UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ECOLE DOCTORALE

SCIENCES POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURE

DE NANTES

N° attribué par la bibliothèque

Mesure des propriétés thermiques des mélanges à base de caoutchouc dans les conditions de mise en œuvre

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences pour l'Ingénieur Spécialité : Thermique

Présentée et soutenue publiquement par

Zied CHEHEB

le 1^{er} mars 2012, devant le jury suivant

M. Jack LEGRAND M. Alain DEGIOVANNI M. Philippe LE MASSON Mme. Françoise ALARCON LORCA M. Yannick LEMAOULT M. Rémi DETERRE M. Pierre MOUSSEAU M. Alain SARDA

Professeur, Université de Nantes
Professeur, ENSEM – INPL Nancy
Professeur, Université Bretagne Sud
Ingénieur, FAL Polymères
Maître-Assistant HDR, Ecole des Mines d'Albi
Professeur, Université de Nantes
Professeur, Université de Nantes
Maître de Conférences, Université de Nantes

Président Rapporteurs

Examinateurs

Directeur de thèse : M. Rémi DETERRE, Professeur, Université de Nantes

Année 2012

Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude à tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'avancement de ce travail de thèse.

Je commence par remercier mon directeur de thèse Mr. Rémi Deterre, Professeur à l'IUT de Nantes et directeur du laboratoire OPERP (Outillage et Procédés d'Elaborations Réactifs des Polymères), de m'avoir accueilli dans son laboratoire, des conditions de travail favorables qu'il m'a assuré, de son aide et de ses conseils.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Mr. Pierre mousseau, Maître de conférence à l'IUT de Nantes, pour l'intérêt qu'il accordé à ce travail de thèse, pour le suivi rapproché et pour sa disponibilité permanente.

Mes remerciements vont également à Mr. Alain Sarda, Maître de Conférence à l'IUT de Nantes, pour son dévouement, pour son aide précieuse sur tous les volets tant théoriques qu'expérimentales de ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du jury en commençant par Mr Alain Degiovanni Professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine et Mr Philippe Le Masson Professeur à l'université de Bretagne sud d'avoir accepté les lourdes tâches de rapporteurs. Mr. Jack Legarnd, Professeur à l'université de Nantes et directeur du laboratoire GEPEA, Mme. Françoise Alarcon Lorca Ingénieur à LFA polymère et Mr. Yannick Lemaoult Maître-assistant à l'Ecole des Mines d'Albi.

Je remercie spécialement Mr. Yannick Madec assistant ingénieur au laboratoire OPERP qui a joué un rôle principal dans l'avancement de la partie expérimentale, je le remercie pour son dévouement, sa patience et ses qualités humaines.

Je tiens à remercier Mr. Christophe Plot, Ingénieur à l'IUT de Nantes, pour son aide précieuse et sa motivation qui ont permis de résoudre, à plusieurs reprises, des problèmes survenus lors de la conception, la réalisation et l'exploitation du dispositif expérimental.

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre l'OPERP et un ensemble de partenaires industriels que je tiens à remercier. J'exprime mes vives remerciements au laboratoire LRCCP et aux sociétés Hutchinson, GEFICA, SPBT, SACATEC, SACRED, SDC, REP, Spencer Moulton et ITC.

Je remercie également tout ceux qui m'ont porté conseils dans leurs domaines de compétence, je site spécialement Mr. Yves Scudeller, Professeur à l'Université de Nantes, ainsi que toute l'équipe de l'IFOCA : Messieurs M.Carvalho, D. Kessab et Madames C. BILLERAULT et M. Aufaure.

Un grand merci pour tous les membres de l'OPERP : Mes amis Anouar et Julien, les nouveaux arrivants Franck et Ali, Messieurs S. Belhabib, G. Colomines, P. Vachot et Mesdames N. Allanic, C. Nicolaseau, pour leurs aides et la bonne ambiance de travail durant toute la durée de la thèse.

Je ne manquerais pas de remercier tous les enseignants et personnels du département Science et Génie des Matériau (SGM) de l'IUT de Nantes: Messieurs D.

Marquet, F. Bastianelli, J. Grison, D. Brunellière E. Dumont, Y. Olivier et Mesdames M. Marchand et L. Athouel pour leur accueil et leurs qualités humaine

Je remercies bien évidement mes parents, mon frère et ma sœur pour leur soutien leurs encouragements et d'être toujours à mes cotés malgré les distances.

