}^T e^{-A \frac{T_0}{\theta} + C(-\ln T_0/\theta)} d\theta \right) \quad (4.31)$$

En posant $u = T/T_0$ et en développant les termes, il vient, toujours sous la condition $T > T_0$:

$$\forall T \geq T_0 : m(T) = m_0 \exp \left(- \frac{k_B e^{-B} T_0^2}{h \beta} \cdot \int_1^{T/T_0} u^{1+C} e^{-\frac{A}{u}} du \right) \quad (4.32)$$

Comme précisé plus tôt, l'équation ci-dessus ne peut être résolue analytiquement. Elle peut toutefois être simplifiée en décomposant le terme exponentiel au coeur de l'intégrale en série entière, de rayon de convergence infini et de la forme $\exp u = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{u^n}{n!}$. Cela conduit à :

$$\forall T \geq T_0 : m(T) = m_0 \exp \left(- \frac{k_B e^{-B} T_0^2}{h \beta} \cdot \int_1^{T/T_0} u^{1+C} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n A^n}{n! u^n} du \right) \quad (4.33)$$

La fonction à intégrer dans l'équation 4.33 est intégrable partout et cette intégrale constitue le terme d'une série absolument convergente sur l'intervalle d'intégration $[1 : T/T_0]$. Il est donc possible d'inverser les opérateurs de sommation et d'intégration, et l'intégration des monômes conduit à :

$$\forall T \geq T_0 : m(T) = m_0 \exp \left(- \frac{k_B e^{-B} T_0^2}{h \beta} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n A^n}{n! (2+C-n)} \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{2+C-n} - 1 \right] \right) \quad (4.34)$$

L'expression ci-dessus, même si elle ne pose aucune difficulté particulière du point de vue analytique, revêt un tout autre aspect dès que se profile la nécessité d'une implémentation en vue de résolutions numériques. En effet :

- le terme en $\exp -B$ s'avère toujours très délicat à compenser pour les valeurs typiques prises par B (de l'ordre de 200) ;
- l'expression de la série nécessite le calcul de nombreux termes pour commencer à obtenir un niveau de précision satisfaisant, et le nombre de termes dépend des constantes du problème ;
- les premiers termes compensent le terme $\exp -B$ par le biais du terme $(T/T_0)^{2+C-n}$, tandis que le relais est pris par le terme A^n au-delà d'un certain seuil ;
- globalement, la fonction à approximer par ces développements, $u \rightarrow u^C \exp A/u$, et, par suite, toute la formulation au sein de l'exponentielle décrivant la masse, consiste en une compensation de termes avec des ordres de grandeur très disparates dans l'intervalle d'intégration usuel. Un tel traitement nécessite une précision très importante, et inatteignable, pour les calculs et la détermination des constantes pour éviter toute divergence.

En synthèse, les transformations proposées ci-dessus en vue de travailler sur une forme intégrée de la loi cinétique sont confrontées à des impasses difficiles à résoudre dans le cadre du passage de la théorie à l'intégration numérique. Une voie alternative est donc explorée à la section suivante.

4.2.3 Formulation finale

Les développements réalisés à la section 4.2.2 ont fait ressortir le besoin d'une formulation à la fois plus simple et plus équilibrée de la constante de réaction. En effet, même si les calculs effectués restent rigoureux d'un point de vue théorique et d'un degré de complexité très similaire à celui lié à l'intégration d'une loi d'Arrhénius de type (A, E, n) , il ne peuvent être proposés d'un point de vue pratique. À cela s'ajoute la problématique d'exposants très déséquilibrés, lesquels vont conduire, au mieux, à des arrondis de calcul

problématiques.

Un tel constat conduit donc à redistribuer les termes au sein de l'expression de Φ pour revenir à un terme en $1/T$ positif, car représentatif d'un saut énergétique, et à rééquilibrer les contributions respectives de chaque terme. Cela se traduit par l'introduction des constantes sans dimension A' et B' , C restant quant à elle inchangée, avec les expressions suivantes :

$$\begin{cases} A' = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} H(T_0)}{k_B T_0} \\ B' = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} S(T_0)}{k_B} \end{cases} \quad (4.35)$$

Pour fixer les idées, l'expression de Φ est alors la suivante :

$$\Phi(T) = \exp\left(-A' \frac{T_0}{T} + B' - C \cdot (\ln T_0/T + 1 - T_0/T)\right) \quad (4.36)$$

En écrivant le terme $\ln(T_0/T)$ sous la forme équivalente $\ln(1 - (1 - T_0/T))$, le dernier terme de l'exponentielle ci-dessus peut lui-même se réécrire sous la forme :

$$C (\ln T_0/T + 1 - T_0/T) = C (\ln(1 - (1 - T_0/T)) + (1 - T_0/T)) \quad (4.37)$$

En considérant un développement de Taylor sur le terme $1 - T_0/T$ et centré sur zéro, la fonction $x \rightarrow \ln(1 - x)$ étant $\mathcal{C}^\infty([0, 1[, \mathbb{R}^-)$, il est possible d'écrire :

$$\ln(1 - (1 - T_0/T)) + (1 - T_0/T) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - T_0/T)^n}{n} + (1 - T_0/T) \quad (4.38)$$

La formulation ci-dessus n'étant valide que dans le cadre du rayon de convergence de la série, égal à 1. Cette condition impose donc, après réécriture, un premier critère sur T_0 :

$$0 < \frac{T_0}{T} < 2 \quad (4.39)$$

L'équation 4.38 se simplifie en constatant que le second terme du membre de droite correspond au terme $n = 1$ du premier terme. D'où :

$$\ln(1 - (1 - T_0/T)) + (1 - T_0/T) = - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(1 - T_0/T)^n}{n} \quad (4.40)$$

À ce stade, il convient de fixer la valeur de T_0 pour évaluer le nombre de termes à conserver dans l'expression du développement de Taylor ci-dessus. Pour mémoire, les contraintes sur T_0 sont les suivantes :

- T_0 est une valeur de référence pour l'état standard de formation du complexe activé. Dans les faits, il s'agit d'une simple convention, laquelle pourrait même conduire à $T_0 = 0$ K. En outre, même si cela a également peu d'impact sur le calcul thermodynamique, il semble cohérent de choisir une température de référence à laquelle est susceptible d'être observé le complexe activé ;
- l'hypothèse $\forall T, \Delta_r C_p^{0,\ddagger}(T) = \zeta$ est plus contraignante. Pour ne pas sortir du domaine de validité de cette hypothèse, il convient de se placer à des températures proches des températures typiques de décomposition des matériaux étudiés, c'est-à-dire dans un intervalle [500 K, 800 K] ;

- pour toute valeur de la température, il doit être vérifié, pour être dans le rayon de convergence de la série citée précédemment, $\forall T, 0 < T_0 < 2T$;
- enfin, il faut choisir T_0 dans un intervalle permettant de minimiser, pour tout T , le terme $1 - T_0/T$.

Pour minimiser le terme $1 - T_0/T$ sur l'intervalle de travail, par exemple celui correspondant au polypropylène, [600 K, 800 K], il faut minimiser l'intégrale de la valeur absolue de ce terme sur cet intervalle. Cette intégrale prend la forme suivante :

$$\int_{600}^{800} |1 - T_0/T| dT = \int_{600}^{T_0} (T_0/T - 1) dT + \int_{T_0}^{800} (1 - T_0/T) dT \quad (4.41)$$

Et donc :

$$\int_{600}^{800} |1 - T_0/T| dT = 1400 - 2T_0 + 2T_0 \ln T_0 - B \ln(480000) \quad (4.42)$$

Minimiser cette fonction de T_0 revenant à un simple calcul du zéro de sa dérivée, il vient immédiatement $\ln T_0 = 1/2 \ln 480000$, soit $T_0 = 693$ K.

La figure 4.1 illustre la forme de la fonction $T \rightarrow \ln(1 - (1 - T_0/T)) + 1 - T_0/T$ avec $T_0 = 700$ K, accompagnée de ses développements successifs de Taylor aux ordres 1 à 5 (l'ordre 1 correspond à des termes intégralement nuls). La conclusion de cette figure est qu'une approximation à l'ordre 2 de la fonction est globalement satisfaisante sur une plage de température comprise entre 640 et 760 K, permettant par là-même de couvrir la majeure partie des plages de décomposition thermique usuellement rencontrées. Il convient toutefois de garder à l'esprit que, en fonction du contexte et du matériau, l'introduction d'un développement limité à l'ordre 3 peut être envisagée.

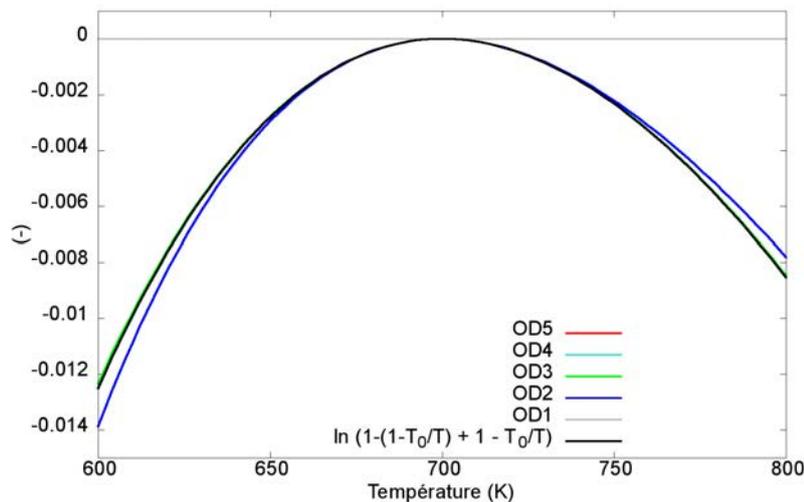


FIGURE 4.1 – Fonction $T \rightarrow \ln(1 - (1 - T_0/T)) + 1 - T_0/T$ avec $T_0 = 700$ K, et ses développements successifs de Taylor aux ordres 1 à 5

Cette hypothèse d'ordre 2 mène ainsi à la formulation finale du modèle développé dans le cadre de ces travaux, laquelle prend la forme suivante :

$$\Phi(T) = \exp\left(-A' \frac{T_0}{T} + B' + C \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^2\right) \quad (4.43)$$

Ou encore, en introduisant une nomenclature rappelant le sens physique de chacun des termes, et qui sera celle utilisée dans toute la suite du manuscrit :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\mathcal{H} \frac{T_0}{T} + \mathcal{S} + \mathcal{C}_p \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^2\right) \quad (4.44)$$

avec :

$$\begin{cases} \mathcal{H} = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} H(T_0)}{k_B T_0} \\ \mathcal{S} = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} S(T_0)}{k_B} \\ \mathcal{C}_p = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} C_p}{2 k_B} \end{cases} \quad (4.45)$$

Pour conclure, le modèle présenté dans les sections précédentes a été justifié d'un point de vue théorique et a été formulé de manière à être applicable pour une identification des paramètres cinétiques. Les sections suivantes explorent quelques corollaires liés à la description proposée et effectuent des parallèles avec les modèles de constante cinétique classiquement utilisés.

4.3 Développements théoriques sur le modèle

4.3.1 Influence de la température de référence

Le premier avantage de l'approche choisie est que, en utilisant un développement limité à l'ordre 2, le système considéré est invariant à un changement de température de référence, T_0 . En effet, en postulant l'existence de 2 jeux de paramètres $(\mathcal{H}, \mathcal{S}, \mathcal{C}_p, T_0)$ et $(\mathcal{H}', \mathcal{S}', \mathcal{C}'_p, T'_0)$ décrivant le même système thermocinétique et en égalisant ainsi, pour tout T , les termes des exponentielles, il vient :

$$\mathcal{H} \frac{T_0}{T} + \mathcal{S} + \mathcal{C}_p \left(\left(\frac{T_0}{T} \right)^2 - 2 \frac{T_0}{T} + 1 \right) = \mathcal{H}' \frac{T'_0}{T} + \mathcal{S}' + \mathcal{C}'_p \left(\left(\frac{T'_0}{T} \right)^2 - 2 \frac{T'_0}{T} + 1 \right) \quad (4.46)$$

En regroupant les termes, on obtient un polynôme de degré 2 en $1/T$, lequel est nul pour toute valeur de $1/T$. Cela implique automatiquement que ses coefficients sont tous nuls et permet d'écrire le système suivant :

$$\begin{cases} (\mathcal{H} + 2\mathcal{C}_p) T_0 = (\mathcal{H}' + 2\mathcal{C}'_p) T'_0 \\ \mathcal{S} + \mathcal{C}_p = \mathcal{S}' + \mathcal{C}'_p \\ \mathcal{C}_p T_0^2 = \mathcal{C}'_p T_0'^2 \end{cases} \quad (4.47)$$

Ce système d'équation vient renforcer le fait de considérer ce modèle comme un modèle à 3 paramètres. En termes d'identification de paramètres et de complexité, cela le met au niveau du modèle (A, E, n) . De plus, la méthode d'identification des paramètres du modèle qui sera présentée au chapitre 5 fait intervenir une règle empirique pour le choix de la valeur de T_0 . Le développement ci-dessus montre que cette règle, même si entachée

d'erreurs ou extrapolée dans une démarche prédictive (par exemple calculer un thermogramme à une vitesse de chauffage différente de celle utilisée pour calculer les paramètres cinétiques), ne conduit pas à des erreurs d'identification des paramètres. Il découle également de ces éléments que le modèle proposé, au même titre que le modèle d'Arrhénius classique, ne conduit pas à la détermination de paramètres intrinsèques et indépendants. Ceux-ci sont interdépendants et n'ont une signification physique que pris dans leur ensemble.

Enfin, cette nouvelle expression induit que Φ n'est plus strictement monotone, contrairement à la forme similaire liée à la loi d'Arrhénius. Il y a donc une température de coupure, notée T_c qui correspond à une transition entre la phase croissante et la phase décroissante de Φ . Une fonction Φ décroissante dans la plage d'intérêt serait une difficulté pour un usage systématique, au moins sur la plage de décomposition du matériau considéré.

Cette température de coupure est celle qui annule l'expression suivante, issue de la dérivation de Φ par rapport à la température :

$$\mathcal{H} \frac{T_0}{T_c^2} + C_p \frac{T_0}{T_c^2} \left(1 - \frac{T_0}{T_c}\right) \quad (4.48)$$

Cette équation mène alors à :

$$T_c = T_0 \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{H}}{2C_p}} \quad (4.49)$$

L'illustration 4.2 montre un exemple de problème d'identification lié à cette température de coupure, sur un cas volontairement exagéré. Sur le cas représenté, la température de coupure est égale à 640 K, ce qui se traduit par une inversion du signe de la dérivée de Φ en ce point. Concrètement, cela se traduit par le fait que les valeurs issues du modèle s'éloignent des valeurs expérimentales pour des températures encore représentatives de la réaction de décomposition.

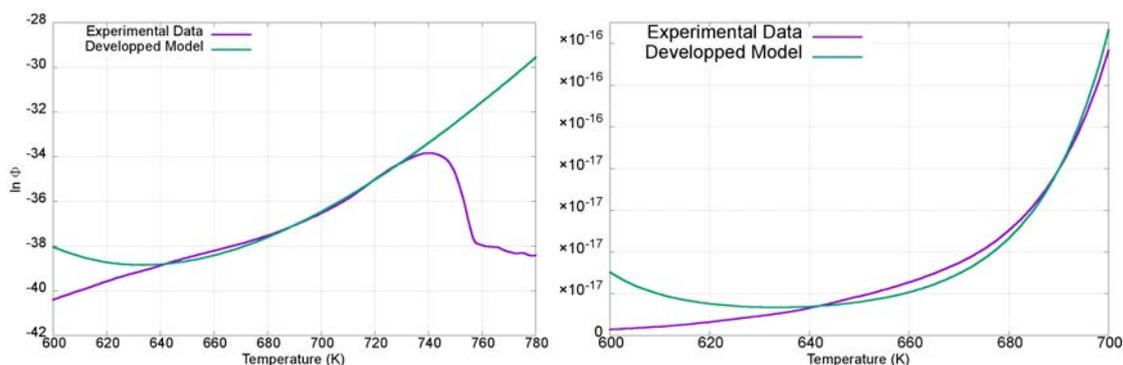


FIGURE 4.2 – Illustration d'une température de coupure trop importante, sur du polypropylène ($H = 50$ et $C_p = 200$), soit $T_c = 640$ K

Lorsque la fonction Φ expérimentale est convexe sur la plage de décomposition, cela conduit systématiquement à $A > 0$ et $C > 0$, donc à $T_c < T_0$. Dans cette situation, la température de coupure est assurée d'être suffisamment éloignée de T_0 pour $A > C$ (en effet, dans ce cas, $T_c < 2/3 T_0$).

Dans le cas plus rare où la fonction Φ serait concave à proximité du maximum de réaction, alors $A > 0$ et $C < 0$, et il s'avère à l'usage que le critère $A > -C/4$ suffit à s'assurer que la température de coupure soit en-dehors de la zone de réaction.

Enfin, il est légitime de s'interroger sur l'influence d'une modification de T_0 sur la température de coupure T_c .

Soient \mathcal{H}' , \mathcal{S}' et \mathcal{C}'_p les paramètres cinétiques liés à une nouvelle valeur de T_0 , T'_0 . Alors :

$$T'_c = T'_0 \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{H}'}{2\mathcal{C}'_p}} \quad (4.50)$$

Ce qui peut se réécrire sous la forme :

$$T'_c = \frac{2\mathcal{C}'_p T'_0}{2\mathcal{C}'_p + \mathcal{H}'} \quad (4.51)$$

En utilisant les équations 4.47 ci-dessus, cette équation peut être transformée de la manière suivante :

$$T'_c = \frac{2(T_0/T'_0)\mathcal{C}_p T_0}{(T_0/T'_0)(2\mathcal{C}_p + \mathcal{H})} \quad (4.52)$$

Cette équation se simplifie alors, en particulier en s'inspirant de la forme de l'équation 4.51, en :

$$T'_c = T_c \quad (4.53)$$

En résumé, le choix de la température T_0 se fait sur les éléments suivants :

- T_0 doit être dans la plage de décomposition du matériau étudié ;
- T_0 doit être approximativement au centre de l'intervalle de décomposition à reproduire, pour minimiser le terme $1 - T_0/T$. La difficulté réside dans la présence de plusieurs réactions de décomposition (notion de réaction apparente). Dans ce cas T_0 ne devra pas être choisi simplement comme étant au centre de l'intervalle de décomposition ;
- enfin, le choix de T_0 n'a pas d'influence sur la température de coupure.

Après le traitement des températures de référence, T_0 , et de coupure, T_c , la section suivante traite spécifiquement du terme \mathcal{C}_p , qui représente une spécificité du modèle par rapport aux développements classiques issus de la théorie du complexe activé.

4.3.2 Capacité thermique de réaction du complexe activé

Dans cette section, quelques remarques sont apportées concernant la valeur du terme $\frac{\Delta_r^{0,\ddagger}\mathcal{C}_p}{k_B}$.

En effet, en considérant que les énergies de chaque mode de vibration au sein d'un réseau cristallin sont quantifiées, et en notant E_i cette énergie, il est possible d'utiliser la statistique de Boltzmann pour exprimer la différence de population entre chaque niveau d'énergie. En notant N_i la population du niveau d'énergie E_i , il vient :

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-\frac{E_j - E_i}{k_B T}} \quad (4.54)$$

Dans le cadre du modèle d'oscillateurs harmoniques à trois degrés de liberté, tous les niveaux d'énergie sont équidistants et cette différence d'énergie vaut $h \nu$, ν étant la fréquence du premier mode propre d'oscillation. Il vient alors :

$$N_i = N_0 e^{-\frac{i \nu h}{k_B T}} \quad (4.55)$$

Cette expression 4.55 fait à nouveau intervenir le terme fondamental $k_B T/h$. À ce stade, deux cas limites sont à considérer. Le premier, avec $\nu \gg k_B T/h$ revient à considérer que tous les atomes sont dans leur état fondamental et qu'aucune transition liée à l'agitation thermique n'est à envisager. Le second, $\nu \ll k_B T/h$, est représentatif d'une situation où de nombreux niveaux d'énergie sont peuplés. C'est la situation rencontrée à des températures proches des températures usuelles de décomposition thermique.

