



L'utilisation des modèles cinétiques en dégradation thermique des solides.

Benjamin BATIOU
Directeur : Thomas ROGAUME
Co-encadrant : Franck RICHARD

Présentation Jointe
Eric Guillaume
Damien Marquis

Pourquoi détailler la cinétique ?

▶ La limite des codes actuels

Matériau	Flux de chaleur [kW.m ⁻²]	Temps d'ignition mesuré [s]	Temps d'ignition modélisé	
			Sans dip [s]	Avec dip [s]
PA6	21	541	140	130
	30	128-136	123	101
	35	111	116	93
	40	66-71	74	102
	47	59	48	41

Valeurs obtenues dans la thèse de Steinhaus [Steinhaus, 2009]

- ▶ Les problèmes proviennent de la partie :
 - ▶ Cinétique ?
 - ▶ Thermique ?
- ▶ Quelles influences des erreurs ?

Nous ne pouvons pas répondre à ces questions pour l'instant.

Nécessité d'améliorer nos connaissances, de mieux comprendre les modèles, de réduire les incertitudes et les erreurs, afin d'augmenter la performance des codes de simulation.

Un constat

Très peu de travaux fondamentaux sur la cinétique de dégradation en phase condensée à l'échelle réelle.

Les travaux actuels sont des applications des principes utilisés en phase gazeuse → Problème de représentativité et d'interprétation du modèle

Dans les solides :

Loi cinétique courante

$$\dot{\omega}_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT(t)}\right) f_i(\alpha_i) Y_{O_2}^\delta$$

Avec

$$f_i(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^{n_i}$$

$$\alpha_i = \left(\frac{m_{j,t} - m_{j,f}}{m_{j,0} - m_{j,f}} \right)$$

Mécanisme réactionnel

$$\frac{d}{dt} Y_j = \sum_{\gamma \in H_j} Y_{r_\gamma} \dot{\omega}_\gamma - \sum_{\xi \in G_j} \dot{\omega}_\xi$$

Et

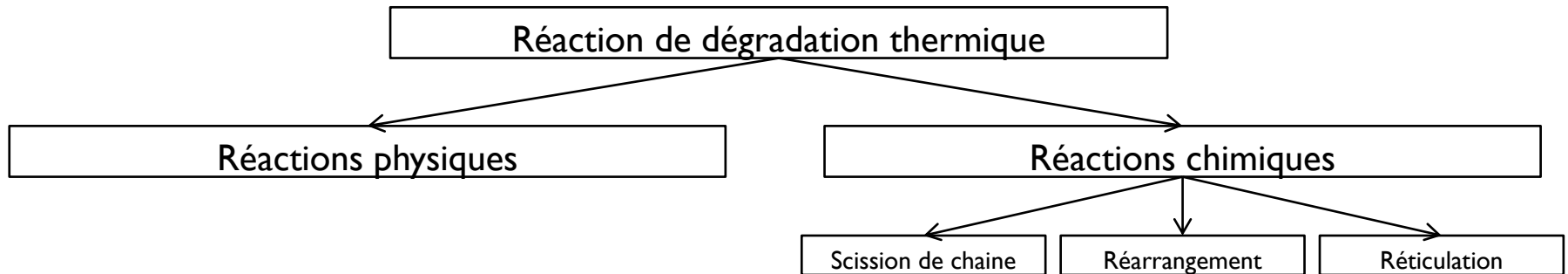
$$\frac{d}{dt} Y_t = \sum_{j=1}^M \frac{d}{dt} Y_j$$

Eric Guillaume, Technique de l'ingénieur, 2013

Pouvons-nous utiliser ces techniques pour des solides ?