Résumé

Dans les procédés de mise en œuvre des élastomères, la maîtrise de la cuisson des pièces est un enjeu important non seulement pour garantir la qualité dimensionnelle et mécanique des pièces mais aussi pour diminuer les temps d'immobilisation des outillages et réduire les consommations énergétiques. Les études qui portent sur la mise en œuvre des élastomères montrent que la bonne prédiction des phénomènes thermocinétiques passe par une caractérisation précise des propriétés thermiques des mélanges à base de caoutchouc. Ce travail de thèse a pour objectif de développement d'un outil de mesure des propriétés thermiques du matériau dans les conditions de mise en œuvre industrielles, c'est-à-dire dans les gammes de températures et pressions usitées.

Après une présentation de l'état de l'art dans le premier chapitre, nous présentons dans le deuxième chapitre, les résultats de la caractérisation thermique et cinétique du mélange étudié, par les moyens de laboratoire.

Le troisième chapitre est dédié à la conception et la réalisation du montage expérimental mis en place pour l'étude en montrant notamment les techniques utilisées pour le contrôle de la température et de la pression. Les mesures thermiques fines sont faites par une instrumentation originale dont la conception et la réalisation sont détaillées dans le quatrième chapitre.

Les mesures issues du dispositif expérimental conçu et les résultats des estimations des divers paramètres thermiques en régime stationnaire et en régime transitoire font l'objet du dernier chapitre.

Table des Matières

| Nomenclatu | re | .xi |
|---------------|--|------|
| Introductior |) | xiii |
| | | |
| Chapitre 1 II | ntroduction du problème et revue bibliographique | 11 |
| 1 Généra | lités sur les élastomères et leur mise en forme | 12 |
| 1.1 Ge | énéralités sur les élastomères | 12 |
| 1.1.1 | Les mélanges élastomères | 12 |
| 1.1.2 | La vulcanisation | 13 |
| 1.2 La | mise en œuvre des élastomères | 14 |
| 1.2.1 | Le mélangeage | 14 |
| 1.2.2 | La mise en forme | 15 |
| 2 Métho | des de mesure de propriétés thermiques des polymères | 18 |
| 2.1 M | esures en régime stationnaire | 18 |
| 2.1.1 | Méthode de la plaque chaude gardée | 18 |
| 2.1.2 | Les disques de Lees | 19 |
| 2.1.3 | Les méthodes comparatives et à mesure de flux | 20 |
| 2.1.4 | Méthode des cylindres coaxiaux (pipe method) | 20 |
| 2.2 M | éthode d'estimation en régime transitoire | 21 |
| 2.2.1 | Méthode du fil chaud | 22 |
| 2.2.2 | Méthode Flash | 23 |
| 2.2.3 | Méthode calorimétrique | 24 |
| 2.2.4 | Méthodes de chauffage continu (continuous heating methods) | 25 |
| 2.2.5 | Méthodes de mesure périodiques | 26 |
| 3 Effet de | es paramètres de mise en œuvre sur les propriétés thermiques des polymères | 28 |
| 3.1 Ef | fet de la température | 28 |
| 3.1.1 | Effet de la température sur la diffusivité thermique | 28 |
| 3.1.2 | Effet de la température sur la conductivité thermique | 31 |
| 3.1.3 | Effet de la température sur la capacité calorifique | 35 |
| 3.2 Ef | fet de la pression | 36 |
| 3.2.1 | Effet de la pression sur la diffusivité thermique | 36 |
| 3.2.2 | Effet de la pression sur la conductivité thermique | 37 |
| 3.2.3 | Effet de la pression sur la capacité calorifique | 40 |
| 3.3 Ef | fet des charges et de la formulation | 41 |
| | | |
| Chapitre 2 C | aractérisation de référence du mélange Thermel | 49 |
| 1 Caracté | érisation cinétique du mélange Thermel | 50 |
| 1.1 Lo | i de comportement cinétique | 51 |