En sommant les termes N_i et en normalisant sur une seule molécule, il vient :

$$1 = N_0 \sum_{i=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\nu h}{k_B T}} \right)^i \quad (4.56)$$

En reconnaissant ci-dessus le développement en série entière de la fonction $x \rightarrow 1/1-x$ l'équation devient 4.55 :

$$N_i = \left(1 - e^{-\frac{\nu h}{k_B T}} \right) e^{-\frac{i \nu h}{k_B T}} \quad (4.57)$$

En considérant que l'énergie interne d'un atome correspond à la somme des énergies de chaque niveau pondérée par la population afférente, multipliée ensuite par les 3 N degrés de liberté de vibration, correspondant aux 3 degrés de liberté de chacun des N atomes impliqués dans la réaction de décomposition du complexe activé, on obtient l'expression suivante pour l'énergie interne de vibration, notée U :

$$U = 3 N \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \left[\left(1 - e^{-\frac{\nu h}{k_B T}} \right) e^{-\frac{i \nu h}{k_B T}} \cdot i h \nu \right] \quad (4.58)$$

En redistribuant les termes et en reconnaissant la série entière $\sum_{n=1}^{\infty} n x^{n-1} = 1/(1-x)^2$, l'équation devient :

$$U = 3 N \cdot h \nu \frac{\left(1 - e^{-\frac{\nu h}{k_B T}} \right) \cdot e^{-\frac{\nu h}{k_B T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\nu h}{k_B T}} \right)^2} \quad (4.59)$$

Cette expression se simplifie pour en arriver à l'expression de U suivante :

$$U = 3 N \cdot k_B T \frac{\frac{\nu h}{k_B T}}{\left(e^{\frac{\nu h}{k_B T}} - 1 \right)} \quad (4.60)$$

Pour revenir à l'expression de la capacité thermique, il faut rappeler la relation suivante :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (4.61)$$

Alors :

$$C_V = 3 N h \nu \cdot \frac{\frac{\nu h}{k_B T^2} e^{\frac{\nu h}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\nu h}{k_B T}} - 1\right)^2} \quad (4.62)$$

En posant $X = \nu h/k_B T$, l'expression ci-dessus devient :

$$C_V = 3 N k_B \frac{X^2 e^X}{\left(e^X - 1\right)^2} \quad (4.63)$$

Lorsque X tend vers 0, aux hautes températures, l'expression 4.63 tend vers l'expression de la loi de Dulong et Petit (PETIT et DULONG, 1819), avec :

$$\frac{C_V}{k_B} = 3 N \quad (4.64)$$

Dans le cas des solides, la capacité thermique à volume constant est pratiquement égale à la capacité thermique à pression constante, C_P (LAGRÉE, 2010). L'équation 4.64 montre donc que le terme C_p présenté à la section 4.2.3 est représentatif du nombre d'atomes impliqués dans la décomposition du complexe activé, chaque atome étant alors représenté par l'activation de chacun de ses trois degrés de liberté de vibration. Un tel constat se retrouve également dans l'expression de la loi de Kopp (KOPP, 1865), stipulant que la capacité thermique d'un solide cristallin est égale à la somme des capacités thermiques des atomes qui le constituent.

Il convient de relever à ce stade que le raisonnement ci-dessus représente toutefois une simplification importante, dans la mesure où les atomes considérés sont sujets à des vibrations totalement isotropes et ont un comportement strictement équivalent, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Enfin, il sera vu au chapitre 5 que les valeurs prises par le terme $\Delta_r^{0,\ddagger} C_p/2 k_B$ se situent principalement entre 100 et 200, donnant par là-même une indication plus ou moins qualitative sur la molécularité de l'équation-bilan de décomposition du complexe activé.

Après avoir donné ces quelques éléments de contexte sur ce terme nouveau, C_p , la section suivante traite des analogies entre le modèle présenté à la section 4.2.3 et les modèles d'Arrhénius classiques.

4.3.3 Analogies avec la loi d'Arrhénius

Plusieurs analogies peuvent être effectuées avec la loi d'Arrhénius.

La première s'effectue en revenant à la définition de l'énergie d'activation proposée par Arrhénius, en reprenant l'équation 4.14 :

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (4.65)$$

En appliquant cette équation au modèle présenté à la section 4.2.3, il vient :

$$E = T^2 \frac{d \ln k}{dT} = \mathcal{H} T_0 + T - 2C_p T_0 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (4.66)$$

En reportant ce terme dans la loi d'Arrhénius classique, on obtient :

$$k(T) = A \exp - \left(\mathcal{H} \frac{T_0}{T} + 1 - 2C_p \frac{T_0}{T} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right) \quad (4.67)$$

Ou encore, en redistribuant les termes et en revenant aux enthalpies et capacité thermique de réaction du complexe activé :

$$k(T) = e^{-1} A \exp \left(- \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} H(T_0) - \Delta_r^{0,\ddagger} C_p T_0 \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)}{k_B T} \right) \quad (4.68)$$

Ainsi, le modèle *hors Ellingham* revient à considérer que l'énergie d'activation utilisée dans la loi classique dépend de la température, c'est-à-dire avec une expression très proche de celle décrivant la dépendance d'une enthalpie à la température, sous la forme d'un terme faisant intervenir une température de référence et une correction linéaire en fonction de C_p . Dans le cas présent, le terme de correction est différent de celui attendu ($T_0(1 - T_0/T)$ contre $T(1 - T_0/T)$). Cette différence, qui ne sera pas approfondie dans le cadre du présent manuscrit, voit peut-être une explication par le fait de travailler sur le développement de Taylor d'ordre 2 de la fonction initiale.

Une seconde manière de se représenter le modèle se situe par rapport à l'exploitation des données expérimentales. Celle-ci se fait donc par le biais de la fonction Φ pour les comparaisons entre le modèle $(A, E, 1)$ et le modèle OE (OE pour *Out of Ellingham*). Il est alors possible d'introduire, sur la base des notations précédemment rencontrées, Φ_{O1} et Φ_{OE} telles que :

$$\begin{cases} \Phi_{O1} = \frac{h}{k_B T} A \exp \left(- \frac{E}{k_B T} \right) \\ \Phi_{OE} = \exp \left(- \mathcal{H} \frac{T_0}{T} + \mathcal{S} + C_p \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)^2 \right) \end{cases} \quad (4.69)$$

Ainsi, la comparaison entre les performances des deux modèles est effectuée en comparant Φ_{O1} et Φ_{OE} à partir des données expérimentales.

Pour la comparaison entre le modèle OE et le modèle (A, E, n) , la fonction suivante est introduite :

$$\Phi_{On} = \frac{h}{k_B T} m^{n-1} A \exp \left(- \frac{E}{k_B T} \right) \quad (4.70)$$

Cette fonction Φ_{On} ne permettant pas l'identification de paramètres à partir des données expérimentales, une comparaison entre les deux modèles portera également sur la perte de masse globale.

Enfin, la troisième analogie à mettre en avant est celle avec le modèle d'Eyring classique, tel que décrit dans BATIOU, 2014 ou encore BURNHAM et BRAUN, 1999.

En posant $\tau = 1 - T_0/T$, il est possible de réécrire le modèle OE de la manière suivante :

$$\Phi_{OE} = \exp \left(- \mathcal{H} + \mathcal{S} + \mathcal{H}\tau + C_p \tau^2 \right) \quad (4.71)$$

Lorsque la température est raisonnablement proche de T_0 , alors le terme τ est $o(1)$ et donc le terme τ^2 est au moins $o(10^{-1})$. La détermination dans un premier temps de $-\mathcal{H} + \mathcal{S}$ puis \mathcal{H} correspond exactement à la détermination des coefficients dans une démarche Arrhénius ou théorie classique du complexe activé. Ensuite, dans un second temps, le terme $C_p \tau^2$ peut être vu comme une correction à l'ordre 2 de la première estimation, dont l'influence sera d'autant plus importante que τ deviendra grand. Ceci est illustré sur la figure 4.3.

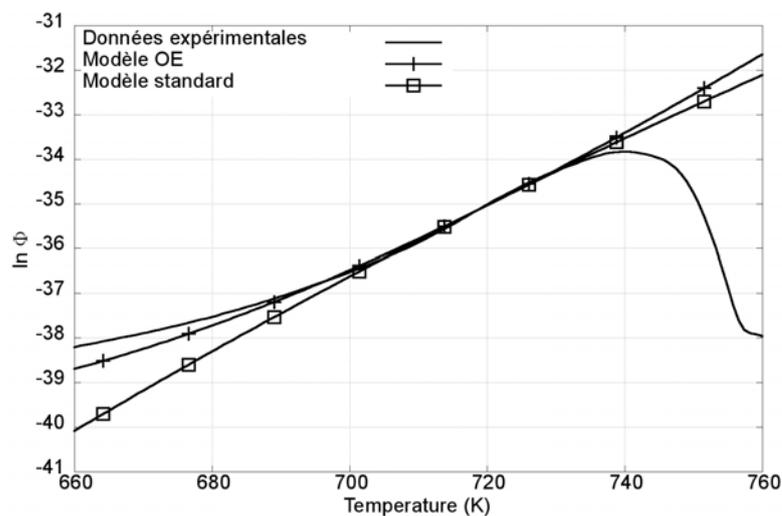


FIGURE 4.3 – Comparaison autour de $T_0 = 700$ K du modèle OE et du modèle d'Eyring classique pour du polypropylène sous azote (10 mg et 10 K min^{-1})

Ce constat est à l'origine de la méthode mise en place au chapitre 5 pour identifier les paramètres cinétiques de ce modèle et surtout pour éviter les effets de compensation (dans un sens autre que celui du *compensation effect* évoqué précédemment) entre les trois inconnues de l'exponentielle.

En conclusion, le présent chapitre a permis de proposer une formulation simple et cohérente d'un nouveau modèle de constante de réaction, liée à une fonction cinétique d'ordre 1. Ce nouveau modèle, dont l'expression se limite volontairement au terme d'ordre 2 au sens du développement de Taylor présenté, a conduit à l'introduction d'une nouvelle constante thermodynamique liée au complexe activé, sa capacité thermique de réaction. Ce terme vient compléter les expressions des enthalpies et entropie de réaction du complexe activé pour mieux représenter la dépendance en température de la constante de réaction. Pour mémoire, ce modèle de constante de réaction, qui est lié à une loi cinétique d'ordre 1, prend la forme suivante :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp \left(-\mathcal{H} \frac{T_0}{T} + \mathcal{S} + \mathcal{C}_p \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^2 \right)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{H} = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} H(T_0)}{k_B T_0} \\ \mathcal{S} = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} S(T_0)}{k_B} \\ \mathcal{C}_p = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} C_p}{2 k_B} \end{array} \right.$$

Le chapitre suivant traite de la mise en application de ce modèle à plusieurs polymères différents et de la comparaison avec des modèles issus de la littérature. Toutefois, le modèle présenté dans ce chapitre a une portée nettement plus large que celle de la loi

cinétique d'ordre 1 à laquelle il est associé. En effet, cette correction du terme d'énergie de Gibbs du complexe activé trouve une application dans de nombreux modèles cinétiques exploitant, plus ou moins implicitement, le formalisme d'Eyring. Il peut donc s'appliquer naturellement au modèle CDV (L'VOV, 2007), à tout triplet cinétique de la forme $(\mathcal{H}, \mathcal{S}, f)$ (l'analogie entre, respectivement, E/k_B , $\ln A$ et \mathcal{H} , \mathcal{S} étant immédiate), ou encore à des méthodes isoconversionnelles avancées.

Chapitre 5

Application de la loi cinétique hors-Ellingham

5.1 Démarche de comparaison

5.1.1 Identification des paramètres du modèle *OE*

L'identification des paramètres du modèle défini au chapitre 4 s'effectue en plusieurs étapes. Dans un premier temps, il s'agit de déterminer une valeur adéquate de T_0 . Les relations démontrées au chapitre précédent concernant l'effet d'un changement de température de référence sur les autres paramètres cinétiques permet d'envisager deux approches distinctes.

Dans le premier cas, il peut être intéressant de fixer une valeur de T_0 indépendante des essais qui seront exploités, en particulier dans l'optique de comparer les paramètres cinétiques de plusieurs matériaux différents.

Dans la seconde approche, le choix de T_0 se portera sur une valeur qui sera la plus proche de chacune des températures d'intérêt lors de la décomposition des matériaux, pour avoir une cohérence sur la notion de développement limité utilisée pour construire le modèle (cette cohérence n'est toutefois utile que pour la forme, toujours du fait des relations existant entre les paramètres cinétiques en cas de changement de température de référence).

Si cette seconde approche est utilisée, alors la valeur de T_0 est fixée à :

$$T_0 = T|_{m/m_0=1/2} \quad (5.1)$$

Dans un second temps, il est nécessaire d'identifier les paramètres \mathcal{H} et \mathcal{S} . Ceux-ci sont identifiés sur la plage de températures $[2 T_0 - T_{max}, T_{max}]$, où T_{max} représente la température à partir de laquelle l'incertitude sur la fonction Φ diverge. Cette divergence est nettement visible, à titre d'exemple, sur l'illustration 5.1. Dans de nombreux cas, cette température coïncide, à quelques degrés près, avec la température de fin de perte de masse.

Cette identification peut s'effectuer à l'aide de toute méthode de régression, dont un exemple est présenté à la section 5.1.3. Cette étape est similaire à celle proposée par LYON, SAFRONAVA et OZTEKIN, 2011 à partir du profil de vitesse de perte de masse, c'est-à-dire celle utilisée pour déterminer de manière simple les paramètres cinétiques et telle que présentée à la section 1.1.2. Toutefois, lorsque le profil du logarithme de Φ est nettement linéaire sur un intervalle de température plus important que $[2 T_0 - T_{max}, T_{max}]$, cet intervalle peut être élargi. Cette étape est illustrée sur les figures 5.2, avec une température $T_{max} = 738 \text{ K}$ et $2 T_0 - T_{max} = 672 \text{ K}$, toutes deux représentées par des barres verticales.

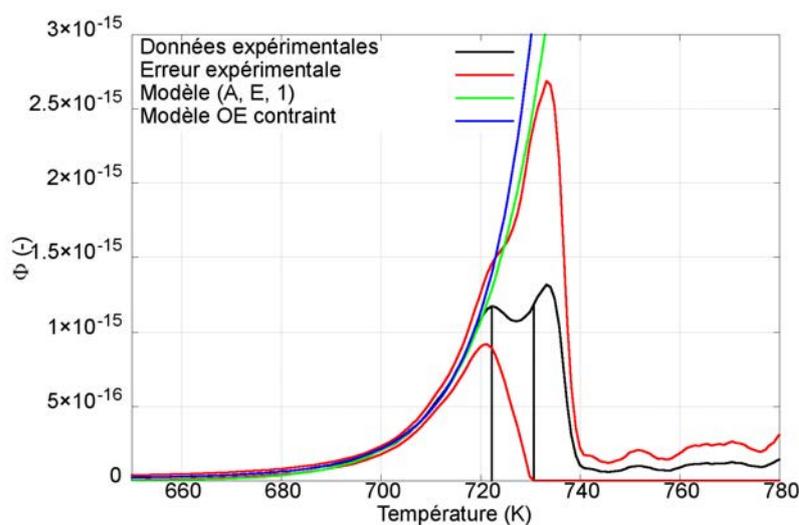


FIGURE 5.1 – Illustration de l'existence d'une zone à partir de laquelle l'erreur sur Φ diverge

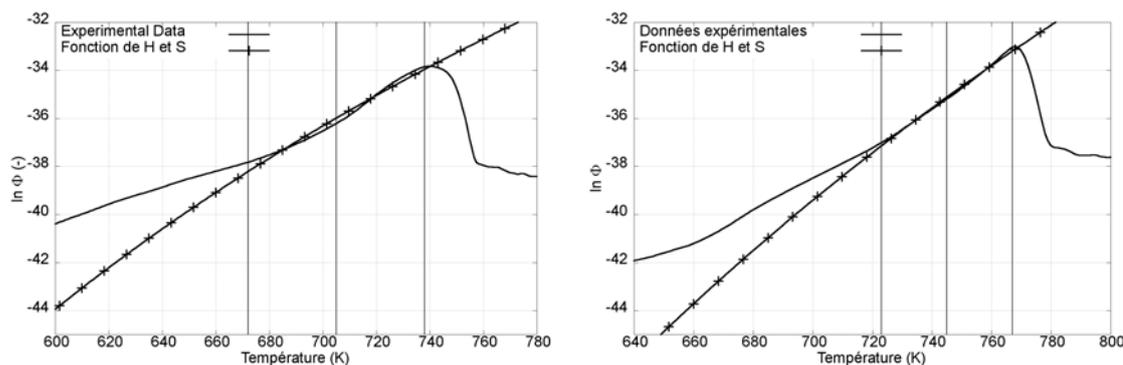


FIGURE 5.2 – Détermination de \mathcal{H} et \mathcal{S} à partir du logarithme de Φ a) application à du polypropylène b) application à du polyéthylène

La méthode présentée ci-dessus, à laquelle il sera référé par la suite par le terme de modèle *OE constraint*, permet d'assurer la cohérence des ordres de grandeur des termes utilisés et d'éviter d'introduire de nouveaux effets de compensation. Toutefois, à titre d'illustration, la différence entre ce modèle et celui correspondant à une identification libre sur les trois paramètres, dit modèle *OE libre*, est présentée sur la figure 5.3, avec une application sur du polyéthylène à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} . Les différences sur les résultats obtenus avec les deux méthodes sont très faibles et montrent donc la cohérence de la méthode proposée dans le cadre des présents travaux. Les résultats sont même légèrement meilleurs avec le modèle dit *constraint* car il permet de s'affranchir, sur le cas présenté, de faibles effets de compensation numériques, purement liés à l'algorithme d'optimisation utilisé.

Une fois les constantes liées aux termes d'ordre 0 et 1 déterminées sur un intervalle dans lequel le terme d'ordre 2 est négligeable, le troisième paramètre, \mathcal{C}_p , est alors identifié en élargissant l'intervalle de calcul à l'ensemble de la zone d'intérêt de la réaction de

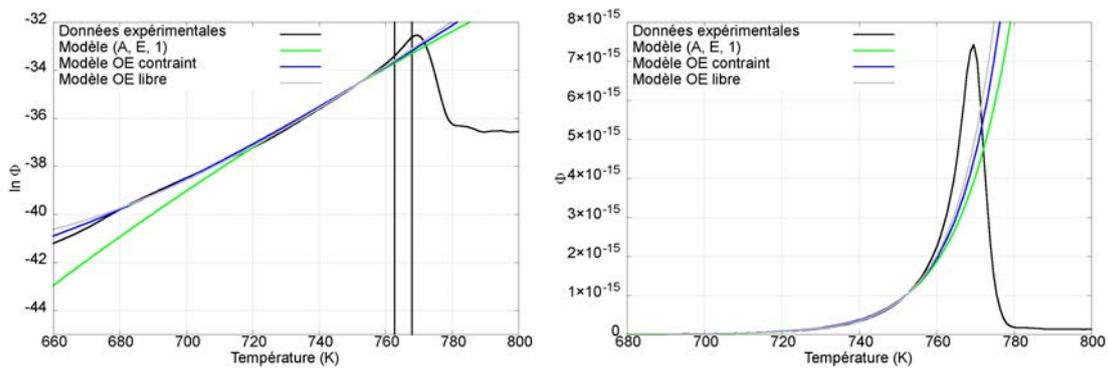


FIGURE 5.3 – Comparaison entre les modèles *OE* contraints et libres sur 10 mg de polyéthylène, avec une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} sous azote, a) logarithme de Φ b) fonction Φ

décomposition. Cette étape est illustrée sur la figure 5.4. Pour le polypropylène sous azote (10 mg et 10 K min^{-1}), on obtient $\mathcal{H} = 45,4$, $\mathcal{S} = 9,41$ et $\mathcal{C}_p = 136,0$.

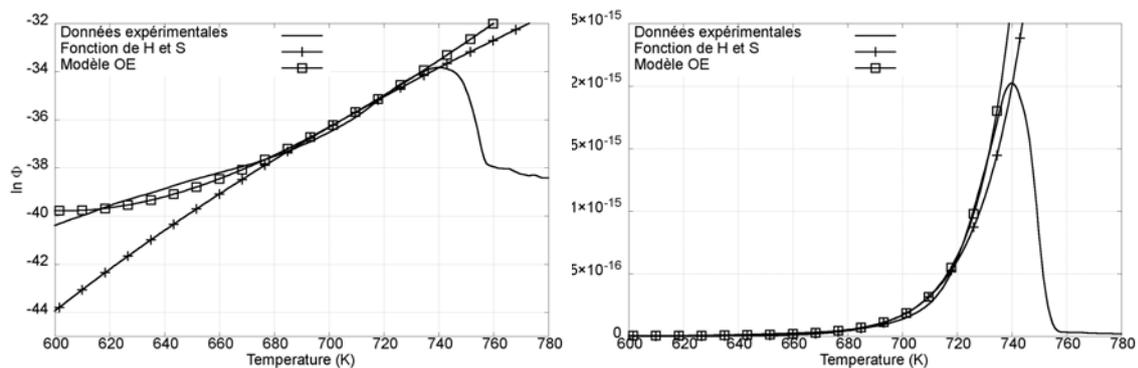


FIGURE 5.4 – Détermination des trois constantes cinétiques sur 10 mg de polypropylène, à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} sous azote, a) logarithme de Φ b) fonction Φ

Enfin, pour clore la démarche, il est nécessaire de calculer la température de coupure, T_c , du système. En première approche, cette température est visible par le changement d'inflexion de la courbe du modèle aux basses températures. Dans le cas présent, $T_c = 705 \cdot 1 / (1 + 45.4 / 2 \cdot 136) = 604 \text{ K}$. La valeur prise par la constante de réaction à cette température de coupure est d'environ 7×10^{-5} . Il n'y a donc pas de difficulté induite par le fait de considérer la constante de réaction comme nulle en-deçà de cette température de coupure.