Les solides : un problème complexe

- ▶ 3 niveaux de complexité :
 - ▶ Le niveau d'information sur la structure du solide
 - ▶ La diversité des réactions impliquées



- ▶ Le grand nombre de réactions impliquées

$$N = n \cdot N_a$$
$$N_a = 6.10^{23}$$

Avec :

- N : nombre d'espèces
- n : nombre de mol
- Na : nombre d'Avogadro

La problématique

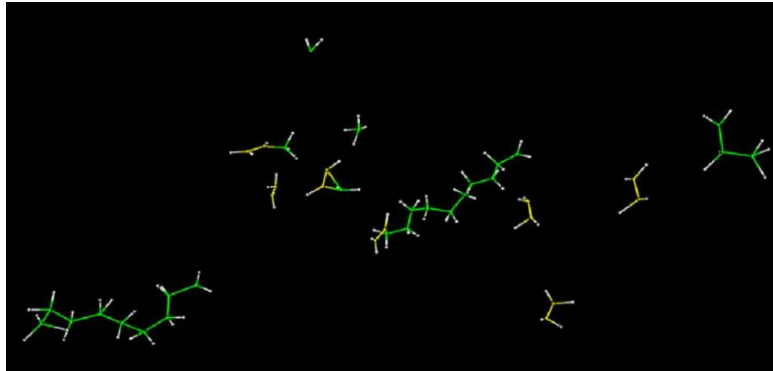
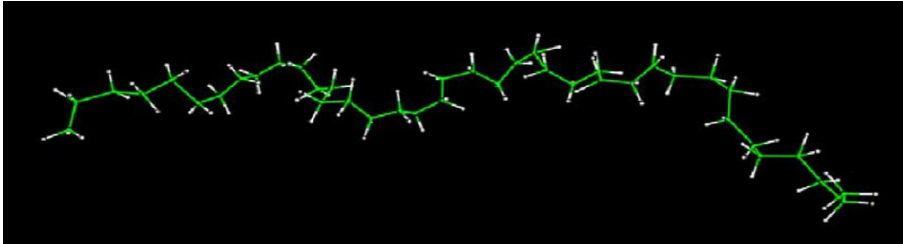
- ▶ Objectif : déterminer une loi cinétique de dégradation thermique des solides capable de tenir compte :
 - ▶ De la complexité des solides
 - ▶ Du nombre de réactions possibles dans les solides (N_a)
 - ▶ De la diversité des réactions dans les solides

Afin de répondre à ces questions :

- Travail à l'échelle la plus fine possible : l'échelle atomique/moléculaire.
- Par des travaux de transition, définir une loi applicable aux solides.

L'échelle microscopique *(existante)*

► La dynamique moléculaire



Travaux réalisés par le NIST sur du PE avec le code MD_REACT

« Cette méthode consiste à simuler l'évolution d'un ensemble de particules au cours du temps, par résolution de l'équation classique du mouvement et de la position des atomes. »

- Points forts
 - Méthode très précise
 - Réactions réelles
- Applicabilité aux solides
 - Les trois problèmes des solides
 - Niveau d'information impossible
- Intérêt de cette démarche et transition d'échelle

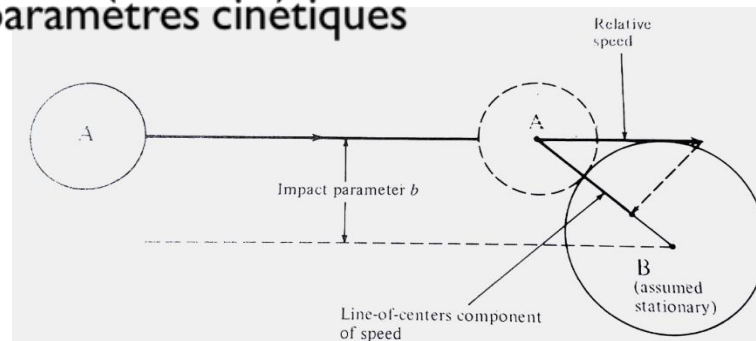
Cette échelle est trop fine pour considérer globalement la dégradation des solides. Nécessité de passer à une échelle supérieure.

L'échelle macroscopique *(existante)*

- ▶ Création de réactions élémentaires (réponse au problème du nombre de réactions)
- ▶ Approche probabiliste (physique statistique) basée sur :
 - ▶ Les principes de la thermodynamique
 - ▶ La théorie des états de transition (notion de barrière énergétique)
 - ▶ La théorie du complexe activé
 - ▶ Les travaux de Van't Hoff et Arrhenius

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- ▶ Problème d'interprétation des paramètres cinétiques
- ▶ Analogie avec les gaz
 - ▶ Théorie des collisions
- ▶ Problème avec les solides



*Chemical Kinetic
Laidler 1987*

Démarche valable dans les gaz mais nous devons l'appliquer pour des réactions dans les solides...