| | 1.2 | Généralités sur les méthodes de mesures | 52 |
|----|---|--|--|
| | 1.2.1 | 1 Méthodes chimiques | 52 |
| | 1.2.2 | 2 Méthodes thermiques | 52 |
| | 1.2.3 | 3 Méthodes mécaniques | 53 |
| | 1.2.4 | 4 Caractérisation du mélange Thermel | 55 |
| 2 | Obte | ention d'éprouvettes à iso taux de vulcanisation | 57 |
| | 2.1 | Détermination numérique des cycles de cuisson | 58 |
| | 2.2 | Description du dispositif de moulage instrumenté | |
| | 2.3 | Cycles de cuisson et niveaux de cuisson | 60 |
| | 2.4 | Mesure du niveau de cuisson par calorimétrie différentielle | 62 |
| 3 | Mes | sure de la conductivité thermique | 65 |
| | 3.1 | Description du principe de mesure du Hot Disk | 65 |
| | 3.2 | Protocole de mesure | 68 |
| | 3.3 | Résultats | 69 |
| 4 | Mes | sure de la capacité calorifique | 72 |
| | 4.1 | Généralités sur les méthodes de mesure de la C _p | 73 |
| | 4.1.1 | 1 Le calorimètre adiabatique | 73 |
| | 4.1.2 | 2 La calorimétrie différentielle : Les appareils DSC | 74 |
| | 4. | .1.2.1 DSC à Flux thermique | 75 |
| | 4. | .1.2.2 DSC à compensation de puissance | 76 |
| | 4.2 | Méthodes de mesure | 77 |
| | 4.2.1 | 1 Mesure par la méthode du saphir | 77 |
| | 4.2.2 | 2 Mesures par une méthode périodique : la méthode TOPEM | 79 |
| | 4.2.3 | 3 Comparaison des mesures | |
| 5 | Mes | sure de masse volumique: | |
| Cl | napitre | 3 Conception du dispositif expérimental | |
| 1 | Cond | ception et dimensionnement du moule de caractérisation | |
| | 1.1 | Principe de la mesure | |
| | 1.1.1 | 1 Mesures en régime stationnaire | |
| | 1.1.2 | 2 Mesures en régimes transitoires | 91 |
| | | | |
| 2 | 1.1.3 | 3 Modèle thermique et choix de la pièce | |
| | 1.1.3 Cono | 3 Modèle thermique et choix de la pièce nception du dispositif expérimental | |
| | 1.1.3 Cond 2.1 | 3 Modèle thermique et choix de la pièce nception du dispositif expérimental Contrôle de la pression | 92 92 92 |
| | 1.1.3 Cond 2.1 2.1.1 | Modèle thermique et choix de la pièce iception du dispositif expérimental Contrôle de la pression Problématique et solution | |
| | 1.1.3 Cond 2.1 2.1.1 2.1.1 | Modèle thermique et choix de la pièce iception du dispositif expérimental Contrôle de la pression Problématique et solution Vérin hydraulique | |
| | 1.1.3 Cond 2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.3 | Modèle thermique et choix de la pièce iception du dispositif expérimental Contrôle de la pression Problématique et solution Vérin hydraulique Groupe hydraulique | |
| | 1.1.3 Cond 2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.3 2.1.4 | Modèle thermique et choix de la pièce iception du dispositif expérimental Contrôle de la pression Problématique et solution Vérin hydraulique Groupe hydraulique Mesure du déplacement | 92 92 92 92 92 94 94 96 97 |
| | 1.1.3 Cond 2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.3 2.1.4 2.1.4 | Modèle thermique et choix de la pièce ception du dispositif expérimental Contrôle de la pression Problématique et solution Vérin hydraulique Groupe hydraulique Mesure du déplacement Mesure de la pression | |