À l'issue des étapes précédentes, il est alors possible d'écrire, pour le polypropylène sous azote, avec une masse initiale de 10 mg et une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} :

$$\begin{cases} \forall T > T_c, k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{32000}{T} + 9.41 + 136 \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^2\right) \\ \forall T < T_c, k(T) = 0 \end{cases} \quad (5.2)$$

Dans la section suivante sont décrits les deux modèles de référence choisis en vue d'une évaluation du modèle proposé quant à sa capacité à reproduire une cinétique de réaction.

5.1.2 Choix des modèles de référence

Dans un premier temps, il a été décidé de comparer le modèle OE au modèle dit $(A, E, 1)$.

Ce dernier modèle, d'une complexité inférieure au modèle OE , est très largement répandu dans les applications concrètes en décomposition thermique, comme cela a déjà été évoqué dans le chapitre 1. Il est comparable au modèle OE en terme d'ordre de grandeur pour le temps nécessaire à l'obtention des paramètres cinétiques. En effet, que ce soit par régression linéaire, non-linéaire ou formule analytique, ces paramètres peuvent être calculés en un temps de l'ordre de la seconde. Cela est dû à l'expression explicite de la masse et de ses dérivées en fonction de la température.

Dans ce cas, la comparaison principale entre les deux modèles se fera sur la fonction Φ , en notant Φ_{exp} les données issues de l'expérience, Φ_{O1} la fonction issue du modèle $(A, E, 1)$ et Φ_{OE} la fonction issue du modèle développé.

Dans un second temps, le modèle OE sera comparé au modèle (A, E, n) . Tout aussi répandu que le précédent, il est considéré comme étant de complexité équivalente au modèle OE , car il nécessite la connaissance de trois paramètres en vue de reproduire la cinétique d'un matériau. Toutefois, la détermination de n , l'ordre de réaction, passe par une formulation implicite de la masse et de ses dérivées. L'identification des paramètres est généralement effectuée *via* l'utilisation d'algorithmes complexes qui nécessitent, entre autres, la discrétisation de la masse et l'intégration de la loi cinétique. Ces méthodes impliquent donc un temps de calcul au moins supérieur de deux à trois ordres de grandeurs au temps nécessaire pour les méthodes OE et $(A, E, 1)$, même pour des approches jugées rapides comme celles à base d'essaims de particules (CLERC, 2004).

Dans ce cas, la comparaison entre les deux modèles sera centrée sur la perte de masse globale de l'échantillon.

Enfin, pour clore cette partie sur la méthodologie employée pour évaluer le modèle créé, la section suivante présente les algorithmes utilisés pour l'identification des paramètres des trois modèles.

5.1.3 Algorithmes utilisés

Pour l'identification des paramètres cinétiques, deux algorithmes distincts sont utilisés.

Pour l'identification de paramètres issus des modèles OE et $(A, E, 1)$, il s'agit d'une méthode de régression non-linéaire appelée algorithme NLLS (pour Non-Linear Least-Squares) de Marquart-Levenberg (MARQUART, 1963 et LEVENBERG, 1944). Il est largement inspiré des algorithmes de Gauss-Newton et du gradient. Il consiste en la minimisation de la fonction *coût* suivante :

$$S(p) = \sum_{n=0}^{N_{Donnees}} [y_i - f(t_i|\mathbf{p})]^2 \quad (5.3)$$

Où \mathbf{p} représente le vecteur des paramètres du modèle (ici les paramètres cinétiques), f la forme du modèle et les (t_i, y_i) les données issues de l'expérience.

Cet algorithme est adapté à la résolution de problèmes mal conditionnés sur un espace des phases vaste et à point de départ totalement aléatoire. Toutefois, dans quelques cas, il a été nécessaire d'initialiser l'algorithme dans une zone cohérente de l'espace des phases pour le voir converger vers une solution ayant un sens physique lors d'une optimisation à trois paramètres libres (\mathcal{H} , \mathcal{S} et \mathcal{C}_p). Ce comportement a été un argument supplémentaire pour pousser l'investigation des effets de compensation obtenus avec le nouveau modèle et pour introduire la démarche en deux temps présentée ci-dessus (détermination dans un premier temps de \mathcal{H} et \mathcal{S} , puis de \mathcal{C}_p dans un second temps, soit le modèle *OE constraint*). Les détails concernant cette méthode *NLLS* peuvent être trouvés dans GAVIN, 2017. Comme précisé précédemment, le temps caractéristique d'une identification de deux ou de trois paramètres avec cette méthode est de l'ordre de la seconde sur une configuration informatique de bureautique classique.

Le second algorithme d'identification est de type *essaim de particules*. Il est basé sur l'évolution stochastique d'une population donnée à partir de règles spécifiques d'évolution d'une génération à une autre, le terme de génération étant ici équivalent à celui d'itération. Son formalisme a été créé en 1995 par R. Eberhart, et J. Kennedy (KENNEDY et EBERHART, 1995), sur le principe de la collaboration entre individus. Ce type d'algorithme partage de nombreux points communs avec les algorithmes génétiques ou de type SCE (Shuffled Complex Evolution). En effet, le système est initialisé avec une population aléatoire (dans notre cas, des paramètres cinétiques tirés aléatoirement dans l'espace des phases), laquelle va évoluer vers une solution optimale.

Cette évolution itérative se fait en s'appuyant sur deux types d'informations connues des particules (CLERC et SIARRY, 2003) :

- la première est le couple position/vitesse de la particule au sein de l'espace des phases. La particule garde également en mémoire la meilleure position qu'elle a atteinte et la valeur de la fonction *coût* afférente ;
- la seconde est l'information issue d'un sous-groupe de particules, les *informatrices*, lesquelles communiquent à la particule leur meilleure performance ;

Ainsi, forte de ces informations, une nouvelle évolution de la particule est déterminée, laquelle sera combinaison linéaire des trois termes suivants, pondérés par des variables aléatoires (introduisant par là-même le côté stochastique de l'algorithme, en sus de l'initialisation du système) :

- le premier terme correspond à un terme inertiel : la particule conserve une partie de sa vitesse à l'itération k pour définir sa position à l'itération $k + 1$. Clerc cite ce terme comme étant la composante *aventureuse* de la particule ;
- le second terme tend à orienter la particule vers la meilleure position que celle-ci aura rencontrée sur sa trajectoire. Ce terme peut être évoqué comme la tendance *conserveuse* de la particule ;
- enfin, le troisième terme, celui dit de *panurgisme*, cherche à orienter la particule vers la meilleure informatrice de son environnement.

Ce comportement, visant à décrire l'évolution d'une particule d'une itération à l'autre, est illustré sur la figure 5.5.

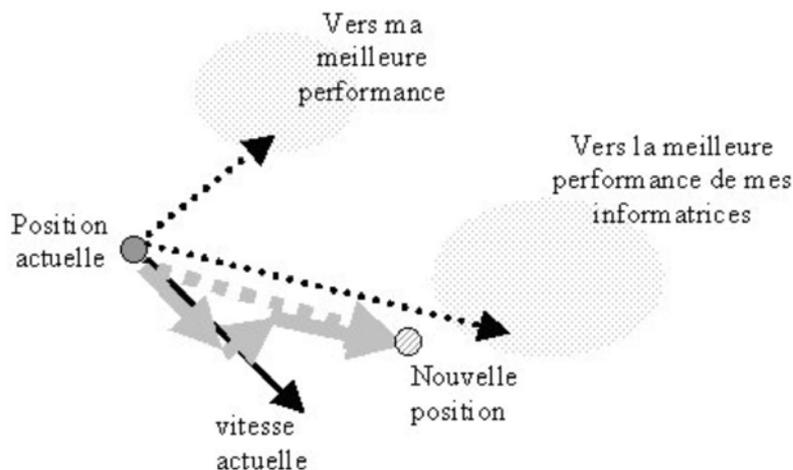


FIGURE 5.5 – Comportement d’une particule d’une itération à l’autre pour un algorithme PSO standard - extrait de CLERC et SIARRY, 2003

Cette famille d’algorithmes présente de nombreux avantages dans notre contexte. En effet, ceux-ci obtiennent de meilleurs résultats, et dans un délai nettement réduit, par rapport aux algorithmes de type *GA* ou *SCE* (CLERC, 2004). De plus, cet algorithme contient peu de paramètres ajustables, ce qui rend sa prise en main relativement rapide pour des applications ponctuelles.

Enfin, sa capacité à explorer l’espace des phases en limitant le risque de se bloquer dans des extremums locaux, démontrée sur les cas de validations présentés dans l’ouvrage de Clerc, permet de s’affranchir de certains écueils rencontrés avec les autres méthodes.

Concrètement, Clerc préconise dans son ouvrage de travailler avec des essaims de 40 particules, que nous nommerons *abeilles* par la suite, et 4 informatrices, permettant d’obtenir une convergence au bout de quelques dizaines d’itérations pour la plupart des problèmes étudiés.

Les graphiques 5.6 et 5.7 montrent l’influence de la taille de l’essaim et du nombre d’informatrices sur la convergence pour 10 mg de polyéthylène sous azote et soumis à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} .

Les graphiques 5.6 illustrent que, globalement, les paramètres évoqués précédemment, en l’occurrence 40 abeilles et 4 informatrices, représentent un compromis très intéressant entre le nombre d’itérations nécessaires pour atteindre la convergence et le temps de calcul (celui-ci étant pratiquement linéaire en fonction du nombre d’abeilles). Le graphique de gauche représente l’évolution de la fonction *coût*, ici la norme H_1 de la différence entre le modèle et l’expérience, avec 40 abeilles et un nombre d’informatrices variable. Le second graphique est relatif à un nombre variable d’abeilles pour 4 informatrices.

Les graphiques 5.7 apportent une information complémentaire en représentant l’évolution des paramètres cinétiques $\ln A$ et $E/k_B T_0$ au fur et à mesure des itérations. Ces graphiques indiquent que, globalement, une convergence en moins de 400 itérations est atteinte, mais surtout que ces convergences se font vers des valeurs distinctes. Ces valeurs distinctes correspondent systématiquement à des points dans la vallée visible au chapitre 1 pour illustrer la notion de Compensation Effect.

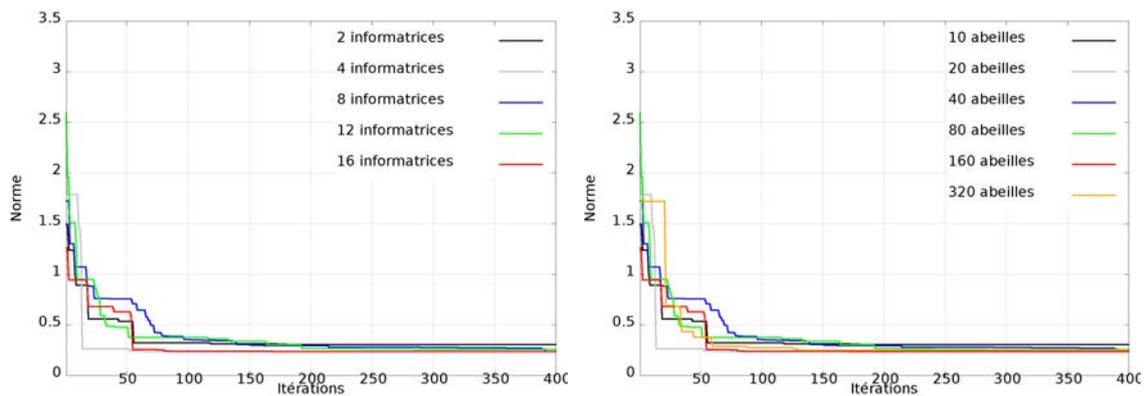


FIGURE 5.6 – Influence de a) la taille de l’essaim et b) du nombre d’informatrice sur la convergence des calculs d’identification pour 10 mg de polyéthylène sous azote et soumis à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1}

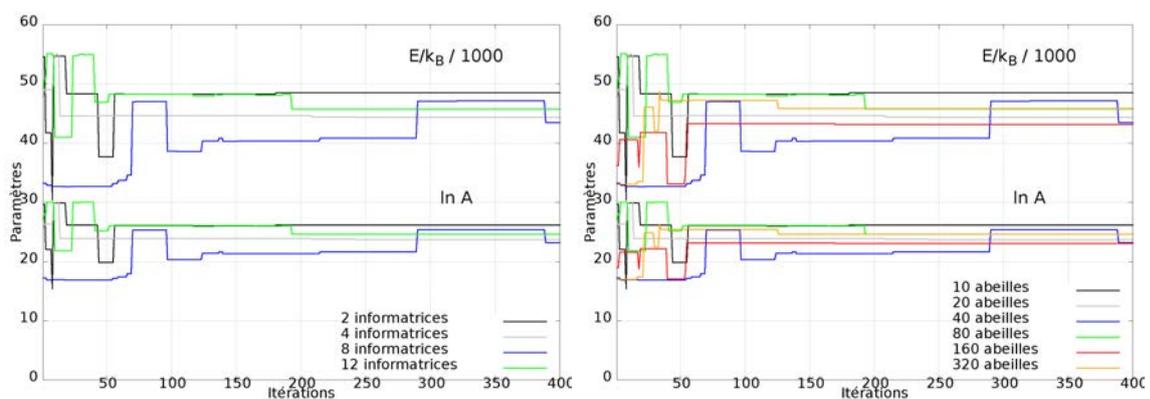


FIGURE 5.7 – Influence de a) la taille de l’essaim et b) du nombre d’informatrice sur les paramètres cinétiques pour 10 mg de polyéthylène sous azote et soumis à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1}

En synthèse, ces graphes appuient le choix d’un essaim comportant 40 abeilles, avec 4 informatrices. Le nombre d’itérations considérées est de 400, permettant d’obtenir une convergence des résultats dans une grande majorité de situations. Ils mettent en avant également la difficulté à déterminer un ensemble de paramètres cinétiques uniques par ce type de méthodes.

Cependant, le graphique 5.8 fait figurer l’évolution des paramètres cinétiques d’un modèle (A, E, n) en fonction du nombre d’itérations. Celui-ci met en avant que, sur quinze réalisations successives, l’algorithme utilisé converge systématiquement vers un optimum local. Toutefois, même pour le score minimum obtenu, les résultats n’assurent en rien d’avoir atteint un minimum global.

Enfin, les graphiques 5.9 montrent concrètement, sur la modélisation de la perte de masse, les résultats issus des quinze réalisations citées précédemment. Ils indiquent que, dans l’ensemble, les résultats obtenus sont strictement équivalents sur les zones avec une réactivité importante, avec des déviations mineures en début et en fin de réaction. Ces déviations se compensent d’une réalisation à l’autre, conduisant à un *score* très proche en valeur absolue et, par suite, des minima locaux proches du minimum absolu.

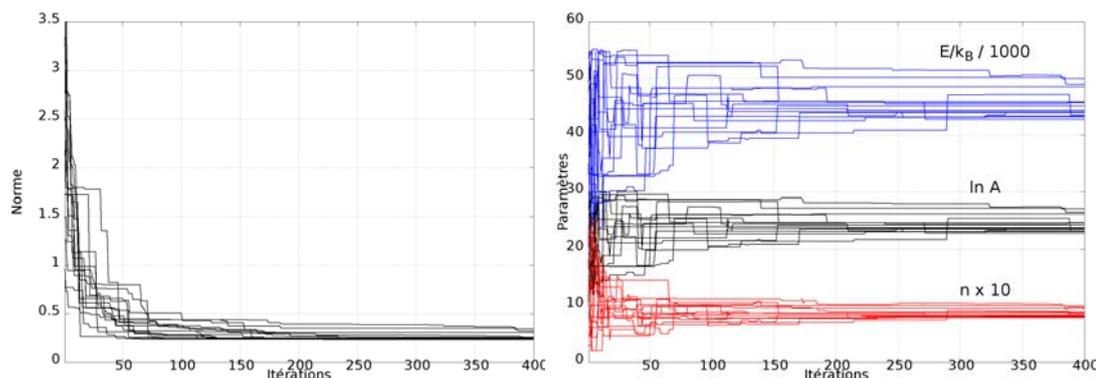


FIGURE 5.8 – 15 calculs avec 10 mg de polyéthylène sous azote, vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} , a) Convergence en score b) Convergence des paramètres

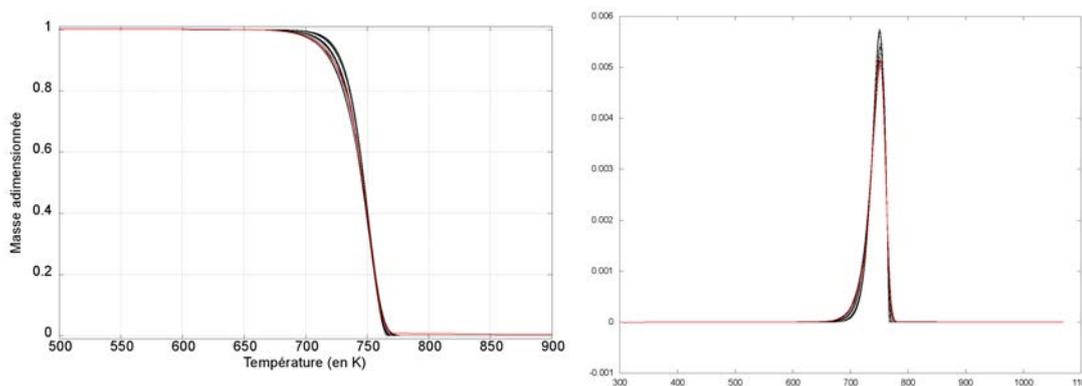


FIGURE 5.9 – 15 calculs avec 10 mg de polyéthylène sous azote, vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} , a) Masses calculées b) Vitesses de perte de masse calculées

Les outils étant détaillés, la section suivante est consacrée à une analyse approfondie concernant des matériaux largement étudiés dans le cadre de ces travaux, le polypropylène et le polyéthylène. En effet, le polypropylène, plusieurs fois exploité dans les chapitres précédents, a déjà servi d'exemple pour illustrer la méthode et s'avère, du fait des développements sur la dilution en phase solide, se décomposer selon deux réactions, superposées dans les conditions expérimentales classiquement utilisées. Le polyéthylène, quant à lui, apparaît comme mono-réactionnel pour les faibles vitesses de chauffage, avec une apparition d'une singularité en fin de réaction lorsque la vitesse de chauffage augmente (en particulier au-dessus de 20 K min^{-1}). Cette singularité représente vraisemblablement une seconde réaction de décomposition, mise en évidence par le changement de conditions opératoires.

5.2 Comparaisons détaillées sur le polyéthylène et le polypropylène

Dans cette section, des comparaisons sont focalisées sur le polyéthylène à 5 et 20 K min⁻¹ et sur le polypropylène à 5 K min⁻¹. En effet, le premier présente un comportement apparent de type mono-réactionnel. Toutefois, lorsque la vitesse de chauffage augmente à 20 K min⁻¹, un second régime apparaît en fin de réaction, avec une rupture de pente très importante, rendant cet essai particulièrement contraignant pour tous les modèles utilisés. Enfin, concernant le polypropylène à 5 K min⁻¹, il s'agit d'un cas représentatif des situations qui seront rencontrées lors d'une utilisation en routine de ce modèle : en première approche le profil semble mono-réactionnel, mais l'étude fine du profil indique que celui-ci se décompose en réalité selon un modèle à deux étapes concentrées sur la même plage de température.

La prochaine partie traite de la comparaison entre les modèles effectuée directement sur la fonction Φ , permettant des représentations rapides des paramètres cinétiques. Dans un deuxième temps, la comparaison sera effectuée sur la masse, qui reste la variable globale d'intérêt, avec sa dérivée, dans l'ensemble des études sur le sujet. Troisièmement, les enseignements tirés de ces comparaisons, en particulier sur le *Compensation Effet*, seront évoqués.

5.2.1 Comparaisons sur Φ

Lors de l'application de la démarche présentée à la section 5.1.1, la première étape passe par l'examen du logarithme de la fonction Φ pour comprendre le mécanisme de décomposition du matériau et l'évaluation des plages de températures sur lesquelles sera réalisée l'identification des paramètres cinétiques. Cela est représenté sur les graphiques 5.10 montrant la capacité du modèle à représenter le terme de l'exponentielle, c'est-à-dire le logarithme de Φ , pour le polyéthylène et, dans une moindre mesure, le polypropylène. Sur chacun des graphiques présentés dans cette section, les deux barres verticales représentent, respectivement, la température à laquelle 95% et 99% de la décomposition est achevée.

Dans le cas de ce dernier polymère, le graphique montre la difficulté à traiter un changement de régime, voire de réaction de décomposition, entre 95% et 99%. Dans ce type de situation, plusieurs options sont possibles.

La première consiste, tel que cela est présenté sur le graphique 5.10, à traiter la réaction qui représente la majeure partie de la décomposition.

La deuxième consiste à traiter l'ensemble de la décomposition sous la forme d'une réaction moyenne; cette approche est celle qui est utilisée dans la section suivante avec une identification des paramètres moyens et apparents sur l'ensemble de la décomposition. Enfin, la troisième approche consiste à considérer deux réactions de décomposition. Toutefois, cette troisième approche s'accompagne de difficultés notables. En particulier :

- le choix entre un mécanisme de réactions parallèles ou consécutives ;
- les coefficients stoechiométriques associés ;
- le risque de compensations supplémentaires en multipliant les paramètres à identifier sur un unique ensemble de données (BAL, 2018).