Approche macroscopique dans les solides

- ▶ Application des théories précédentes (notamment la TST) aux réactions par scission de chaîne :

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

- ▶ Solides = grande diversité des réactions
- ▶ Travaux de Laidler sur l'universalité de la loi d'Arrhenius
 - ▶ Chaque type de réactions élémentaires a sa justification et son interprétation des paramètres cinétiques.
- ▶ Représentation du nombre de réactions possibles (valable pour chaque réaction élémentaire dans le solide) :

$$\frac{dN}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} N$$

Bilan intermédiaire

I. Par les principe d'universalité et les travaux de Laidler

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Arrhenius peut être utilisée comme loi de probabilité des réactions élémentaires dans les solides.

I. Basé sur la dynamique moléculaire et la physique statistique

N

La loi de probabilité peut utiliser d'autres représentations que les concentrations pour déterminer le taux de réaction.

Difficulté avec les solides : niveau d'information disponible (accès aux réactions élémentaires) et diversité des réactions élémentaires.

L'échelle apparente

► Création d'une nouvelle échelle

► Définition d'une réaction apparente :

« Une réaction apparente est composée d'un ensemble de réactions élémentaires qui, prises ensemble, semblent former une réaction macroscopique spécifique et indivisible. »

► Arrhenius et réaction apparente

$$k(T) = \sum_{n=1}^N f(T) = \sum_{n=1}^N A_{n(T)} e^{-\frac{E_{n(T)}}{RT}}$$

Avec la définition d'une réaction apparente :

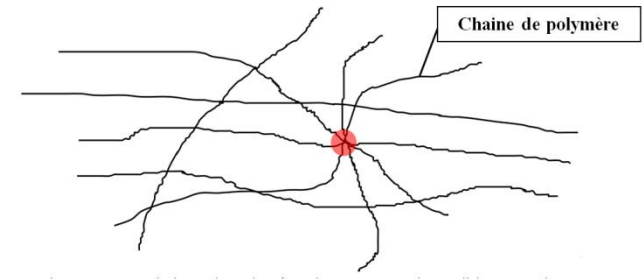
$$k(T) = \sum_{n=1}^N A_{n(T)} e^{-\frac{E_{n(T)}}{RT}} = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

Avec cette nouvelle échelle, comment interpréter les paramètres cinétiques ?

L'échelle apparente

▶ Interprétation des paramètres apparents

- ▶ Énergie d'activation
- ▶ Facteur préexponentiel
 - ▶ Liaisons et l'état énergétique des atomes
 - ▶ Géométrie d'une chaîne de polymère
 - ▶ Interactions entre les chaînes de polymère



▶ Problème de représentation de la quantité de réactions

- ▶ N n'est plus applicable à cette échelle
- ▶ Échelle globale → Conservation de la masse
- ▶ La masse évolue et réagit différemment au cours de la réaction : influence de la matière sur la cinétique

Cette probabilité de réaction doit être couplée à une quantité de réaction disponible → à l'échelle apparente, une quantité de matière réactive.

L'échelle apparente

Le rôle des pseudo-mécanismes

- Les pseudo-mécanismes représentent le comportement global de la masse lors de sa dégradation thermique

Pour cela il faut :