| | 2.2.2 | 1 | Modèles numériques | |
|---|---------|---------|---|-----|
| | 2.2.2 | | Isolation du bloc central du moule | 100 |
| | 2.2.3 | | Systèmes de chauffage et de refroidissement | 103 |
| | 2. | 2.3.1 | Le système de chauffage | 103 |
| | 2. | 2.3.2 | Système de refroidissement | |
| | 2. | 2.3.3 | Gardes latérales | |
| 3 | Rég | ulatio | n et asservissement | |
| | 3.1 | Régu | Ilation en pression | |
| | 3.2 | Régu | Ilation en température | 116 |
| | 3.2.3 | 1 | Circuit de cuisson | |
| | 3.2.2 | 2 | Gardes latérales | |
| 4 | Réa | lisatio | n | 119 |
| | 4.1 | Véri | n hydraulique | 119 |
| | 4.2 | Bloc | : isolation | |
| | 4.3 | Circu | uit de refroidissement | 122 |
| | 4.4 | Syst | ème de chauffage | 125 |
| | 4.5 | Part | e centrale coulissante | 126 |
| | 4.6 | Plaq | ue inférieure | 127 |
| | 4.7 | Plaq | ue d'injection | 128 |
| | 4.8 | Mor | tage | 130 |
| ~ | •. | | | 100 |
| | napitre | 4. Ins | rumentation | |
| 1 | Cap | teur o | fe flux thermique | |
| | 1.1 | Gen | eralites sur les flux thermiques | |
| | 1.1. | 1 | Capteur de flux Type 1 | |
| | 1.1. | 2 | Capteurs de flux de type 2 | |
| _ | 1.1. | 3 | Capteurs de flux Type 3 | |
| 2 | Con | ception | on et realisation des capteurs de flux | |
| | 2.1 | Prot | lematique | |
| | 2.2 | Prin | cipe de fonctionnement | |
| | 2.2.1 | 1 | | |
| | 2.2 | 2 | Choix d'un mode d'alimentation du capteur | |
| | 2.3 | Etuc | e thermique du capteur de flux thermique | |
| | 2.3. | 1 | Formulation | |
| | 2.3. | 2 | Choix de l'élément résistif | |
| | 2.3. | 3 | Simulation | |
| | 2. | 3.3.1 | Simulation en regime permanent | |
| | 2. | 3.3.2 | Simulation en regime transitoire | |
| | 2.4 | Con | Ception et realisation | |
| | 2.4. | L | Conception | |

| | 2.4.1.1 | Plaque capteur | 159 |
|--------|-----------|--|-----|
| | 2.4.1.2 | Plaque empreinte | 161 |
| | 2.4.1.3 | Thermocouples | 162 |
| 2 | .4.2 | Réalisation | 163 |
| 2 | .4.3 | Système d'alimentation des capteur et d'acquisition des signaux | 167 |
| 2.5 | Etalo | onnage | 169 |
| 2.6 | Test | s du capteur | 171 |
| 2 | .6.1 | Réponse à une excitation périodique | 171 |
| 2 | .6.2 | Réponse à une impulsion thermique | 174 |
| 2 | 6.3 | Réponse à un échelon de flux | 175 |
| Chapit | tre 5 Rés | ultats expérimentaux | 179 |
| 1 N | /lesures | en régime stationnaire | 180 |
| 1.1 | Valio | dation de l'hypothèse du transfert unidirectionnel | 180 |
| 1.2 | Effet | t de la température sur la variation de la conductivité thermique | 182 |
| 1.3 | Effet | t de la pression sur la variation de la conductivité thermique | 188 |
| 2 N | /lesures | en régime transitoire | 191 |
| 2.1 | Prot | lème inverse et méthodologie de résolution | 191 |
| 2 | .1.1 | Généralités sur les problèmes inverses | 191 |
| 2 | .1.2 | Méthodologie de résolution | 192 |
| 2 | .1.3 | Sensibilités | 193 |
| 2 | .1.4 | Critères de minimisation | 195 |
| 2 | .1.5 | Algorithme d'estimation | 196 |
| 2.2 | Estir | nation des paramètres | 198 |
| 2 | .2.1 | Modèle mathématique direct | 198 |
| | 2.2.1.1 | Modèle thermique réduit | 198 |
| | 2.2.1.2 | Paramètres numériques de résolution du modèle thermique | 201 |
| 2 | .2.2 | Estimation des paramètres avec mesures simulées | 202 |
| | 2.2.2.1 | Principe de la procédure d'estimation | 202 |
| | 2.2.2.2 | Analyse des sensibilités | 206 |
| | 2.2.2.3 | Résultats d'estimations avec mesures simulées | 209 |
| 2 | .2.3 | Exploitation des mesures expérimentales | 214 |
| | 2.2.3.1 | Estimation de la chaleur massique à conductivité thermique fixée | 215 |
| | 2.2.3.2 | Estimation de la conductivité thermique à chaleur massique à fixée | 216 |
| | 2.2.3.3 | Estimation simultanée | 216 |
| Conslu | usion Gé | nérale | 219 |
| Référe | ences bil | oliographiques | 221 |
| Annex | (e 1 | | 230 |