Ces graphiques mettent en exergue une bonne capacité du modèle *OE* à reproduire le comportement des décompositions considérées, en particulier pour les faibles vitesses de perte de masse. Cette plage de décomposition pour laquelle une reproduction nettement

meilleure du comportement cinétique est obtenue représente les premiers 10% de la décomposition du polyéthylène à 5 K min^{-1} et les premiers 50% de celle du polypropylène à 5 K min^{-1} .

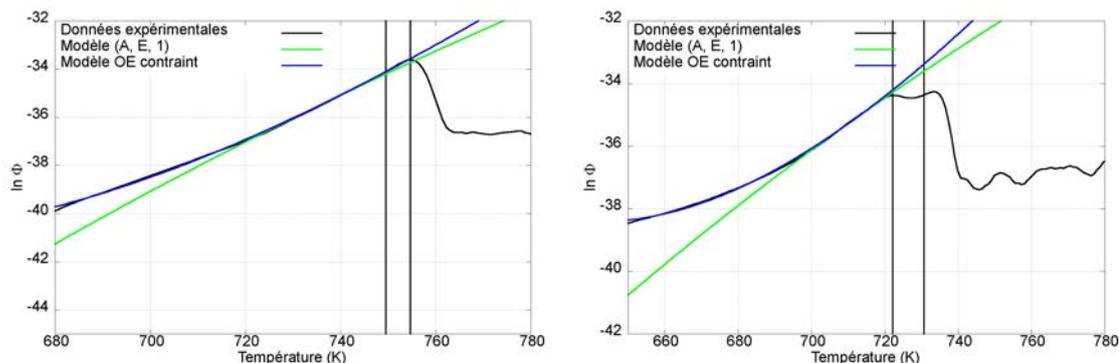


FIGURE 5.10 – Logarithme de la fonction Φ pour des masses de 10 mg sous azote à une vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} a) polyéthylène b) polypropylène

Les résultats associés aux paramètres identifiés sur les graphiques précédents sont représentés sur l'ensemble de la fonction Φ sur les graphiques 5.11, lesquels font également figurer les erreurs liées à la détermination expérimentale de Φ . Ces courbes indiquent une très bonne reproduction des données expérimentales sur au moins 95% de la décomposition des deux matériaux.

Au-delà, la donnée expérimentale est caractérisée par des éléments qui rendent la détermination difficile et discutable d'un point de vue pratique.

En effet :

- l'incertitude expérimentale devient trop importante au-delà d'une certaine décomposition (généralement entre 95% et 99%, du fait de la compétition entre la perte de masse et sa première dérivée) ;
- pour le polypropylène, le thermogramme, en fin de réaction, est complexifié par des réactions non-identifiées ;
- la hauteur de la fonction Φ issue des données expérimentales dépend des caractéristiques de l'analyseur thermogravimétrique, en particulier la précision sur la mesure de la masse, à l'ordre 0 et à l'ordre 1. Ainsi, les modèles décrivent une augmentation à l'infini de la fonction théorique, et il n'y a plus de sens physique à chercher à reproduire ces courbes au-delà d'un certain seuil. Il s'agit là de la raison principale pour laquelle la fonction Φ n'a pas fait l'objet de normalisation sur $[0, 1]$ sur les représentations proposées.

Enfin, les graphiques 5.12 font figurer les erreurs relatives liées au modèle $(A, E, 1)$ et au modèle OE par rapport aux données expérimentales. La zone de divergence pour les deux modèles correspond au point cité précédemment, ce qui revient à dire que la fonction Φ doit être bornée dans sa réalisation expérimentale du fait de la précision de la mesure. À l'autre extrémité de la plage de décomposition, pour les faibles réactivités, les graphiques indiquent un début de surestimation de la vitesse de réaction pour le modèle OE contraint, car la température est proche de la température critique. Cela est pris en

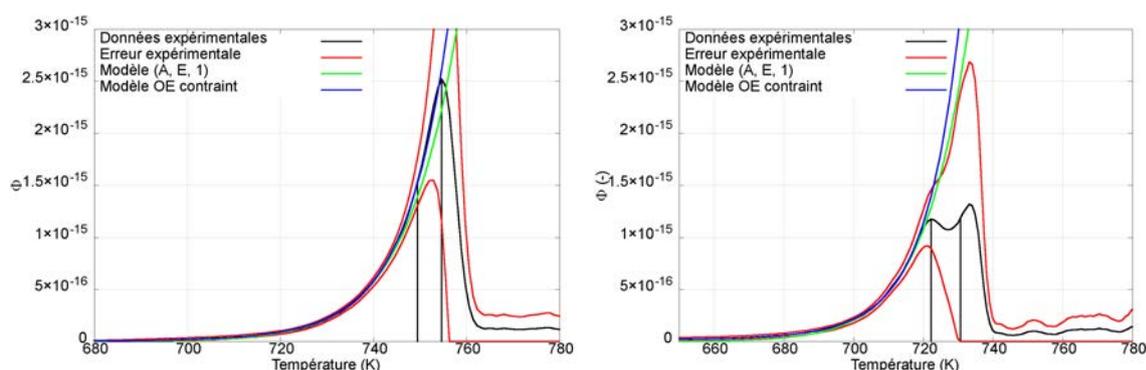


FIGURE 5.11 – Fonction Φ avec erreurs de mesures pour des masses de 10 mg sous azote à une vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} a) polyéthylène b) polypropylène

compte dans la section suivante en imposant une réactivité nulle en-dessous de la température de coupure. Enfin, pour environ 90% de la décomposition des deux matériaux, le modèle *OE* apporte une amélioration substantielle par rapport au modèle *(A, E, 1)*, en particulier en-dessous de 720 K pour le premier matériau et 700 K pour le second (soit les premiers 10% de décomposition pour le polyéthylène et la moitié pour le polypropylène, tous deux à 5 K min^{-1}).

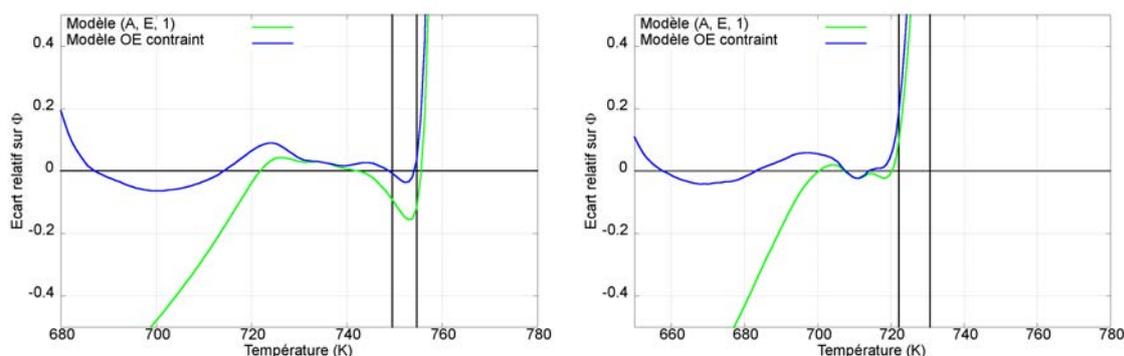


FIGURE 5.12 – Erreur relative sur la fonction Φ pour des masses de 10 mg sous azote à une vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} a) polyéthylène b) polypropylène

Le tableau 5.1 fait figurer les paramètres cinétiques qui ont été déterminés sur les exemples présentés ci-dessus. Une certaine cohérence est observée pour les paramètres calculés, à l'exception de l'essai sur du polyéthylène à 20 K min^{-1} , pour lequel les paramètres calculés sont notablement différents de ceux obtenus pour les deux autres vitesses de chauffage. En effet, cet essai s'est avéré être atypique et poser plusieurs difficultés, qui seront illustrées dans la suite de cette section. De plus, l'évolution des paramètres des modèles *(A, E, 1)* et *OE* pour un même matériau semble indiquer que des effets de compensation sont présents. Ceux-ci seront évoqués dans la section 5.2.3. Enfin, le tableau fait apparaître une difficulté liée à la température de coupure pour le polypropylène, celle-ci étant située dans la plage de décomposition du polymère. À l'inverse, les valeurs de cette température de coupure ne posent pas de problème dans le cas du polyéthylène.

Polymère	β	E/T_0	$\ln A$	\mathcal{H}	\mathcal{S}	C_p	T_0 (en K)	T_c (en K)
Polyéthylène	5 K min ⁻¹	71.4	66.1	70.4	34.8	235.3	735	640
	10 K min ⁻¹	70.9	66.1	69.9	34.8	257.3	745	656
	20 K min ⁻¹	57.4	52.6	56.4	21.2	112.5	750	600
Polypropylène	5 K min ⁻¹	60.3	55.3	59.3	24.0	281.2	705	638
	10 K min ⁻¹	57.4	52.7	56.4	21.3	234.2	720	643
	20 K min ⁻¹	52.6	48.5	51.6	17.1	165.0	732	633

TABLE 5.1 – Paramètres cinétiques calculés pour le polyéthylène et le polypropylène, à partir de la représentation en $\ln \Phi$, avec les modèles $(A, E, 1)$ et *Out of Ellingham*

Pour terminer cet examen détaillé des conséquences de l'utilisation du modèle *hors approximation d'Ellingham*, la démarche suivie est présentée sur un cas problématique, le polyéthylène à une vitesse de chauffage de 20 K min⁻¹.

En effet, la fonction Φ et son logarithme peuvent être visualisés sur la figure 5.13. Dans ce cas, une rupture de pente est visible sur le graphique de gauche, laquelle correspond à une zone recouvrant le dernier cinquième de la décomposition. Il a été décidé de centrer l'identification des paramètres cinétiques sur les premiers 80% de décomposition. L'impact de ce choix de modélisation est visible sur le graphique de droite, sur lequel il apparaît clairement que la fin de la décomposition n'est pas du tout reproduite, quel que soit le modèle considéré, et sort même de la zone d'incertitude sur la mesure. De plus, cette réaction de fin de décomposition est particulièrement sensible à la température, avec une augmentation de la réactivité d'un ordre de grandeur pour quelques degrés de montée en température.

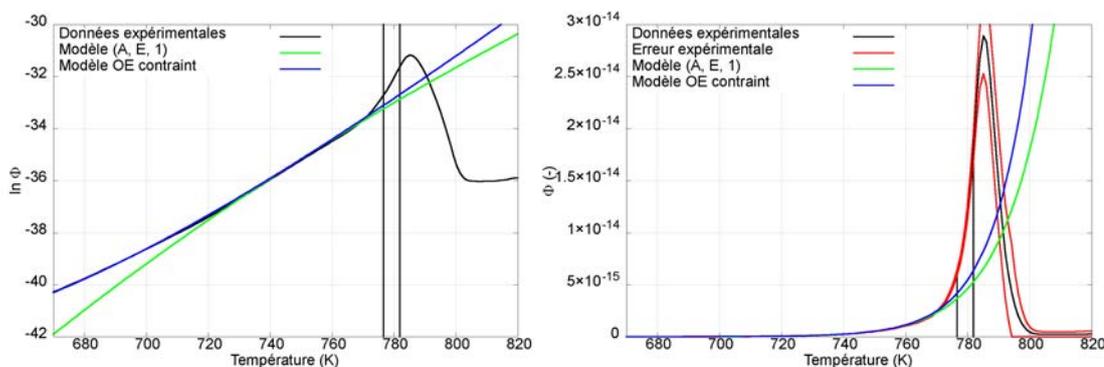


FIGURE 5.13 – Cas du polyéthylène à une vitesse de chauffage de 20 K min⁻¹, masse initiale de 10 mg sous azote a) logarithme de Φ b) Φ

Sur les graphiques 5.13 et 5.14, il est visible que le modèle $(A, E, 1)$ rencontre les mêmes difficultés, avec de surcroît une incapacité à reproduire le démarrage de la décomposition. Toutefois, ces données expérimentales suggèrent une réaction autocatalytique, par essence impossible à reproduire avec les modèles utilisés.

La situation décrite précédemment n'est pas un cas de nature à remettre en question la pertinence du modèle développé, mais illustre plutôt une difficulté d'ordre général lorsqu'il s'agit de définir une unique réaction apparente dans un processus de décomposition

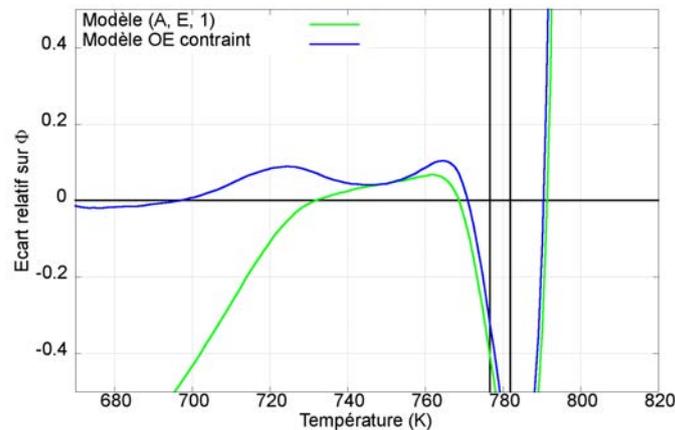


FIGURE 5.14 – Polyéthylène à une vitesse de chauffage de 20 K min^{-1} : erreur relative entre les modèles $(A, E, 1)$ et OE par rapport à l'expérience, 10 mg sous azote

complexe.

Dans l'ensemble, le modèle développé permet une amélioration significative dans la reproduction des données expérimentales, pour un temps de calcul comparable à celui nécessaire pour exploiter le modèle $(A, E, 1)$.

Dans la section suivante, les trois modèles feront l'objet d'une comparaison sur la modélisation de la masse et de la vitesse de perte de masse, avec cette fois-ci une approche basée sur la notion de réaction apparente globale.

5.2.2 Comparaisons sur la masse

Concernant l'utilisation du modèle OE , les comparaisons sur la perte de masse globale de l'échantillon sont obtenues après intégration directe de la fonction suivante, par usage d'une formulation explicite et d'un schéma d'ordre 1 décentré amont :

$$\frac{\ln\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dT} = -\frac{k_B}{h\beta} \cdot T \exp\left(-\mathcal{H}\frac{T_0}{T} + \mathcal{S} + \mathcal{C}_p\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^2\right) \quad (5.4)$$

Le même type d'approche est utilisé pour l'intégration du modèle $(A, E, 1)$, par l'intégration de :

$$\frac{\ln\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dT} = -\exp\left(-\frac{E T_0}{k_B T} + \ln A\right) \quad (5.5)$$

Enfin, l'intégration du modèle (A, E, n) est effectuée par intégration du schéma implicite afférent avec une méthode de Runge-Kutta d'ordre 4.

Les paramètres sont identifiés de manière à minimiser l'erreur au sens de la norme H_1 , entre la masse expérimentale et la masse calculée. Comme précisé plus tôt, l'identification est donc centrée sur la recherche de paramètres susceptibles de représenter une unique réaction globale.

Les résultats obtenus sur la modélisation de la masse avec les trois modèles, sur le polyéthylène et le polypropylène à la vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} , sont visibles sur les graphiques 5.15. Sur l'ensemble de la plage de températures, l'ordre logique de performance des modèles est respecté. L'existence d'une seconde réaction de décomposition du polypropylène est visible sur le graphique de droite, avec les difficultés rencontrées par les modèles pour reproduire le début de la décomposition.

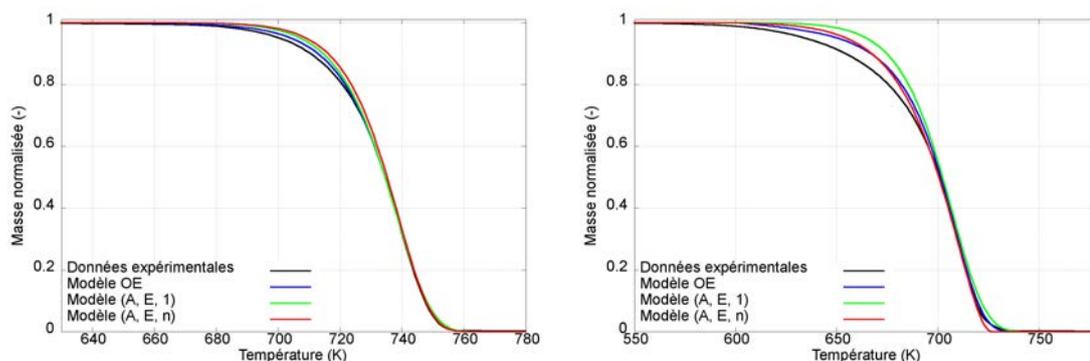


FIGURE 5.15 – Comparaison entre les trois modèles sur la masse adimensionnée, 10 mg sous azote pour une vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} a) polyéthylène b) polypropylène

La figure 5.16 met en avant les résultats obtenus sur la vitesse de perte de masse. Le modèle *OE* reproduit mieux la décomposition du matériau dans son ensemble, avec quelques disparités autour du maximum de *MLR* et à la fin de la phase de décroissance de la fonction.

Il est intéressant de relever à ce stade que la représentation en vitesse de perte de masse est moins adaptée qu'il n'y paraît pour l'identification de réactions plus ou moins superposées, contrairement à une représentation avec la fonction $\ln \Phi$. Cela est particulièrement visible sur le cas du polypropylène à 5 K min^{-1} .

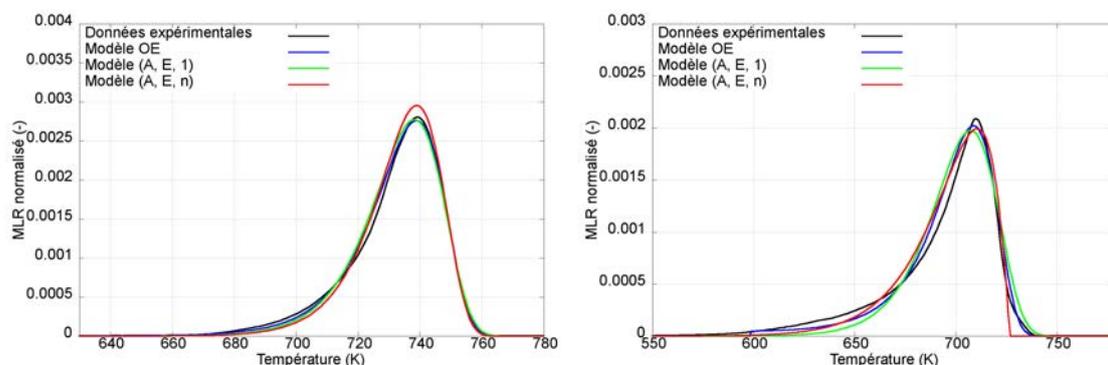


FIGURE 5.16 – Comparaison entre les trois modèles sur la vitesse de perte de masse normalisée, 10 mg sous azote pour une vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} a) polyéthylène b) polypropylène

La figure 5.17 synthétise les résultats précédents en traçant l'erreur de chaque modèle par rapport aux résultats expérimentaux, en % de la masse initiale. Là encore, le modèle *OE* montre des caractéristiques intéressantes par rapport aux deux autres modèles. Enfin, dans le cas du polypropylène chauffé à 5 K min^{-1} , la complexité de la fin de décomposition est aisément identifiable sur la représentation utilisée.

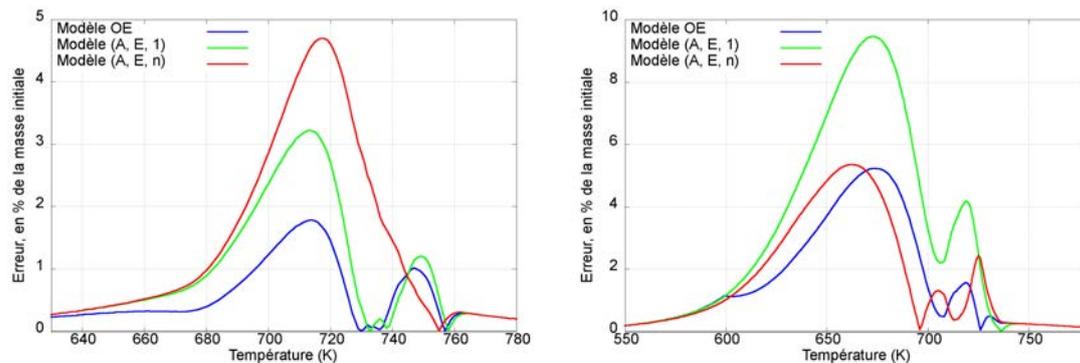


FIGURE 5.17 – Erreur sur la masse, en % de m_0 , 10 mg sous azote pour une vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} a) polyéthylène b) polypropylène

De manière plus synthétique, le même type de résultat est obtenu pour ces matériaux, avec des vitesses de chauffage de 20 K min^{-1} . Les résultats sur la masse, visibles sur l'illustration 5.18, montrent une amélioration en termes de reproduction des données expérimentales, en particulier pour le polyéthylène. L'amélioration est moindre pour le polypropylène du fait de l'existence d'une température de coupure un peu élevée (633 K) et de la seconde réaction, rendant difficile la description de la première phase de décomposition. Les résultats en *MLR*, non présentés ici, appellent le même type de remarques que pour les essais à 5 K min^{-1} .