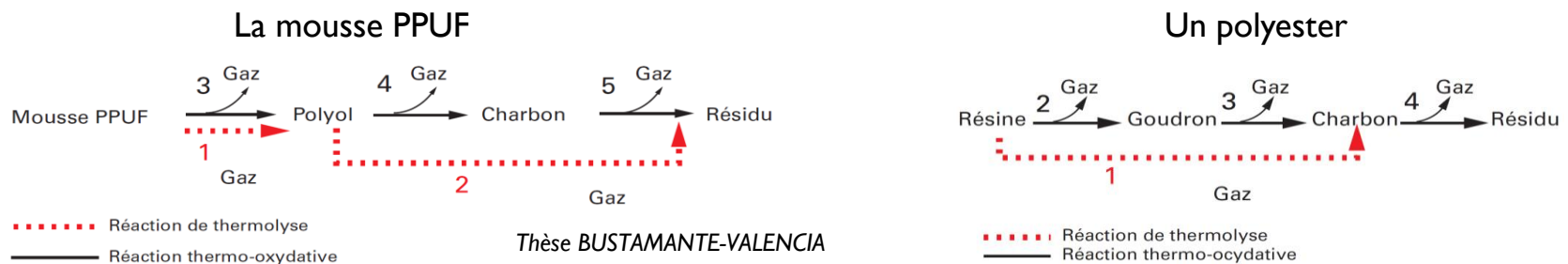
- Caractériser le comportement du solide lors de sa dégradation
- En fonction de ce comportement, identifier le « bon » pseudo-mécanisme

Le cas le plus simple sous atmosphère inerte donne pour chaque réaction apparente :

$$\frac{dm}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}} m^n$$

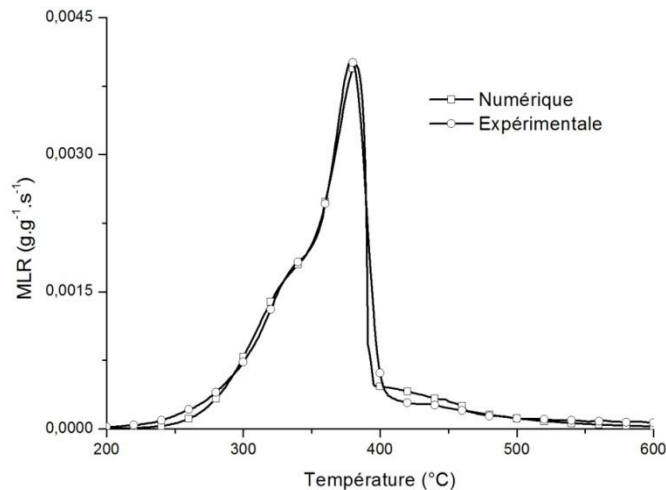
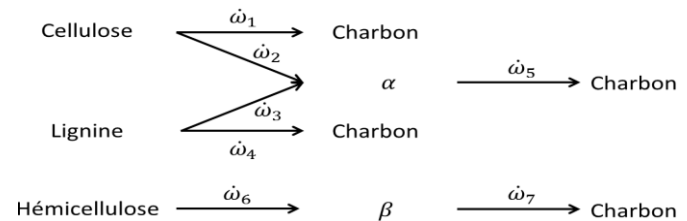
Les réactions apparentes doivent être organisées afin de représenter la dégradation apparente d'un solide

- Pour cela, les réactions peuvent être consécutives, parallèles ou concurrentes
- Un travail rigoureux est nécessaire pour déterminer ces réactions apparentes. La création du mécanisme est déterminant sur la performance du modèle de simulation.



Exemple d'application

- ▶ Le bois
- ▶ Le mécanisme réactionnel
- ▶ Les résultats du modèle



Comparaison expérimentale et numérique de la dégradation du bois de sapin en ATG, sous atmosphère inerte, à $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Réactions	Log (A)	E	n	ν
1	11	164	0,4	0,1
2	8	122	1,9	0,8
3	6	106	2,0	0,4
4	8	116	3,0	0,5
5	8	130	0,5	0,12
6	9	124	1,0	0,6
7	8	100	1,0	0,4

Valeurs des paramètres cinétiques

Les résultats obtenus montrent une bonne correspondance entre données expérimentales et résultats de simulation.

Conclusion

- ▶ L'approche multiéchelle
- ▶ Applicabilité de la loi d'Arrhenius

- ▶ Les axes d'amélioration
 - ▶ La compréhension expérimentale des phénomènes
 - ▶ Les fonctions de représentation de la masse
 - ▶ Les mécanismes réactionnels

Merci de votre attention

C'est quoi la différence entre un bon paramètre et un mauvais paramètre ?

Bin t'as le bon paramètre, il voit une donnée qui bouge bin il change le code... Alors t'as le mauvais paramètre, il voit une donnée qui bouge bin il change le code... Mais c'est le mauvais paramètre quoi !