Nomenclature

Notations grècques

| α α_{i} | Taux de vulcanisation Taux de vulcanisation cible | |
|--------------------------|--|-------------------------------------|
| $\overline{\alpha}_{i}$ | Taux de vulcanisation calculé | |
| \tilde{lpha}_{i} | Taux de vulcanisation mesuré par DSC | |
| τ | Temps caractéristique | S |
| $\sigma_{_{h}}$ | Ecart type du bruit | К |
| α | Taux de vulcanisation | |
| β | Cœfficient de température | K ⁻¹ |
| ΔΤ | Ecart de température | К |
| λ | Conductivité thermique | W.m ⁻¹ .K ⁻¹ |
| ρ | Masse volumique | kg.m⁻³ |
| φı | Flux de chaleur latent | Watts |
| φs | Flux de chaleur sensible | Watts |
| Φ_t | Flux de chaleur total | Watts |
| Notations latin | es | |
| ĩ | Temps réduit adimensionnel | |
| A | Surface | m² |
| а | Diffusivité thermique | m.s⁻² |
| А | Surface | m² |
| С | Chaleur massique | J.kg ⁻¹ .K ⁻¹ |
| C _p | Capacité calorifique | J.kg ⁻¹ .K ⁻¹ |
| e | Epaisseur | m |
| E | Energie d'activation | |
| Eo | Energie réactionnelle totale | J.g⁻¹ |
| Ei | Energie réactionnelle résiduelle | J.g⁻¹ |
| HF | Flux thermique DSC (heat flux) | Watts |
| 1 | Intensité de courant | Ampères |
| inf | inférieur | |
| k | | |
| k ₀ | | |
| m | Masse | kg |
| n | | |
| Р | Pression | Ра |
| P _{el} | Puissance électrique | Watts |
| P _{el} | Puissance électrique | watts |
| prog | Programmé | |
| Q | Flux thermique | W |
| R | | |
| R | Résistance électrique | Ohms |
| r | Rayon | m |
| R ₀ | Résistance électrique à T ₀ | Ohms |
| R _c | Résistance chaude | Ohms |
| R _{c0} | Résistance chaude à T ₀ | Ohms |
| R_f | Résistance froide | Ohms |

| R _{f0} | Résistance froide T ₀ | Ohms |
|---------------------|--|-------|
| S' | Module élastique | dN.m |
| Т | Température | К |
| t | temps | S |
| Tg | Température de transition vitreuse | К |
| t _i | Temps d'induction | S |
| t _{pulse} | Durée d'impulsion thermique | S |
| V | Tension d'alimentation du pont | Volts |
| V _{mes} | Tension délivrée par le pont de résistance | Volts |
| Х | Sensibilité | |
| X _{reduit} | Sensibilité réduite | К |
| Z | Altitude | m |

Abbréviation

| EPDM | Éthylène-propylène-diène monomère |
|------|--|
| MDR | Rhéomètre à chambre oscillante |
| NBR | Caoutchouc nitrile |
| NR | Natural rubber |
| NR | Caoutchouc naturel |
| ODR | Rhéomètre à rotor oscillant |
| PC | Polycarbonate |
| PCG | Plaque chaude gardée |
| phr | Part per hundred rubber (partie pour cent) |
| PMMA | Polyméthacrylate de méthyle |
| PS | Polystyrène |
| SBR | Caoutchouc styrène-butadiène |
| | |

Introduction

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche cofinancé par le FUI¹ appelé THERMEL au sein du pôle de compétitivité ELASTOPOLE². Le projet THERMEL est le fruit d'une collaboration entre deux laboratoires de recherche et ensemble de partenaires industriels : l' OPERP (laboratoire public) et le LRCCP (un laboratoire privé) d'une part, et les sociétés Hutchinson, GEFICA, SPBT, SACATEC, SACRED, SDC, REP et Spencer Moulton et ITC d'autre part.

Le but de ce travail est la mesure des proprités thermiques des mélanges caoutchoucs dans les conditions de mise en œuvre industrielle. En effet, la maîtrise de la cuisson des pièces élastomères est un enjeu important non seulement pour garantir la qualité dimensionnelle et mécanique des pièces mais aussi pour diminuer les temps d'immobilisation des outillages et réduire les consommations énergétiques. Les travaux antérieurs dans le cadre du projet THERMEL on montré que la maîtrise de l'état de vulcanisation d'une pièce élastomère est possible si on maîtrise l'historique thermique tout au long du cycle de cuisson. Une connaissance précise des propréiéts thermiques est alors nécessaire.