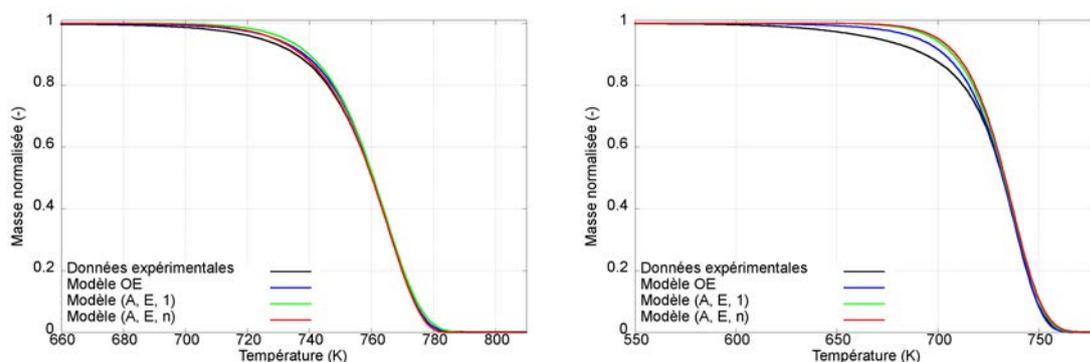


FIGURE 5.18 – Comparaison entre les trois modèles sur la masse adimensionnée, 10 mg sous azote pour une vitesse de chauffage de 20 K min^{-1} a) polyéthylène b) polypropylène

Concernant les erreurs, le modèle *OE* permet une amélioration notable par rapport aux deux autres modèles utilisés, et ceci sur pratiquement toute la plage de températures

Polymère	β (en K min^{-1})	E/T_0	$\ln A$	\mathcal{H}	\mathcal{S}	C_p	T_0 (en K)	T_c (en K)
Polyéthylène	5	70,3	61,7	66,4	31,2	114,0	735	569
	10	70,2	61,2	69,5	34,1	231,1	745	648
	20	70,3	60,8	67,0	32,0	141,9	755	611
Polypropylène	5	44,1	38,4	43,7	8,0	78,0	700	547
	10	52,2	46,0	51,0	16,0	123,6	720	597
	20	52,6	46,2	55,0	20,3	139,8	730	610

TABLE 5.2 – Paramètres cinétiques calculés pour le polyéthylène et le polypropylène, à partir de la perte de masse, avec les modèles $(A, E, 1)$ et *Out of Ellingham*

de décomposition, une fois dépassée la température de coupure.

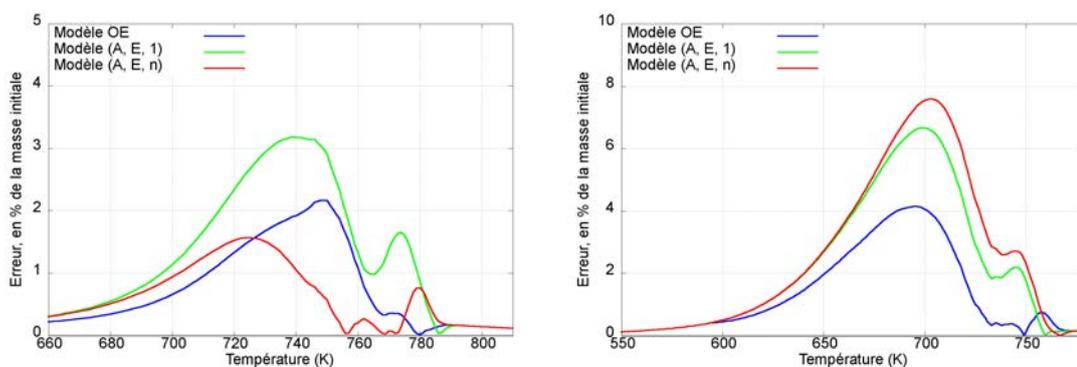


FIGURE 5.19 – Erreur sur la masse, en % de m_0 , 10 mg sous azote pour une vitesse de chauffage de 20 K min^{-1} a) polyéthylène b) polypropylène

Dans le cadre d'une représentation globale de la réaction de décomposition, les paramètres cinétiques présentés dans le tableau 5.2 ont été obtenus, et ceux-ci peuvent être rapprochés de ceux figurant dans le tableau 5.1. Toutefois, pour les paramètres du tableau 5.2, la température de coupure a été contrainte de manière à ce qu'elle soit toujours inférieure à la température correspondant à 2% de masse mobilisable initiale. Cette contrainte explique en partie les différences obtenues par rapport aux paramètres du tableau 5.1.

En synthèse, le modèle utilisé représente une amélioration marquée dans la capacité à reproduire des systèmes de décomposition mono-réactionnels, même lorsque ceux-ci masquent en réalité un mécanisme réactionnel plus complexe.

La section suivante traite de la mise en perspective du modèle évalué au regard des applications escomptées.

5.2.3 Discussion

Comme précisé ci-avant, et en première approche, le modèle *OE* présente les avantages suivants pour des applications ultérieures dans les études sur la décomposition thermique des matériaux :

- la démarche proposée représente un gain de temps important en termes d'identification des paramètres, ne nécessitant pas d'algorithme de balayage de l'espace des phases en vue de déterminer un optimum par rapport aux données expérimentales;
- en cas d'usage d'algorithme d'identification, le gain de temps relatif à l'intégration de la fonction cinétique est d'un ordre de grandeur par rapport au temps lié au modèle (A, E, n) . Ce gain de temps étant imputable à la formulation explicite de la loi cinétique dans le cas du modèle OE (il en est de même pour le modèle $(A, E, 1)$);
- les paramètres du modèle OE ont un sens physique identifié et sont conditionnés de manière à avoir des ordres de grandeurs comparables;
- la précision est supérieure sur la majeure partie de la plage de décomposition, et en particulier sur l'amorçage des réactions. Toutefois les résultats intéressants obtenus sur les faibles réactivités vont de paire avec une réflexion sur la manière de considérer, et de contraindre, la température de coupure;
- l'ensemble des termes du modèle se retrouvent au sein de l'exponentielle, facilitant grandement les démarches indispensables à développer à la suite de tels travaux : approches multi-réactionnelles ou encore une adaptation de la méthode isoconversionnelle avancée conduisant à une dépendance à l'avancement de la réaction des termes $(\mathcal{H}, \mathcal{S}, C_p)$. En effet, la formulation OE permet une éventuelle factorisation de sommes de constantes cinétiques, de même qu'une formulation isoconversionnelle d'ordre 1 locale (contrairement à la méthode proposée par Vyazovkin (VYAZOVKIN et WIGHT, 1998), exploitant une formulation d'ordre 0 locale, laquelle conduit à des artefacts numériques en fin de réaction).

L'enseignement principal lié à la mise en oeuvre de l'approche OE et, plus généralement, de l'identification de paramètres par les algorithmes PSO, concerne le *Compensation Effect*.

Le premier constat est lié à l'absence apparente de convergence lors du calcul de nombreuses réalisations avec l'algorithme PSO. L'examen approfondi des résultats obtenus a montré que, premièrement, les paramètres obtenus suivaient une loi linéaire entre \mathcal{H} et \mathcal{S} , liée à un effet de compensation strictement identique à celui décrit au chapitre 1.

Deuxièmement, l'algorithme PSO ne converge *a priori* que rarement vers un minimum absolu. Les figures 5.20 et 5.21 représentent le calcul de la différence entre un calcul et un essai, au sens de la norme H_1 , pour 10^4 modélisations à partir de la loi $(A, E, 1)$. Il est visible sur ces figures que l'ensemble des réalisations globalement satisfaisantes sont regroupées dans une zone en forme de vallée (celle-là même illustrant le *Compensation Effect*). Or, comme avec les lois d'Arrhénius classiques, il est constaté à l'usage que les différents optimums obtenus *via* les algorithmes PSO sont disséminés au sein de cette vallée, sans pour autant converger vers le minimum absolu.

De plus, une cause majeure expliquant le *compensation effect* est l'imperfection des modèles à décrire exactement une décomposition thermique. À cela s'ajoutent les artefacts, même très faibles, liés aux mesures réalisées. Ainsi, chaque courbe calculée présente plus ou moins d'erreurs par rapport à la courbe expérimentale. Et cet effet de compensation est la description de l'espace des fonctions minimisant cette erreur.

Pour s'en convaincre, les équations des modèles OE et $(A, E, 1)$ sont reprises ci-dessous avec le formalisme du chapitre 4, et en introduisant la variable $\tau = 1 - T_0/T$ dans les termes exponentiels.

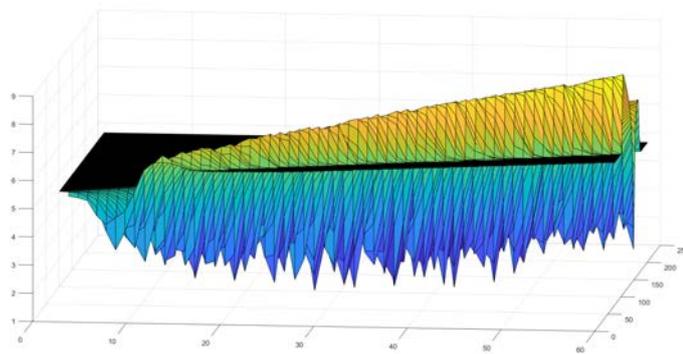


FIGURE 5.20 – Résultat de 10^4 modélisation - représentation de la norme H_1 en fonction de $\ln A$ et E pour le polypropylène à 10 K min^{-1} sous forme de surfaces

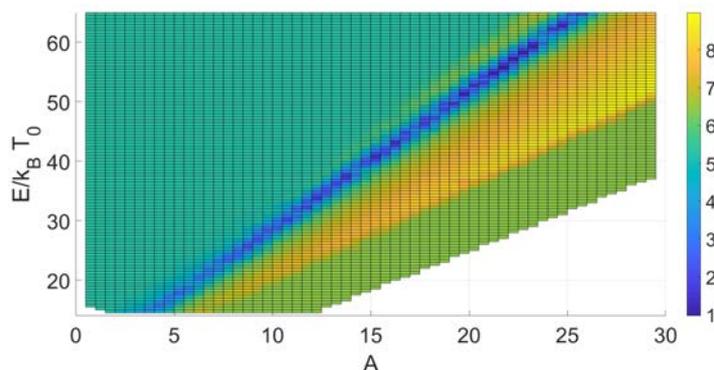


FIGURE 5.21 – Résultat de 10^4 modélisation - représentation de la norme H_1 en fonction de $\ln A$ et E pour le polypropylène à 10 K min^{-1} sous forme d'iso-contours

Pour le modèle OE :

$$\frac{\ln\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dT} = -\frac{k_B}{h\beta} \cdot T \exp\left(-\mathcal{H} + \mathcal{S} + \mathcal{H}\tau + C_p\tau^2\right) \quad (5.6)$$

Et pour le modèle $(A, E, 1)$:

$$\frac{\ln\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dT} = -\frac{1}{\beta} \exp\left(\frac{E}{T_0} \tau + \ln A - \frac{E}{T_0}\right) \quad (5.7)$$

Dans le formalisme ci-dessus, T_0 est à rapprocher de la température *isocinétique* (BARRIE, 2012, VYAZOVKIN et WIGHT, 1997) laquelle représente un point de convergence pour toutes les solutions acceptables pour représenter la réaction de décomposition.

Sur une plage de décomposition classique, l'intervalle de température est de l'ordre d'une centaine de degrés. De plus, BARRIE, 2012 considère que la température isocinétique n'est autre que le barycentre des températures pour lesquelles la décomposition est effective. Forts de ces deux éléments, le terme τ varie entre 0 et 10^{-1} pendant la décomposition.

Dans ce contexte, le *compensation effect* n'est autre que la description de la valeur de la vitesse de perte de masse au coeur de la réaction de décomposition, le terme variable au

sein de l'exponentielle, τ , étant petit devant l'autre dans cette zone. Cette représentation, quoique très simple, explique en grande partie les variations de température isocinétique en fonction des auteurs pour des réactions identiques (KOU DRIAVTSEV et LINERT, 2013).

De plus, cette représentation montre qu'une certaine liberté existe dans le facteur correctif lié à τ . Ainsi, à l'instar de la méthode développée et présentée à la section 5.1.1, le terme principal est déterminé et égal à $E/T_0 - \ln A$, puis le terme à l'ordre 1 est déterminé pour représenter au mieux le reste de la courbe, modulo les erreurs expérimentales et les écarts par rapport au modèle. Ainsi E/T_0 et le terme $E/T_0 - \ln A$ étant calculés, il s'en déduit la valeur de $\ln A$.

Le raisonnement ci-dessus s'applique tout autant au modèle *OE*, lequel s'écrit également en fonction de τ . Le terme $-\mathcal{H} + \mathcal{S}$ correspond alors au terme d'ordre 0 décrivant le coeur de la réaction de décomposition. Par la suite, le relais est pris par le terme \mathcal{H} pour faire une correction à l'ordre 1 autour de cette valeur. À ce stade, la démarche est équivalente à un modèle de type $(A, E, 1)$ ou (A, E, n) . Vient enfin le terme d'ordre 2, piloté par C_p . C'est d'ailleurs parce que, justement, C_p est facteur d'un terme en τ^2 que celui-ci doit être d'un ordre de grandeur supérieur à \mathcal{H} et \mathcal{S} pour avoir une influence notable dans les identifications réalisées.

La réflexion sur la température de coupure, T_c , découle naturellement des éléments présentés ci-avant. En effet, T_c s'écrit de la manière suivante :

$$T_c = T_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{H}}{2C_p}} \quad (5.8)$$

Ainsi, les effets de compensation peuvent être exploités, tel que cela a été effectué à la section 5.2.2, pour limiter l'occurrence d'une température de coupure dans une plage de température où celle-ci aurait une influence trop importante sur la description des prémisses de la réaction. Toutefois, une telle intervention sur les paramètres cinétiques peut avoir une influence notable sur la précision du calcul qui en découle. Cet effet est illustré sur les graphiques 5.22, qui montrent la différence entre une identification de paramètres libres et une identification en fixant une température de coupure plus faible que la température de début de réaction. Ainsi, dans le cas présenté, le fait de forcer la température de coupure à être inférieure à 650 K permet une meilleure représentation des phénomènes à faible réactivité, mais dégrade par la suite totalement les résultats pour la majeure partie de la plage de décomposition.

Enfin, la question de l'utilisation d'algorithme de type *GA*, *SCE* ou encore *PSO* dans ce type d'application mérite d'être posée. En effet, ces trois familles d'algorithmes s'avèrent être mises en défaut dans des problèmes d'identification de paramètres soumis à des effets de compensation. Cela se traduit par la difficulté pour ces algorithmes à se comporter de manière adéquate une fois arrivés à un minimum local au sein d'une vallée telle qu'observable sur les figures 5.20 et 5.21.

Concrètement, une fois un tel minimum local atteint, l'algorithme va rechercher des voisins *plus efficaces* afin de déterminer une nouvelle direction à suivre. Ces voisins sont choisis, une fois un minimum local atteint, de manière quasi-aléatoire, puisque l'algorithme vient d'atteindre un minimum local et qu'il y a peu de chances pour que le vecteur vitesse l'ayant conduit au sein de la vallée soit parallèle à celle-ci. Or, dans une vallée, la probabilité de choisir au hasard un chemin de moindre pente est très faible par rapport à la probabilité de tenter de remonter cette dernière. Cela est illustré largement par les nombreux calculs effectués, pour lesquels il est très fréquent de voir les paramètres *figés*

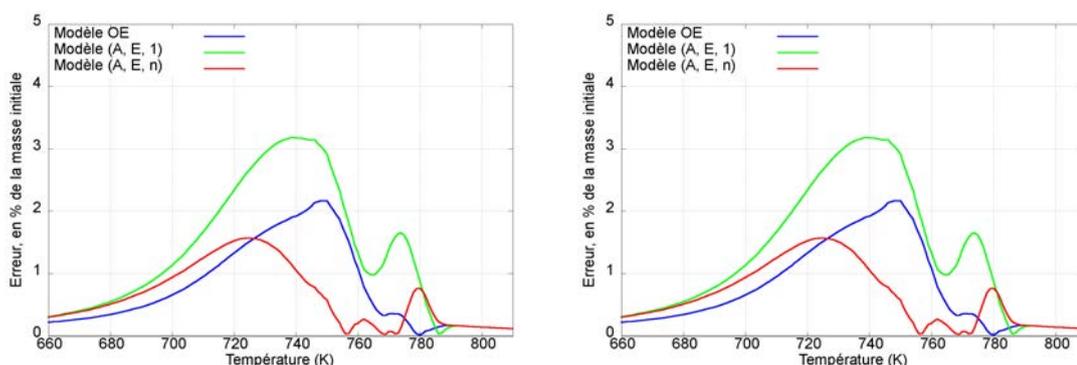


FIGURE 5.22 – Erreur sur la masse pour du polyéthylène à 20 K min^{-1} a) sans contrainte sur T_c b) en imposant T_c inférieure à la température de début de réaction

pendant plusieurs dizaines d'itérations avant de changer de valeur, tel que cela peut être observé sur la figure 5.23.

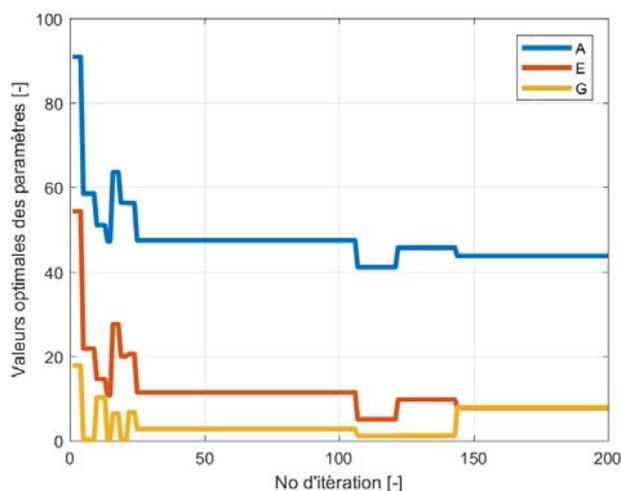


FIGURE 5.23 – Convergence des paramètres du modèle *OE* avec un algorithme PSO pour du polypropylène chauffé à 5 K min^{-1}

Un tel constat amène à considérer les points de convergence atteints avec un œil critique. Par exemple, la norme H_1 de la meilleure solution trouvée pour les polymères testés peut régulièrement varier de près $\pm 30\%$ entre deux lancements de l'algorithme *PSO*.

Une perspective intéressante serait de développer des algorithmes capables de reconnaître la topologie d'une vallée et d'évoluer au sein de cette dernière pour trouver l'optimum global permettant une caractérisation plus fine de la réaction de décomposition. Une telle démarche ne permettrait pas de s'affranchir complètement des effets de compensation, mais de limiter grandement l'ensemble des paramètres identifiés comme représentatifs de la réaction.

Pour conclure, le modèle développé présente de nombreuses similitudes par rapport aux approches classiques, tout en apportant un gain de temps et de précision tout à fait

remarquables. Il n'apporte pas de rupture par rapport à l'existant, dans la mesure où les grandes caractéristiques des modèles dits d'Arrhénius sont encore présentes. La force d'un tel modèle est donc dans sa capacité à apporter une réelle plus-value dans la description des réactions pseudo-monoréactionnelles pour des combustibles courants. La prochaine section traite donc d'applications de cette méthode à des données mises à disposition par S. Stoliarov, de l'université du Maryland.

5.3 Applications à d'autres matériaux

5.3.1 Matériaux testés

Les polymères suivants, en plus du polyéthylène et du polypropylène, ont été retenus pour être soumis à une détermination de paramètres cinétiques en exploitant les trois modèles déjà utilisés à la section 5.2.2. Ceux-ci ont été choisis du fait de leur profil pseudo-monoréactionnel en première approche. Certains présentent toutefois une réaction résiduelle de décomposition, consécutive à la réaction majoritaire, tandis que d'autres sont caractérisées par une première réaction, lente, initiant la décomposition. Ces comportements induisent des difficultés de modélisation qui sont explicitées par la suite.

Ces polymères sont les suivants :

- l'ABS, ou Acrylonitrile Butadiène Styrène, de monomère de formule brute $C_8H_8 - C_4H_6 - C_3H_3N$, qui est très largement répandu dans les enveloppes d'appareils électro-ménagers, l'intérieur des véhicules ou encore les jouets pour enfants (comme les Lego par exemple);
- le HIPS, ou High Impact Polystyrène, de monomère de formule brute $CH_2 = CH - Ph$. Celui-ci présente des applications innombrables, tant comme matériau de protection contre les chocs que comme isolant thermique ou encore comme matériau utilisé dans la confection de flotteurs;
- le PA 6, ou Polyamide 6, de monomère de formule brute $NH - (CH_2)_5 - CO$, connu également sous le nom commercial de Nylon, est utilisé dans l'industrie textile mais entre également dans la composition de nombreuses pièces automobiles;
- le PBT, ou PolyButylène Téréphtalate, de monomère de formule brute $C_{12}H_{12}O_4$, est surtout utilisé pour ses propriétés d'isolant électrique, et donc comme matériau entrant dans la composition des boîtiers de divers composants électriques ou électroniques;
- le PLA, ou Polylactic Acid, de monomère de formule brute $C_3H_4O_2$, est largement utilisé comme composant d'emballages alimentaires *verts* (il est totalement biodégradable) ou encore dans la chirurgie;
- le PMMA, ou Polyméthacrylate de méthyle, de monomère de formule brute $C_5O_2H_8$; connu également sous le nom de plexiglas, celui-ci est utilisé dans les bâtiments comme matériau d'aménagement, d'ameublement ou encore dans certaines prothèses. Il est souvent rencontré comme élément décoratif de façade du fait de sa résistance aux intempéries et aux ultra-violets.

Ces polymères sont classés ci-après en trois catégories différentes, après examen de leurs thermogrammes et du logarithme de leur fonction Φ associée.

La décomposition des *premiers* est assimilable à un mécanisme mono-réactionnel. C'est-à-dire que les multiples réactions de décomposition observables sont raisonnablement similaires en termes de plages de températures de réaction et qu'elles n'induisent pas des

déséquilibres de réactivité trop marqués durant la décomposition. Il est donc attendu, sur ces matériaux, une capacité à modéliser avec une certaine précision leur décomposition sur la base d'une application des modèles $(A, E, 1)$, (A, E, n) et OE avec une seule réaction. Il s'agit du PA6, du PE, du PMMA et du PP. Les masses adimensionnées et l'expression de $\ln \Phi$ des deux premiers sont visibles sur l'illustration 5.24. Les deux derniers sur l'illustration 5.25.

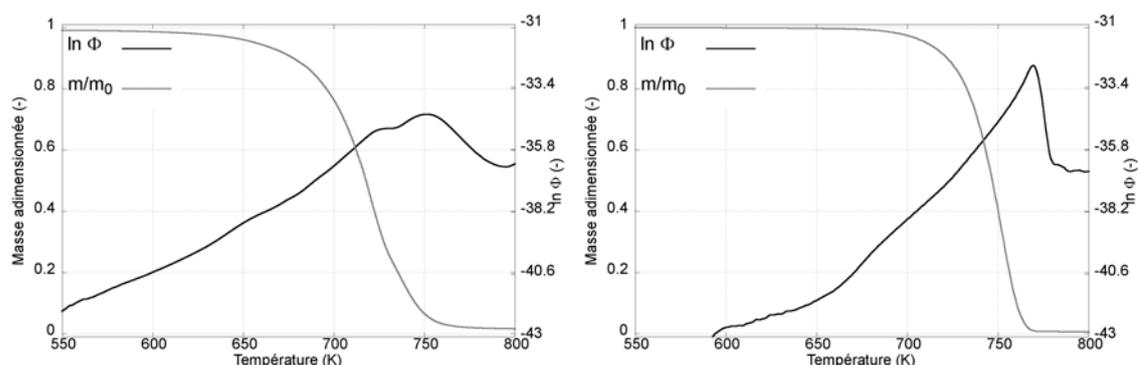


FIGURE 5.24 – Masse adimensionnée et $\ln \Phi$ pour 10 mg d'échantillon, à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} a) le polyamide 6 (ou PA6) b) le polyéthylène (ou PE)

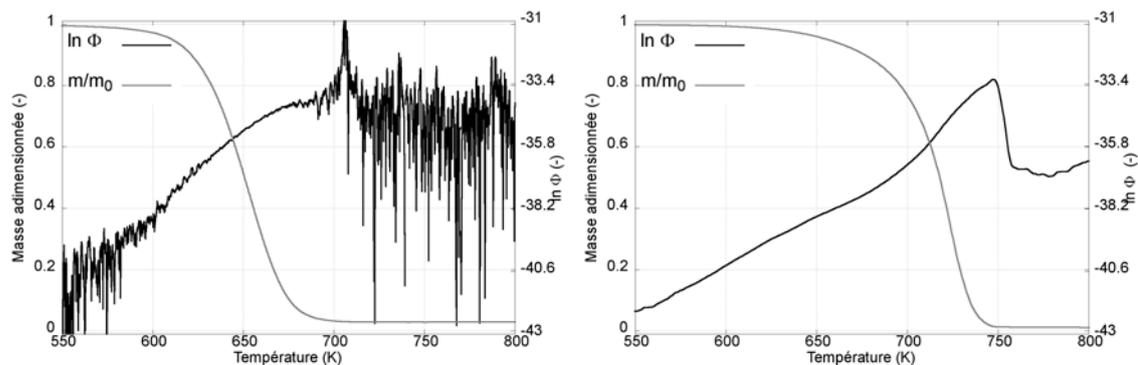


FIGURE 5.25 – Masse adimensionnée et $\ln \Phi$ pour 10 mg d'échantillon, à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} a) le polyméthacrylate de méthyle (ou PMMA) b) le polypropylène (ou PP)

La décomposition des *deuxièmes* est caractérisée par la présence d'une seconde réaction de décomposition, en aval de la première, présentant une réactivité et une plage de températures de décomposition très différentes de la première réaction, majoritaire. Pour ces matériaux, il n'est pas possible de faire une représentation précise de leur décomposition avec l'hypothèse d'une seule réaction. La capacité à décrire un mécanisme réactionnel est une perspective de premier plan à la suite de ces travaux, mais n'est donc pas étudiée pour l'instant. Ainsi, les deux polymères ayant ce type de comportement, le PBT et le PLA, se verront appliquer la méthode présentée sur la première réaction uniquement, avec une modification de la fonction d'optimisation associée pour exclure la seconde réaction de décomposition. Leurs profils sont visibles sur les graphiques 5.26.

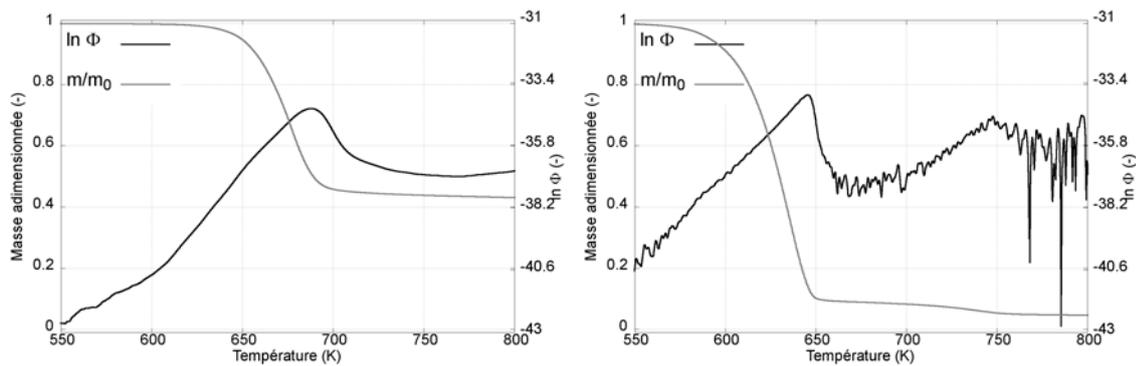


FIGURE 5.26 – Masse adimensionnée et $\ln \Phi$ pour 10 mg d'échantillon, à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} a) polybutylène téréphtalate (ou PBT) b) acide polylactique (ou PLA)

Enfin, la décomposition des *troisièmes* est caractérisée par la présence d'une décomposition en amont des réactions principales, sur une plage de température de plusieurs dizaines de degrés. Là encore, ces processus, particulièrement lents, ne peuvent être simulés avec une unique réaction de décomposition. Les deux polymères présentant ce type de comportement sont l'ABS et le HIPS. Dans ce cas, une modification de la fonction d'optimisation est également nécessaire pour traiter ces réactions. Leur comportement est visible sur les illustrations 5.27.

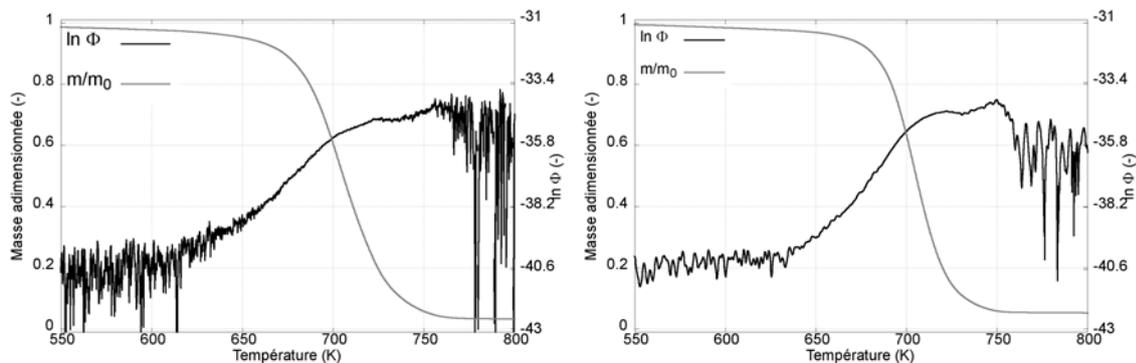


FIGURE 5.27 – Masse adimensionnée et $\ln \Phi$ pour 10 mg d'échantillon, à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} a) acrylonitrile butadiène styrène (ou ABS) b) polystyrène (ou HIPS)

Dans la section suivante sont présentés les résultats obtenus lors de l'identification des paramètres cinétiques associés aux différents modèles étudiés.

5.3.2 Résultats

Les modélisations effectuées sur les 8 polymères étudiés sont synthétisées dans le tableau 5.3 pour l'ABS, le HIPS, le PLA et le PBT, et dans le tableau 5.4 pour le PE, le PA6, le PMMA et le PP. Ces tableaux contiennent les paramètres cinétiques déterminés sur les modèles $(A, E, 1)$, (A, E, n) et OE avec une identification des paramètres cinétiques à partir de la perte de masse. Enfin, l'indice d'erreur représenté est la norme H_1 des différences

Polymère	β	Modèle $(A, E, 1)$		Modèle (A, E, n)			Modèle OE Masse		
		$E/T_0 k_B$	$\ln A$	$E/T_0 k_B$	$\ln A$	n	\mathcal{H}	\mathcal{S}	C_p
ABS $T_0 = 700$	10	35,5	30,2	58,5	53,8	2,2	36,6	1,0	-18,3
	err M	0,69		0,29			0,70		
	30	36,8	31,4	46,9	41,4	1,5	40,0	3,6	94,4
	err M	0,48		0,35			0,24		
HIPS $T_0 = 700$	10	49,7	44,7	73,4	68,8	1,9	47,7	12,4	-20,1
	err M	0,81		0,28			0,79		
	30	51,1	45,7	73,7	68,1	1,8	55,0	19,0	197,1
	err M	0,82		0,41			0,34		
PLA $T_0 = 650$	10	43,5	40,3	32,9	28,8	0,6	54,4	21,2	114,1
	err M	0,62		0,35			0,43		
	30	48,7	44,6	44,2	40,0	0,8	48,4	14,0	73,6
	err M	0,46		0,39			0,63		
PBT $T_0 = 700$	5	45,1	42,6	46,7	44,2	1,1	54,9	22,4	66,8
	err M	0,57		0,50			0,57		
	10	47,6	44,9	53,0	50,6	1,2	51,1	18,1	38,7
	err M	0,46		0,40			0,41		
	60	51,3	47,6	53,5	49,7	1,1	50,0	16,0	-9,4
	err M	0,34		0,30			0,27		

TABLE 5.3 – Paramètres cinétiques calculés pour les différents modèles et polymères, et maximums d'erreur associés

entre la masse expérimentale normalisée et la masse modélisée.

En synthèse, le modèle OE propose une meilleure représentation des phénomènes pour le polypropylène et le polyéthylène. Pour l'ABS, le HIPS, le PBT et le PA6, les résultats obtenus sont plus disparates, avec des résultats tantôt meilleurs que les deux autres modèles, tantôt au moins équivalents au modèle $(A, E, 1)$. Seul le PMMA et l'essai PLA à 30 K min^{-1} conduisent à des résultats de moins bonne qualité pour le modèle OE par rapport aux modèles $(A, E, 1)$ et (A, E, n) .

Pour illustrer les tableaux précédents, les figures 5.28 et 5.29 mettent en avant deux essais pour lesquels le modèle OE a donné des résultats satisfaisants par rapport aux autres modèles. Le premier est relatif à l'ABS avec une vitesse de chauffage de 30 K min^{-1} et le second au PBT avec une vitesse de chauffage de 60 K min^{-1} . Pour une interprétation aisée des courbes, les erreurs relatives sur la masse sont représentées en parallèle de l'optimisation à partir du logarithme de la fonction Φ .

Pour l'ABS, le modèle OE permet de mieux reproduire la courbure de la réaction pour les faibles températures, en-dessous de 660 K. En fin de réaction, à partir de 740 K, une accélération brusque est observée, laquelle ne peut être reproduite avec un modèle à une seule réaction. Cette accélération est potentiellement représentative d'une seconde réaction de décomposition. Pour le PBT, à l'inverse, le modèle OE permet de reproduire la décélération de la réaction à partir de 680 K. Toutefois, cette capacité à reproduire cette décélération à haute température s'accompagne d'une moins bonne reproduction du comportement à basse température. Cependant, la vitesse de décomposition à ces températures est suffisamment basse pour que la mauvaise reproduction du comportement en-dessous de 620 K n'ait pas d'impact sur la modélisation globale. Enfin, là encore, la décomposition du PBT est caractérisée par une seconde réaction de décomposition, aisément observable

Polymère	β	Modèle $(A, E, 1)$		Modèle (A, E, n)			Modèle OE Masse		
		$E/T_0 k_B$	$\ln A$	$E/T_0 k_B$	$\ln A$	n	\mathcal{H}	\mathcal{S}	\mathcal{C}_p
PE $T_0 = 700$	5	70,3	61,7	58,7	51,3	0,8	48,8	10,3	278,5
	err M	0,43		0,27			0,16		
	10	70,2	61,2	51,0	46,0	0,6	44,4	3,8	236,8
	err M	0,39		0,42			0,12		
	20	70,3	60,8	56,9	52,4	0,8	39,9	1,1	213,6
	err M	0,36		0,20			0,12		
PA6 $T_0 = 700$	5	33,9	27,8	36,7	30,6	1,1	37,4	1,0	101,0
	err M	0,81		0,73			0,75		
	10	35,3	29,4	44,9	39,1	1,5	37,3	1,0	-18,6
	err M	0,72		0,55			0,73		
	60	36,3	30,3	32,6	26,7	0,8	37,4	1,0	-15,4
	err M	0,32		0,23			0,32		
PMMA $T_0 = 700$	10	33,0	30,6	44,7	43,5	1,6	40,2	7,8	38,4
	err M	0,30		0,27			0,41		
	30	36,0	34,0	41,0	39,3	1,3	33,8	1,3	3,7
	err M	0,37		0,21			0,43		
PP $T_0 = 700$	5	44,1	38,4	33,4	27,1	0,5	48,0	12,0	142,3
	err M	0,92		0,60			0,57		
	10	52,2	46,0	54,9	48,8	1,05	45,3	9,0	133,5
	err M	0,81		0,66			0,63		
	20	52,6	46,2	48,3	41,9	0,9	42,8	6,1	145,0
	err M	0,56		0,47			0,34		

TABLE 5.4 – Paramètres cinétiques calculés pour les différents modèles et polymères, et maximums d'erreur associés

à partir de 710 K.

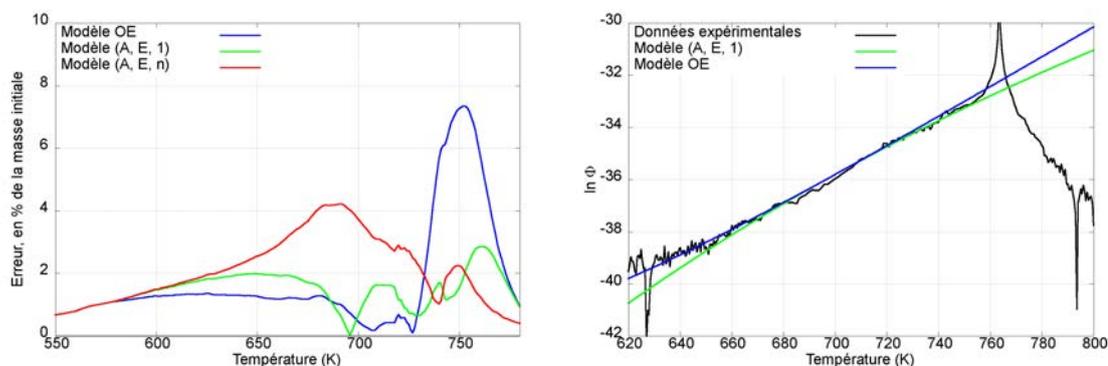


FIGURE 5.28 – Pour de l’ABS à une vitesse de chauffage de 30 K min^{-1} a) l’erreur, en pourcentage de la masse initiale, pour 10 mg d’échantillon, b) logarithme de la fonction Φ

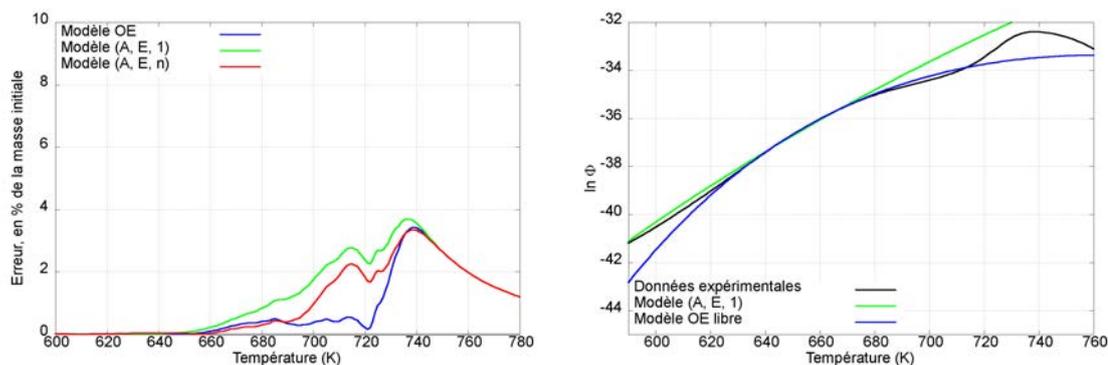


FIGURE 5.29 – Pour du PBT à une vitesse de chauffage de 60 K min^{-1} a) l’erreur, en pourcentage de la masse initiale, pour 10 mg d’échantillon, b) logarithme de la fonction Φ

Les graphiques 5.30 et 5.32, quant à eux, mettent en avant des cas pour lesquels le modèle *OE* n’a pas réussi à reproduire la décomposition du polymère. Il s’agit du PA6 et du HIPS, tous deux à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} .

Pour le PA6, la même représentation que précédemment est visible. Le modèle *OE* représente mal la décomposition en-dessous d’une température de 675 K. Néanmoins, le profil de la courbe optimisée *via* les algorithmes *PSO* par rapport à la courbe expérimentale interpelle dans le sens où il est étonnant que celle-ci ne suive pas mieux cette dernière. Ainsi, la figure 5.31 montre le résultat de l’identification des paramètres directement par rapport au logarithme de Φ *versus* ceux identifiés par le biais des algorithmes *PSO*. Ce graphique vient confirmer, dans un certain sens, la faiblesse de l’approche *PSO* pour atteindre l’optimum global durant le processus d’optimisation.

Une démarche similaire est utilisée pour le cas du HIPS à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} sur les graphiques 5.32 et 5.33, mettant en avant la même situation que pour le

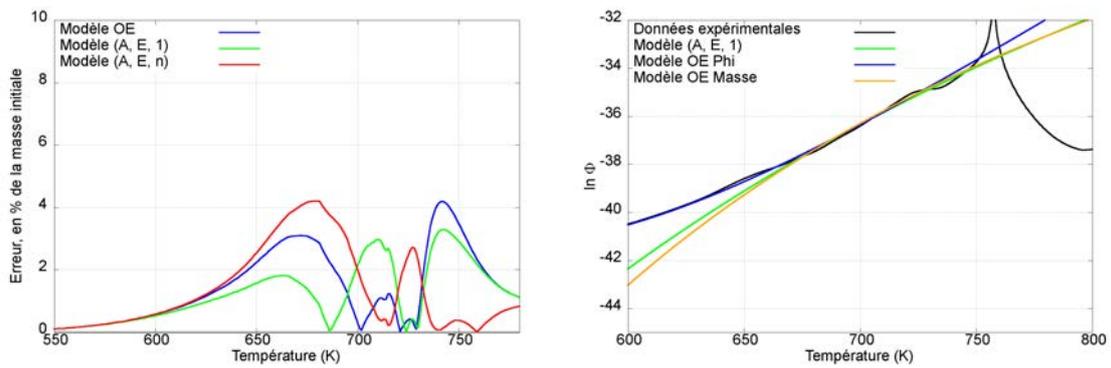


FIGURE 5.30 – Pour du PA6 à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} a) l'erreur, en pourcentage de la masse initiale, pour 10 mg d'échantillon, b) logarithme de la fonction Φ

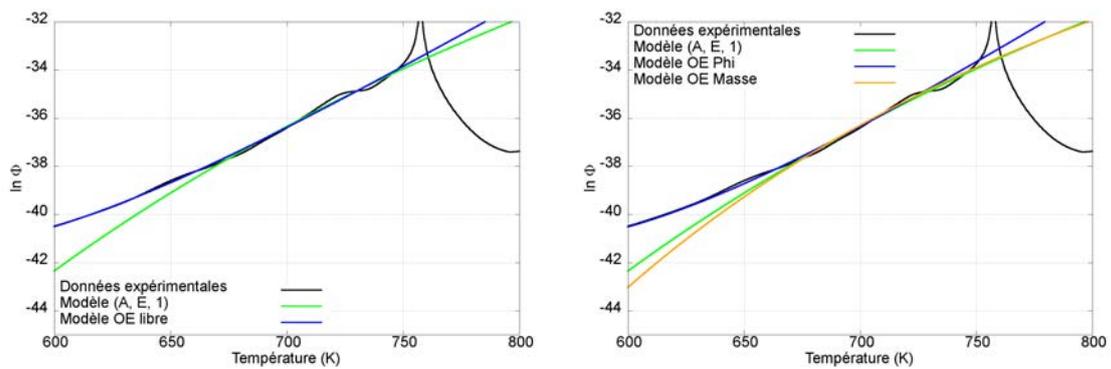


FIGURE 5.31 – Pour du PA6 à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} , logarithme de la fonction Φ a) identification des paramètres par algorithme NLLS b) identification des paramètres par algorithme *PSO*

PA6.