Les méthodes classiques utilisées pour la mesure des propriétés thermiques des élastomères ne prennent pas en compte l'effet des paramètres de mise en œuvre. Ce travail est dédié au dévellopement d'une méthode permettant d'étudier l'effet des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés thermiques d'un mélange caoutchouc.

Après une présentation de l'état de l'art dans le premier chapitre, nous présentons dans le deuxième chapitre les résultats de la caractérisation thermique et cinétique du mélange étudié par les moyens de laboratoire.

Le troisième chapitre est dédié à la conception et la réalisation du montage expérimental mis en place pour l'étude en montrant notamment les techniques utilisées pour le contrôle de la température et de la pression. Les mesures thermiques fines sont faites à l'aide d'une instrumentation originale dont la conception et la réalisation sont détaillées dans le quatrième chapitre.

L'exploitation des mesures issues du dispositif expérimental conçu et les résultats des estimations des divers paramètres thermiques en régime stationnaire et en régime transitoire font l'objet du dernier chapitre.

¹ Fond Unique Interministériel

² www.lecaoutchouc.com/fr/doc/Elastopole.pdf

Chapitre 1 Introduction du problème et revue bibliographique

1 Généralités sur les élastomères et leur mise en forme

1.1 Généralités sur les élastomères

Les élastomères sont des polymères majoritairement amorphes à base. A l'état final, un élastomère est le résultat d'une réaction chimique appelée vulcanisation grâce à laquelle l'élastomère acquiert ses propriétés mécaniques et notamment sa résistance à la déformation.

1.1.1 Les mélanges élastomères

Les mélanges élastomères sont constitués d'un caoutchouc (ou gomme) de base et d'un ensemble d'additifs (Figure 1).



Figure 1. Composition d'un mélange élastomère [1]

Les gommes peuvent être d'origine naturelle (caoutchouc naturel NR) ou synthétique (caoutchouc styrène-butadiène (SBR), Éthylène-propylène-diène monomère (EPDM), Caoutchouc nitrile (NBR)...).

Divers ingrédients sont ajoutés à la gomme de base pour améliorer les propriétés mécaniques du caoutchouc et pour permettre la vulcanisation. Les additifs les plus communs sont :

- Les agents de vulcanisation : ce sont des composés chimiques qui, sous l'effet de chaleur, conduisent aux réactions de pontage entre les chaînes de l'élastomère lui permettant d'acquérir ses propriétés mécaniques finales en passant de l'état plastique à l'état élastique.
- Les charges : les charges ont pour rôle d'améliorer les propriétés de l'élastomère (propriétés mécaniques, électriques, thermiques...) selon le besoin fonctionnel et la destination de la pièce finale. Cependant, la charge la plus utilisée reste le noir de carbone.
- Les plastifiants : principalement des huiles minérales, leur rôle est de diminuer la viscosité des mélanges pour faciliter leur mise en œuvre et améliorer l'incorporation des autres ingrédients.
- Les additifs : colorants, agents de protection...

1.1.2 La vulcanisation

La vulcanisation est l'étape principale de la mise en œuvre des élastomères. En effet, les chaînes polymères d'un élastomère cru sont libres et peuvent glisser les unes par rapport aux autres (Figure 2). Sous l'effet de la température, l'agent de vulcanisation (généralement le soufre) crée des pontages entre les chaînes (Figure 3). Les pontages créés lors de la vulcanisation constituent des points d'ancrage qui réduisent le mouvement des chaînes et empêchent leur glissement ce qui confère à l'élastomère sont comportement élastique. Le comportement élastique dépend des enchevêtrements et de la densité des pontages.



Le degré de vulcanisation (communément appelé taux de vulcanisation), noté α , est la grandeur utilisée pour décrire l'avancement de la réaction de vulcanisation. Le degré de vulcanisation varie entre 0 (pour un mélange cru) et 1 (pour un mélange complètement vulcanisé). Les techniques utilisées pour la mesure du degré de vulcanisation sont décrites dans le Chapitre 2.

La réaction de vulcanisation d'un élastomère comporte trois étapes principales : l'induction, la vulcanisation et la réversion (Figure 4).