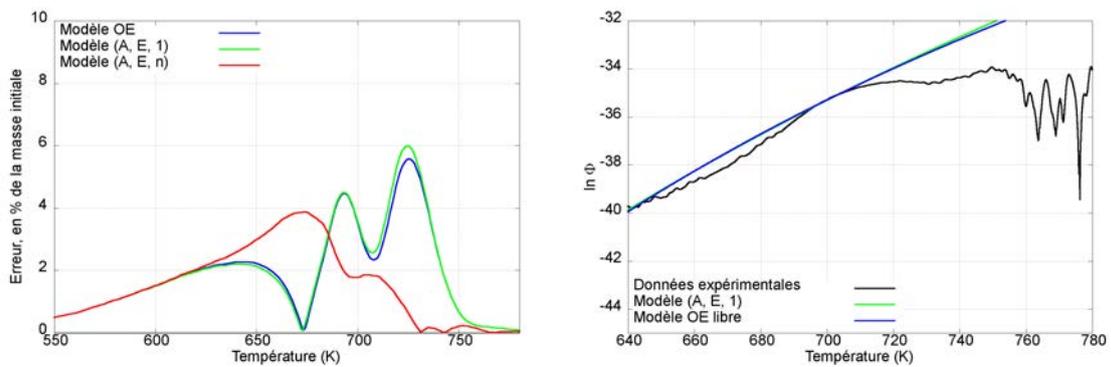


FIGURE 5.32 – Pour du HIPS à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} a) l'erreur, en pourcentage de la masse initiale, pour 10 mg d'échantillon, b) logarithme de la fonction Φ

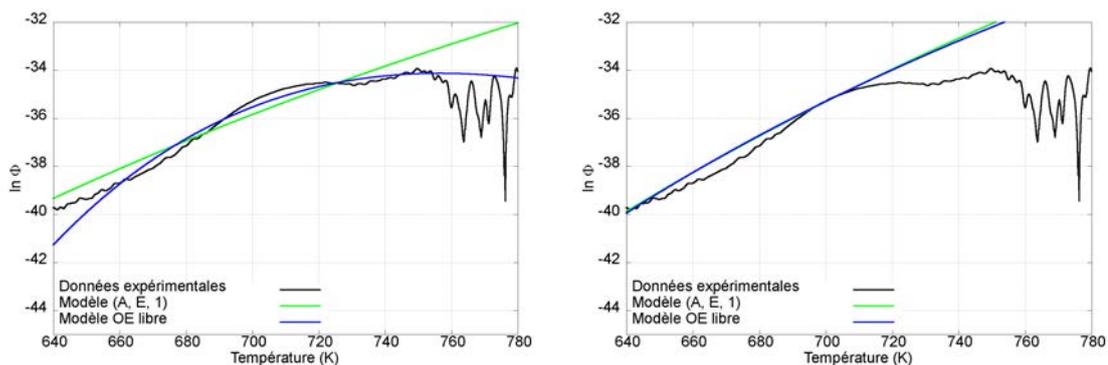


FIGURE 5.33 – Pour du HIPS à une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} , logarithme de la fonction Φ a) identification des paramètres par algorithme NLLS b) identification des paramètres par algorithme *PSO*

En synthèse, l'application du modèle *OE* à un ensemble de 8 polymères montre des résultats encourageants sur plus des deux tiers des configurations étudiées. La problématique mise en exergue relève plutôt de la méthode d'identification des paramètres qui a été utilisée, laquelle nécessite des évolutions pour permettre une meilleure convergence. Une perspective immédiate sera d'exploiter de manière plus systématique les résultats issus de l'identification à partir du logarithme de la fonction Φ pour décrire la décomposition globale. Ces problématiques et perspectives sont reprises dans la section suivante, laquelle synthétise l'ensemble des travaux exposés au sein de ce chapitre.

5.3.3 Synthèse

Les enseignements tirés des développements précédents sont de trois sortes.

Premièrement, la notion même d'identification des paramètres cinétiques nécessite des développements importants.

Dans ce domaine, deux pistes méritent d'être explorées. La première piste concerne une meilleure exploitation de l'identification par des méthodes de type *gradient*, telles que la méthode *NLLS* décrite ci-avant. En effet, celle-ci donne des résultats précis et au plus proche du sens physique des phénomènes considérés, en particulier à partir du logarithme de la fonction Φ . Par exemple, une pondération en fonction de la réactivité du polymère pourrait être une piste intéressante, afin de donner plus de poids aux zones d'intérêt lors de la décomposition. Cette pondération pourrait même être adaptée à la problématique rencontrée (par exemple une meilleure reproduction de l'initiation des réactions *versus* la vitesse de perte de masse moyenne lors de la décomposition dans sa globalité). Une méthode équivalente à la pondération serait d'utiliser des fonctions *coût* plus raides, par le biais, par exemple, d'exposants supérieurs à 1 appliqués au calcul de la norme H_1 ou de normes de Sobolev généralisées avec un exposant supérieur à 2. Pour mémoire, ces normes prennent la forme suivante :

$$\left(\forall u \in \mathcal{C}^2(\mathbb{R}) \right) \|u\|_{2,p} = \left(\|u\|_{L_p}^p + \|u'\|_{L_p}^p \right)^{1/p} \quad (5.9)$$

La seconde piste concerne les algorithmes stochastiques d'identification. Ceux-ci se distinguent les uns des autres par la méthode employée pour minimiser les explorations

aléatoires de l'espace des phases. Toutefois, l'usage qui en a été fait au cours de ces travaux semble indiquer que ceux-ci s'avèrent moyennement adaptés à des problèmes spécifiques tels que celui rencontré ici, en l'occurrence une vallée représentant des minima, avec un optimum global au sein de ladite vallée. Une voie d'amélioration serait la recherche dans un premier temps de cette vallée, par exploration de l'espace des phases le long d'un maillage grossier. Une fois plusieurs points de la vallée identifiés, les paramètres de recherche pourraient être réduits à un ellipsoïde englobant ces points et avec une interception des frontières de l'espace des phases.

Deuxièmement, les notions de *compensation effect* permettent de travailler dans le sens d'une identification de paramètres multi-objectifs. En effet, les vallées générées par chaque jeu de données, par exemple issus d'essais à différentes vitesses de chauffage, présentent des intersections qui permettent donc d'extraire des paramètres cinétiques stables pour différentes vitesses de chauffage. Une telle approche est illustrée sur les graphiques 5.34 et 5.35. Ceux-ci représentent 10^4 réalisations pour du polypropylène et du PBT à 5, 10 et 20 K min^{-1} et met en avant l'existence de vallées plus ou moins superposées dans l'espace des phases. Cette méthode se retrouve également dans la littérature (FONT et GARCIA, 1995 et BURNHAM et BRAUN, 1999) et présente des similitudes avec l'approche isoconversionnelle à plusieurs vitesses de chauffage.

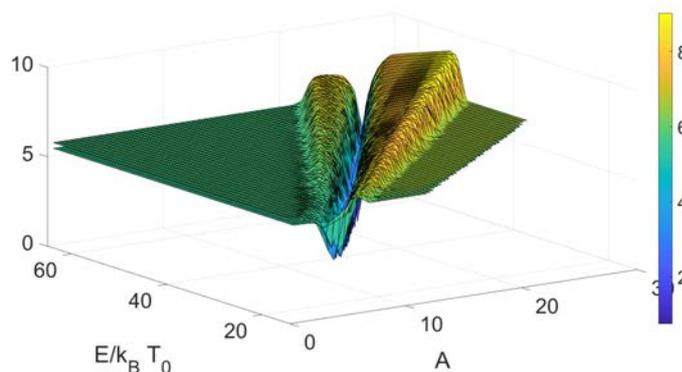


FIGURE 5.34 – Résultat de 3×10^4 modélisation, sur du PBT à 5, 10 et 60 K min^{-1} - représentation de la norme H_1 en fonction de $\ln A$ et E - surfaces

Troisièmement, le modèle proposé ne permet pas, comme attendu, de s'affranchir de la notion de mécanisme réactionnel. La quasi-totalité des polymères étudiés s'avèrent se décomposer selon plusieurs réactions, rendant délicate la détermination des paramètres sous l'hypothèse d'une unique réaction de décomposition. Il est donc nécessaire d'étendre les méthodes d'identification de paramètres proposées à des mécanismes multi-réactionnels et donc d'introduire les coefficients stochiométriques associés à chaque réaction. Dans cette optique, l'approche exploitant le logarithme de Φ s'avérera particulièrement intéressante dans la mesure où elle permet d'identifier rapidement les paramètres cinétiques propres à chaque réaction, sous réserve d'un traitement adéquat et préalable des proportions entre les différents réactifs et résidus.

De même, la perspective d'une formulation isoconversionnelle avancée, avec une dépendance des 3 paramètres cinétiques identifiés, \mathcal{H} , \mathcal{S} et \mathcal{C}_p , à l'avancement de la réaction, représenterait une évolution intéressante du modèle.

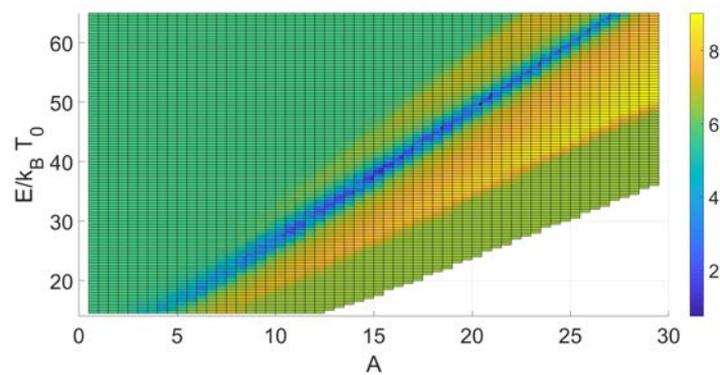


FIGURE 5.35 – Résultat de 3×10^4 modélisation, sur du PBT à 5, 10 et 60 K min^{-1} - représentation de la norme H_1 en fonction de $\ln A$ et E - iso-contours

Enfin, le modèle OE développé a d'ores et déjà fait l'objet d'une implémentation à partir des sources de Thermakin pour permettre de faire le lien entre les questions de cinétiques chimique et de transferts thermiques au sein du matériau. Cette implémentation n'a toutefois pas été exploitée dans les présents travaux du fait de la problématique soulevée au chapitre 3 concernant les conditions aux limites thermiques existant aux frontières du matériau lors de l'étape de modélisation.

En conclusion, le modèle OE représente une avancée notable dans la description des processus mono-réactionnels et, dans une moindre mesure, pour la description d'une réaction apparente mono-réactionnelle à partir de processus multi-réactionnels. Son usage en routine sera possible en consolidant l'identification de paramètres multi-critères pour intégrer la variation de comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à des vitesses de chauffage différentes. De même, son intérêt applicatif sera avéré lorsque ce modèle sera intégré dans une démarche multi-réactionnelle, permettant de décrire les différentes phases réactives identifiées *via* l'étude des thermogrammes basés sur le logarithme de la fonction Φ . Enfin, l'usage du logarithme de la fonction Φ devrait être systématique en vue d'établir un schéma réactionnel, car cette approche est nettement plus discriminante que celles basées sur l'étude de la perte de masse globale ou de sa dérivée première.

Conclusions et perspectives

Ainsi, les travaux menés ont permis de répondre à plusieurs problématiques exposées, en particulier à la section 1.3.1 sur le positionnement des travaux.

En premier lieu, les plans d'expériences menés sur le polypropylène et l'oxalate de calcium ont apporté une grande masse de données permettant d'illustrer et de quantifier les écarts entre les prédictions issues des modèles et les essais. Dans ce domaine, un des résultats le plus marquant est l'absence de convergence des thermogrammes lorsque la masse de l'échantillon diminue, même à des masses très faibles. Le formalisme introduit pour le post-traitement des essais a également été une plus-value notable pour l'exploitation des données expérimentales et l'identification des paramètres cinétiques. De surcroît, le besoin en données expérimentales de reproductibilité a été à l'origine de l'organisation des essais inter-laboratoires, exploités à l'heure de la rédaction du présent rapport, qui représentent une masse de données d'une qualité et d'une quantité inégalées.

Concernant l'exploitation des résultats issus de l'analyseur thermogravimétrique, l'approche mixte essais/modélisation a permis de mettre en évidence l'importance et la difficulté à identifier, puis modéliser, les conditions aux limites thermiques aux frontières de l'échantillon. Cette identification est toutefois un préalable indispensable à toute meilleure modélisation du comportement de matériaux à cette échelle, comme cela a été démontré au chapitre 3.

L'apport le plus important du présent travail concerne le modèle cinétique développé, exploitant le formalisme du complexe activé en-dehors de l'approximation d'Ellingham, pour décrire des mécanismes mono-réactionnels ou assimilables, *via* la notion de réaction apparente, à un mécanisme mono-réactionnel. Celui-ci a été confronté à 20 configurations expérimentales différentes, avec des résultats de bonne qualité. Le modèle cinétique complet prend la forme suivante :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_B T}{h} \cdot (m - m_\infty) \cdot \exp\left(-\mathcal{H} \frac{T_0}{T} + \mathcal{S} + \mathcal{C}_p \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^2\right)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{H} = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} H(T_0)}{k_B T_0} \\ \mathcal{S} = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} S(T_0)}{k_B} \\ \mathcal{C}_p = \frac{\Delta_r^{0,\ddagger} C_p}{2 k_B} \end{array} \right.$$

De plus, l'usage au cours des travaux du logarithme de la fonction Φ montre l'intérêt qu'il y a à travailler à partir de cette représentation pour identifier et quantifier le mécanisme réactionnel d'une décomposition. Le travail d'identification de paramètres à partir de cette fonction représente un gain en ressources de calcul et en précision par rapport aux algorithmes stochastiques d'exploration de l'espace des phases.

Enfin, même si cela n'a pas été exploité directement dans le cadre de ce présent manuscrit, le modèle *OE* développé a fait l'objet d'une implémentation dans Thermakin, ouvrant la voie à des calculs couplant transferts thermiques et cinétique de décomposition pour de futures applications concrètes.

Ces travaux ouvrent également de nombreuses perspectives, étalées sur des échelles de temps différentes.

À court terme, la priorité devra être donnée à une meilleure caractérisation de l'ambiance thermique au sein de l'enceinte d'un four ATG. Tant le ratio entre contribution convective et radiative du four, que les retards induits par la méthode de chauffage, devront être caractérisés pour permettre une formulation avec des conditions aux limites de Neumann en lieu et place des conditions de Dirichlet généralement utilisées. Ceci représente une étape obligatoire pour reproduire numériquement les échanges de chaleurs et la décomposition à l'ATG. De plus, cette modélisation permettra alors de faire la différence entre les écarts qui proviennent des modèles cinétiques et ceux qui viennent des transferts thermiques et des changements de phase au sein du creuset.

En parallèle, la question des méthodes employées pour l'identification des paramètres cinétiques mérite d'être approfondie. Deux voies d'amélioration ont été décrites à la section 5.3.3, portant soit sur l'optimisation à moindre coût par le biais du logarithme de la fonction Φ , soit sur des algorithmes stochastiques plus adaptés au problème considéré.

Enfin, l'approche mono-réactionnelle développée doit être étendue aux mécanismes à plusieurs réactions de décomposition, en traitant les paramètres supplémentaires que représentent les coefficients stochiométriques des réactions considérées.

En termes de perspectives sur des échelles temporelles plus importantes, il apparaît indispensable de procéder à un couplage fort entre la cinétique et les transferts thermiques, dans le même esprit que celui existant dans Thermakin, avec des conditions aux limites thermiques adaptées, pour l'identification des paramètres cinétiques. En effet, seule la prise en compte de l'ensemble des phénomènes prépondérants à l'échelle d'un creuset est susceptible de reproduire fidèlement le comportement d'un polymère pour un ensemble élargi de conditions expérimentales. Dans le même ordre d'idée, seule la modélisation couplée permettra, à terme, une montée en échelle vers des modèles utilisant des maillages grossiers par rapport aux échelles caractéristiques des décompositions thermiques.

Enfin, plus généralement, les développements réalisés et à venir sont de prime importance pour améliorer les capacités prédictives liées à la stabilité thermique des matières réactives. En effet, la meilleure représentation des réactions de décomposition, et en particulier de leur initiation, représente un enjeu majeur pour décrire le risque d'emballement thermique de certains produits chimiques ou encore de certaines familles de déchet radioactifs enrobés dans des matrices bitumineuses.

Une autre voie concerne l'ingénierie de la réaction au feu des matériaux, avec des applications concrètes dans la construction. Cette discipline permettra peut-être, demain, d'appuyer des démonstrations de sécurité sur la base d'essais à différentes échelles et de modélisation. Toutefois, de telles approches ne seront envisageables qu'une fois que

les modélisations réalisées seront robustes aux importantes variations d'exposition thermique et devront donc être représentatives de la grande variété de conditions rencontrées en situation d'incendie.

Enfin, la problématique à la genèse des présents travaux reste la reconstitution numérique des incendies. Les travaux présentés dans ce mémoire représentent une brique supplémentaire vers la capacité à prédire le comportement d'un terme source d'incendie et, dans un second temps, à mieux décrire les dégradations observées sur site, toujours dans l'optique de réaliser une cartographie thermique fine d'une scène, intégrant les aspects dynamiques du développement du feu.

Bibliographie

- ABRAMOWITZ, M. et I.A. STEGUN (1972). « Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical tables ». *Applied Mathematics Series 55*. National Bureau of Standards.
- ABU-GHARIB, E.A. et al. (2017). « Kinetics, reactivity, initial-transition state analysis and thermodynamic parameters of base-catalyzed hydrolysis of coumalic acid in solvents with different polarities ». *Arabian Journal of Chemistry* 10, p. 988–995.
- ACHAR, B., G. BRINDLEY et J. SHAP (1966). « Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, III. Applications and limitations of dynamic methods ». *Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem, Israel Prog. Sci. Transl.*
- AKAHIRA, T. et T. SUNOSE (1971). « Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials ». *Chiab institute technology*.
- ANCA-COUCÉ, A., A. BERGER et N. ZOBEL (2014). « How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme ». *Fuel* 123, p. 230–240.
- AUDOUIN, L. et AL. (2011). « Quantifying differences between computational results and measurements in the case of a large-scale well-confined fire scenario ». *Nuclear Engineering and Design* 241, p. 18–31.
- BABRAUSKAS, V. et R. PEACOCK (1990). « Heat Release Rate : The Single Most Important Variable in Fire Hazard ». *Fire Retardant Chemicals Association*.
- BAL, N. (2018). « Forty years of material flammability : An appraisal of its role, its experimental determination and its modelling ». *Fire Safety Journal* 96, p. 46–58.
- BAL, N. et G. REIN (2013). « Relevant model complexity for non-charring polymer pyrolysis ». *Fire Safety Journal* 61, p.36 – 44.
- BAMFORD, C.H, J. CRANK et D.H MALAN (1946). « The combustion of wood- part 1 ». *The engineering Laboratory Cambridge*, p. 166–182.
- BARRIE, P. J. (2012). « The Mathematical origins of the kinetic compensation effet : 1. the effect of random Experimental errors ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, p. 318–326.
- BATIOT, B. (2014). « Etude expérimentale et numérique de la décomposition thermique du bois résineux ». Thèse de doct. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers.
- BENSON, S.W. (1981). « The kinetics and thermo-chemistry of chemical oxidation with application to combustion and flames ». *Progress in Energy Combustion Science* 7, p. 125.
- BEYLER, C. et M. HIRSCHLER (2002). *Thermal Decomposition of Polymers*. Sous la dir. de NFPA-SFPE. The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 3rd edition.
- BOCKHORN, H. et al. (1999). « Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene ». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 48, p. 93–109.
- BORGHI, R. et M. CHAMPION (2000). *Modélisation et théorie des flammes*. Technip.
- BROHEZ, S. (2005). « Uncertainty analysis of heat release rate measurement from oxygen consumption calorimetry ». *Fire and Materials* 29, p. 383–394.
- BROWN, M.E. (2000). « Computational aspects of kinetic analysis Part A : The ICTAC kinetics project-data, methods and results ». *Thermochimica Acta* 355, p. 125–143.
- BRUNS, M.C. (2015). « Inferring and Propagating Kinetic Parameter Uncertainty for Condensed Phase Burning Models ». *Fire Technology*. DOI : [10.1007/s10694-015-0457-2](https://doi.org/10.1007/s10694-015-0457-2).

- BUDRUGEAC, P. et E. SEGAL (2001). « Some methodological problems concerning nonisothermal kinetic analysis of heterogeneous solid-gas reactions ». *International Journal of Chemical Kinetics* 33, p. 564–573.
- BURNHAM, A.K et R.L. BRAUN (1999). « Global kinetic analysis of complex materials ». *Energy & Fuels* 13, p. 3.
- BUSTAMANTE VALENCIA, L. (2009). « Experimental and Numerical Investigation of the Thermal Decomposition of Materials at Three Scales, Application to Polyether Polyurethane Foam Used in Upholstered Furniture ». Thèse de doct. Université de Poitiers.
- CARLOTTI, P., A. THIRY et P. BOULET (2016). « Power law modelling of simple pyrolysis kinetics ». *Proceedings of the InterFlam 2016 conference*. T. 1.
- CARSLAW, H.S. et J.C. JAEGER (1959). *Conduction of Heat in Solids, 2nd edition*. Clarendon press.
- CHEHN, J.S. et A. N. HAYHURST (2004). « Does a coal particle in a hot fluidised bed lose its volatile content according to the shrinking core model? » *Combustion and Flame* 139, p. 208–211.
- CLERC, M. (2004). *L'optimisation par essais particuliers*. Lavoisier.
- CLERC, M. et P. SIARRY (2003). « Une nouvelle métaheuristique pour l'optimisation difficile : la méthode des essais particuliers ». *J3eA* 3.
- COATS, A. et J. REDFERN (1964). « Kinetic parameters from thermogravimetric data ». *Nature* 201, p. 68–69.
- DAUDON, J. (2012). « Thermogravimétrie ». *Techniques de l'Ingénieur Méthodes thermiques d'analyse*.
- DAVIS, M.E. (2013). *Fundamentals of chemical reaction engineering*. McGraw Hill.
- DUAN, Q.Y., V.K. GUPTA et S. SOROOSHIAN (1993). « Shuffled complex evolution approach for effect and efficient global minimization ». *Journal of Optimization Theory and Applications* 76, p. 501–521.
- EREZ, G. et al. (2018). « Flame properties of large kerosene fires ». *Third European symposium on fire safety sciences*.
- Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement* (2008). Joint Committee for Guides in Metrology.
- EXNER, O. (1973). « The Enthalpy-Entropy relationship ». *Prog. Phys. Org. Chem* 10, p. 411–482.
- EYRING, H. (1935). « The Activated Complex in Chemical Reactions ». *Journal of Chemical Physics* 3, p. 107.
- EYRING, H. et M. POLYANI (1931). « Über Einfach Gasreaktionen ». *Z. Physik. Chem.* 12, p. 279–311.
- FATEH, T. (2011). « Étude expérimentale et numérique de la cinétique de décomposition thermique de contreplaqués en bois ». Thèse de doct. Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique.
- FATEH, T et al. (2013). « Contribution to the multi-scale modeling of the thermal decomposition of the solids. Application to a fire retardant plywood ». *21e congrès français de mécanique*.
- FIRESTONE, R.S. et al. (2017). « Heat Capacity Changes for Transition-State Analogue Binding and Catalysis with Human 5-Methylthioadenosine Phosphorylase ». *ACS Chem. Biol* 12, p. 464–473.
- FLYNN, J.H. et L.A. WALL (1966). « General treatment of the thermogravimetry of polymers ». *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Part A* 70, p. 487–523.
- FONT, R. et A.N. GARCIA (1995). « Application of the transition-state theory to the pyrolysis of biomass and tars ». *Journal of analytical and applied pyrolysis* 35, p. 249–258.

- FRIEDMAN, H. (1964). « Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic ». *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, 6, p. 183–195.
- GALWEY, A. (2004). « Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations? A literature appraisal ». *Thermochimica Acta* 413, p. 139–183.
- GALWEY, A. et M. BROWN (1997). « Arrhenius parameters and compensation behaviour in solid-state decompositions ». *Thermochimica Acta* 300, p. 107–115.
- GALWEY, A.K. et M. BROWN (2002). « Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics : can this be justified ? » *Thermochimica Acta* 386, p. 2002.
- GALWEY, A.K. et M.E. BROWN (1999). « Thermal Decomposition of Ionic Solids ». *Elsevier, Amsterdam*.
- GARN, P. (1990). « Kinetics of thermal decomposition of the solid state : II. Delimiting the homogeneous-reaction model ». *Thermochimica acta* 160, p. 135–145.
- GAVIN, H.P. (2017). *The Levenberg-Marquardt method for nonlinear least squares curve-fitting problems*. Rapp. tech. Department of Civil et Environmental Engineering, Duke University.
- GRENET, J. et B. LEGENDRE (2010). « Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) ». *Techniques de l'Ingénieur*.
- GRONLI, M., M.J. ANTAL et G. VARHEGYI (1999). « A round-Robin Study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, p. 2238–2244.
- GUDBERG, C.M. et P. WAAGE (1864). « Studies concerning affinity ». *C.M. Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet i Christiania* 92.
- GUILLAUME, E. (2006). *Les outils de l'ingénierie en sécurité Incendie*. Rapp. tech. Laboratoire National d'Essai et de Métrologie.
- (2015). « Modélisation de la décomposition thermique des matériaux en cas d'incendie ». *Techniques de l'Ingénieur*.
- HADAMARD, J. (1902). « Sur les problèmes aux dérivées partielles et leur signification physique ». *Princeton University Bulletin* 1, p. 49–52.
- HAMMOND, G.S. (1955). « A Correlation of Reaction Rates ». *Journal of American Chemical Society* 77, p. 334–338.
- HARCOURT, A. Vernon et William ESSON (1895). « Bakerian Lecture : On the Laws of Connexion between the Conditions of Chemical Change and Its Amount. III. Further Researches on the Reaction of Hydrogen Dioxide and Hydrogen Iodide ». *Proceedings of the Royal Society of London* 58, p. 108–113.
- HAYHURST, A. (2013). « The kinetics of the pyrolysis or devolatilisation of sewage sludge and other solid fuels ». *Combustion and Flame* 160, p. 138–144.
- HERTZ, H. (1882). « Über die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume ». *Annalen der Physik und Chemie* 17, p. 177–200.
- HUERRE, P. (1998). *Mécanique des Fluides, Tome 1*. Editions de l'École Polytechnique.
- HUGGETT, C. (1980). « Estimation of the rate of heat release by means of oxygen consumption ». *Fire and Materials* 12, p. 61–65.
- HULL, R.T., D. BREIN et A. A. STEC (2016). « Quantification of toxic hazards from fire in buildings ». *Journal of Building Engineering* 8, p. 313–318.
- ISO 5660-1 : *Essais de réaction au feu – Débit calorifique, taux de dégagement de fumée et taux de perte de masse – Partie 1 : Débit calorifique (méthode au calorimètre à cône) et taux de dégagement de fumée (mesurage dynamique)*. Organisation internationale de normalisation.
- ISO 9705 : *Essais de réaction au feu – Essai dans le coin d'une pièce pour les produits de revêtement pour murs et plafonds*. Organisation internationale de normalisation.
- KEMPEL, F et AL. (2012). « Prediction of the mass loss rate of polymer materials : impact of residue formation ». *Combustion and Flame* 159, p. 2974–2984.

- KENNEDY, J. et R. EBERHART (1995). « Particle swarm optimization ». *International Conference on Neural Networks* 4, p. 1942–1948.
- KEULEERS, R., J. JANSSENS et H. DESSEYN (2002). « Comparison of some methods for activation energy determination of thermal Decomposition reactions by Thermogravimetry ». *Thermochimica Acta* 385, p. 127–142.
- KISSINGER, H. (1957). « Reaction kinetics in Differential Thermal Analysis ». *Analytical Chemistry* 29, p. 87–93.
- KOBAYASHI, T. et A. YABUSHITA (2011). « Transition-state spectroscopy using ultrashort laser pulses ». *The Chemical Record* 11, p. 99–116.
- KOGA, N. et J. SESTAK (1991). « Kinetic compensation Effect as a Mathematical consequence of the exponential rate constant ». *Thermochimica Acta* 182, p. 201–208.
- KOPP, H. (1865). « Investigation of the specific heat of solid bodies ». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 155, p. 71–202.
- KOUDRIAVTSEV, A. B. et W. LINERT (2013). « Do Experimental Errors Really Cause Isoequilibrium and Isokinetic Relationships? » *Communications in Mathematical and in Computer Chemistry* 70, p. 7–28.
- LAGRÉE, P-Y. (2010). *Premier et Second Principes*. Rapp. tech. Université de Jussieu.
- LAIDLER, K. (1984a). « Chemical kinetics and the origins of physical chemistry ». *Archive for History of Exact Sciences* 32, p. 43–75.
- (1984b). « The development of the Arrhenius equation ». *Journal of Chemical Education* 61, p. 494.
- (1983). « The development of transition-state theory ». *Journal of Physical Chemistry* 87, p. 2657–2664.
- LANGMUIR, I. (1916). « The constitution and fundamental properties of solids and liquids ». *Journal of American Chemical Society* 38, p. 2221–2295.
- LAPUERTA, C. et al. (2012). « Validation process of ISIS CFD software for fire simulation ». *Nuclear Engineering and Design* 253, p. 367–373.
- LAUTENBERGER, C. (2007). « A generalized pyrolysis model for combustible solids ». Thèse de doct. University of Berkeley.
- LAUTENBERGER, C. et C. FERNANDEZ-PELLO (2009). « A model for the oxidative pyrolysis of wood ». *Combustion & flame* 156, p. 1503–1513.
- LEVENBERG, K. (1944). « A method for the solution of certain Problems in Least Squares ». *Quarterly of Applied Mathematics* 2, p. 164–168.
- LI, S. et P. JÄRVELÄ (2001). « Application of a model-free isoconversional method to the cure of phenolic systems ». *Journal of Polymer Science* 39, p. 1525–1528.
- LINERT, W. (1988). « The Isokinetic Relationship .7. Statistical-Analyses and Examples for Unimolecular Reaction Systems ». *Inorganic Chemistry acta* 141, p. 233–242.
- LINERT, W. et AL (1983). « Concerning the Problem of the Isokinetic Relationship .1. a Statistical Mechanical Model ». *Austrian Journal of Chemistry* 36, p. 1903–1912.
- LINTERIS, G., R. E. LYON et S. STOLIAROV (2013). « Prediction of the gasification rate of thermoplastic polymers in fire-like environments ». *Fire Safety Journal* 60, p. 14–24.
- LIU, L. et Q.X. GUO (2001). « Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy-entropy compensation ». *Chem. Rev.* 101, p. 673–695.
- L'VOV, B. V. (2015). « On the way from the activation model of solid decomposition to the thermochemical model ». *Reaction Kinetics Mechanics and Catalysis* 116, p. 1–18. DOI : [10.1007/s11144-015-0886-4](https://doi.org/10.1007/s11144-015-0886-4).
- (2007). *Thermal decomposition of solids and melts - new thermochemical approach to the mechanism, kinetics and methodology*. Springer.
- LYON, R. E. et N. SAFRONAVA (2013). « A comparison of direct methods to determine n-th order kinetic parameters of solid thermal decomposition for use in fire models ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 114, p. 213–227.

- (2017). « Determining ignition temperature using dynamic Thermal analysis ». *15th Fire and Materials international conference 2*, p. 827–839.
- LYON, R. E., N. SAFRONAVA et E. OZTEKIN (2011). « A simple method for determining kinetic parameters for materials in fire models ». *Fire Safety Science* 10, p. 765–777.
- LYON, R. E. et R. WALTERS (2002). *A Microscale Combustion Calorimeter*. Rapp. tech. DOT/FAA/AR-01/117. Federal Aviation Administration.
- LYON, R. E. et al. (2012). « Thermokinetic model of sample response in nonisothermal analysis ». *Thermochimica Acta* 545, p. 82–89.
- MACIELEWSKI, M. (2000). « Computational aspects of kinetic analysis. Part B : The ICTAC Kinetics Project - the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield ». *Thermochimica Acta* 355, p. 145–154.
- MAMLEEV, V. et S. BOURBIGOT (2005). « Modulated thermogravimetry in analysis of decomposition kinetics ». *Chemical Engineering Science* 60, p. 747–766.
- MARQUART, D. (1963). « An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters ». *SIAM Journal of Applied Mathematics* 11, p. 431–441.
- MARTINHO SIMOES, J.A. et M.E. Minas da PIEDADE (2008). *Molecular Energetics : Condensed-Phase Thermochemical Techniques*. Oxford University Press.
- MATALA, A. (2013). « Methods and applications of pyrolysis modelling for polymeric materials ». Thèse de doct. Aalto University School of Science.
- MATALA, A., C. LAUTENBERGER et S. HOSTIKKA (2012). « Generalized direct method for pyrolysis kinetic parameter estimation and comparison to existing methods ». *Journal of Fire Sciences* 30, p. 339–356.
- MCDERMOTT, R. (2017). « FDS Road Map ». *GitHub FDS Development platform*.
- MCGRATTAN, K. et AL. (2017). « Fire Dynamics Simulator Technical Reference Guide Volume 1 : Mathematical Model - sixth Edition ». *NIST special Publication 1018-1*.
- MONTEIRO, S. (2012). « Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites - An overview ». *Materials Sciences and Engineering* 557.
- NFPA 921 : Guide for Fire and Explosion Investigations* (2017). National Fire Protection Association.
- NIKOLAEV, A.V., V.A. LOGVINEKOL et V.M. GORBATCHEVL (1974). « Special features of the compensation effect in non-isothermal kinetics of solid-phase reactions ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 6, p. 473–477.
- NIKULIN, M.S. (1994). « Hellinger Distance ». *Encyclopedia of Mathematics*.
- NORWICK, A. S. (1951). « A Reinterpretation of Experiments on Intermetallic Diffusion ». *Journal of Applied Physics* 22, p. 1182–1186.
- OLIVEBERG, M., Y.J. TAN et A. R. FERSHT (1995). « Negative activation enthalpies in the kinetics of protein folding. » *Proc Natl Acad Sci USA* 92, p. 8926–8929.
- OSAWA, T. (1965). « A new method of analyzing thermogravimetric data ». *Bulletin of the chemical society of Japan* 38, p. 1881–1886.
- PEACOCK, R.D. et AL. (1999). « Quantifying fire model evaluation using functional analysis ». *Fire Safety Journal* 33, p. 167–184.
- PETIT, A.T. et P.L. DULONG (1819). « Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur ». *Annales de chimie et de physique* 10, p. 395–413.
- POINSOT, T. et D. VEYNANTE (2011). *Theoretical and Numerical Combustion*. R T Edwards.
- POLYANI, M. et E. WIGNER (1928). « On the interference of characteristic vibrations as the cause of energy fluctuations and chemical changes ». *Z.Phys. Chem. A* 139, p. 439.
- PRICE, D. et al. (1980). « Mass spectrometric determination of kinetic parameters for solid state decomposition reactions. Part 1. Method; calcium oxalate decomposition ». *Thermochimica Acta* 42, p. 323–332.
- QUINTIERE, J. G. (2006). *Fundamentals of Fire Phenomena*. Wiley.

- REIMERS, J.R. et N.S. HUSH (2017). « Relating transition-state spectroscopy to standard chemical spectroscopic processes ». *Chemical Physics Letters* 683, p. 467–477.
- REIN, G., C. LAUTENBERGER et C. FERNANDEZ-PELLO (2006). « Application of Genetic Algorithms and Thermogravimetry to Determine the Kinetics of Polyurethane Foam in Smoldering Combustion ». *Combustion and Flame*.
- REVERTE, C. (2007). « Stratégie expérimentale pour la détermination de modèles stoechiométriques des réactions de dégradation thermique ». Thèse de doct. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- RIERA, C. (2013). « Modélisation des dégradations relevées après sinistre - couplage avec une campagne expérimentale pour la validation d'une méthodologie d'investigations post-incendie par simulation numérique ». Thèse de doct. LCPP/CORIA/Institut P'.
- ROCHOUX, M. (2014). « Towards a more comprehensive monitoring of wildfire spread : contributions of model evaluation and data assimilation strategies ». Theses. Ecole Centrale Paris. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01130329>.
- RODUIT, Bertrand et al. (2014). « Prediction of thermal stability of materials by modified kinetic and model selection approaches based on limited amount of experimental points ». *Thermochimica Acta* 579, p. 31–39. ISSN : 0040-6031. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.01.005>.
- ROGAUME, T. et al. (2002). « The effects of different airflows on the formation of pollutants during waste incineration ». *Fuel* 81, p. 2277–2288.
- SACADURA, J.F. (2015). *Transferts thermiques*. Lavoisier.
- SBIRRAZZUOLI, N. (2013). « Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions $f(a)$ or $G(a)$ that describe the reaction mechanism in a model-free way ». *Thermochimica Acta* 564, p. 59–69.
- SCHARTEL, B. et T.R. HULL (2007). « DEvelopment of fire-retarded materials - Interpretation of cone Calorimeter data ». *Fire and Materials* 31, p. 327–354.
- SCOTT, S.A. et al. (2007). « The devolatilisation of particles of a complex fuel (dried sewage sludge) in a fluidised bed ». *Chemical Engineering Science* 62, p. 584–598.
- SHANNON, R.D. (1964). « Activated Complex Theory Applied to the Thermal Decomposition of Solids ». *Transactions of the Faraday Society* 60, p. 1902–1913.
- SHI, Siyu et al. (2016). « Development of peptide inhibitors of HIV transmission ». *Bioactive Materials* 1, p. 109–121.
- SIMON, J. (1973). « Some considerations regarding the kinetics of solid-state reactions ». *Journal of Thermal Analysis* 5, p. 271–284.
- SKRDLA, P.J. (2014). « Dispersive kinetic models predict variation of the activation energy with extent of conversion observed experimentally in isoconversional data ». *Thermochimica Acta* 578, p. 68–73.
- SNEGIREV, A.Y. et al. (2013). « A new model to predict pyrolysis, ignition and burning of flammable materials in fire tests ». *Fire Safety Journal* 59, p. 132–150.
- STOLIAROV, S. I. et al. (2009). « Prediction of the burning rates of non-charring polymers ». *Combustion and Flame* 156, p. 1068–1083.
- STOLIAROV, S.I., I. T. LEVENTON et R. E. LYON (2013). *Two-Dimensional Model of Burning for Pyrolyzable Solids*. Rapp. tech. Federal Aviation Administration.
- STOLIAROV, S.I. et R. E. LYON (2008). *Thermo-kinetic model of burning*. Rapp. tech. Federal Aviation Administration.
- SUZANNE, M. (2009). « Conditions d'utilisation de modèles numériques afin de valider des scénarios de départ de feu dans un cadre d'investigation post-incendie ». Thèse de doct. LCPP, CORIA Rouen.
- THIRY, A., P. CARLOTTI et P. BOULET (2016). « A model for thermal Decomposition of solids out of Ellingham assumption ». *Proceedings of the InterFlam 2016 conference*.

- THIRY, A. et al. (2011). « Fire reconstruction and hypothesis validation using comparison points ». *proceedings of the Sixth International Seminar on Fire and Explosion Hazards*.
- TORERO, J. (2013). « Scaling Up Fire ». *Proceedings of the Combustion Institute* 34, p. 99–124.
- TRAUTZ, P. M. (1909). « Beitrag zur Chemischen Kinetik ». *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 15, p. 692–696.
- VAN'T HOFF, J. H. (1884). *Etude de dynamique chimique*. Amsterdam, Frederik Muller et co.
- VARHEGYI, G. et al. (2011). « Thermogravimetric study of biomass pyrolysis kinetics. A distributed activation energy model with prediction tests ». *Ener* 25, p. 24–32.
- VYAZOVKIN, S. et D. DOLLIMORE (1996). « Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids ». *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 36, p. 42–45.
- VYAZOVKIN, S. et C. WIGHT (1998). « Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids ». *International reviews in Physical Chemistry* 17, p. 407–433.
- (1997). « Kinetics in solids ». *Annual Review of Physical Chemistry* 48, p. 125–149. DOI : [10.1146/annurev.physchem.48.1.125](https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.48.1.125).
- VYAZOVKIN, S. et al. (2014). « ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations ». *Thermochimica Acta* 590, p. 1–23.
- VYAZOVKIN, S. et al. (2011). « ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data ». *Thermochimica Acta* 520, p. 1–19.
- YELON, A., E. SACHER et W. LINERT (2012). « Comment on "The mathematical origins of the kinetic compensation effect" Parts 1 and 2 by P. J. Barrie ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, p. 8232–8234.
- YOUNG, D.A (1966). *Decomposition of Solids*. T. vol. 1. International Encyclopedia of Physical Chemistry et Chemical Physics.
- ZEWAIL, A. (1992). *The chemical bond : structure and dynamics*. Academic Press.