- l'induction : cette étape correspond au temps nécessaire aux réactions chimiques pour commencer à changer les propriétés mécaniques du mélange élastomère ((a) Figure 4). Ce temps est dû aux inhibiteurs ajoutés au mélange pour empêcher une vulcanisation prématurée de l'élastomère pendant sa mise en forme. Le temps d'induction (*t_i*) est fonction de la température et de la concentration des espèces chimiques [4-6].
- La vulcanisation est le nom communément donné à l'étape principale de la cinétique de vulcanisation ((b) Figure 4). Pendant cette étape, les réactions chimiques évoluent rapidement et conduisent à la création des pontages et à la formation d'un réseau tridimensionnel qui confère à l'élastomère ses propriétés finales [7].

- Un séjour prolongé de la pièce à la température de vulcanisation peut entraîner, pour certains mélanges, une dégradation des pontages et une diminution des propriétés mécaniques. Cette étape est appelée réversion ((c) Figure 4) [8-10].



Figure 4. Cinétique de vulcanisation d'un mélange élastomère

1.2 La mise en œuvre des élastomères

La mise en œuvre des élastomères regroupe l'ensemble des procédés qui permettent de passer des ingrédients de base à la pièce finale. La mise en œuvre comporte trois étapes principales :

- le mélangeage
- la mise en forme
- la vulcanisation

1.2.1 Le mélangeage

C'est la première opération dans le procédé de mise en œuvre des élastomères. Elle consiste à incorporer les différents ingrédients du mélange élastomère dans la gomme de base. L'opération de mélangeage nécessite d'importantes contraintes mécaniques pour la déformation de la gomme et pour incorporer et disperser les ingrédients et les charges. Cette opération est réalisée à l'aide d'appareils de mélangeage appelés « mélangeurs». Les appareils utilisés dans l'industrie du caoutchouc sont basés sur deux principes : les mélangeurs à cylindres et les mélangeurs internes.

Dans le cas des mélangeurs à cylindres (ou mélangeurs externes), le mélangeage est fait par deux cylindres parallèles tournant en contre-sens (Figure 5). Des passages multiples du mélange entre les cylindres sont nécessaires et les ingrédients sont ajoutés progressivement.



Figure 5. Mélangeur à cylindre [11]

Les mélangeurs internes (Figure 6) sont composés d'une chambre de mélangeage ((3) Figure 6) munie de deux rotors hélicoïdaux tournant en sens inverse ((4) Figure 6). Un système de fermeture actionné par un vérin permet de garantir une charge constante dans la chambre de mélangeage, ce système est communément appelé « poids flottant » ((1) Figure 6). Pour éviter l'échauffement du mélange lors du mélangeage (qui peut atteindre les températures de démarrage de la vulcanisation), la chambre de mélangeage est refroidie par un circuit d'eau.



Figure 6. Mélangeur interne [12]

1.2.2 La mise en forme

La mise en forme consiste à donner au mélange élastomère la forme et l'aspect de la pièce à produire. Il existe trois modes de mise en forme d'élastomères : l'extrusion, le calandrage et le moulage.

Dans les procédés d'extrusion, le caoutchouc s'écoule dans une filière qui lui donne la forme souhaitée. L'écoulement forcé est assuré par la rotation d'une vis sans fin. Par la suite, le mélange extrudé obtenu est porté à la température de vulcanisation. Ce procédé est utilisé pour l'obtention des produits tel que les tuyaux, les profilés (Figure 7)...



Figure 7. Exemple d'éléments extrudés

Le calandrage est un procédé de production en continu de caoutchouc en feuilles mince d'épaisseur et de largeur constantes (épaisseur maximale de *3 mm* [13]). Ce procédé permet également d'appliquer du caoutchouc sur divers supports (textile, composite, fils métalliques...). Le calandrage est réalisé par des machines appelées « calandres » (Figure 8) et repose sur le même principe que le mélangeage à cylindre (Figure 5).



Figure 8. Exemple de calandre

La mise en forme par moulage constitue 75 % en tonnage de produits finis [14]. Le moulage consiste à remplir un moule, donnant la forme finale de la pièce, par le mélange élastomère. Le moule est placé entre les plateaux d'une presse hydraulique qui assure la pression de fermeture. La pression est nécessaire durant le moulage pour compacter le mélange et pour empêcher l'apparition de porosités à cause des volatils qui se créent tout au long de la vulcanisation.

L'énergie nécessaire à la vulcanisation est apportée par chauffage direct du moule à l'aide d'éléments résistifs chauffant placés dans les plateaux de la presse.

Le remplissage du moule se fait par dépôt (moulage par compression), par transfert (moulage par transfert) ou par injection (moulage par injection).

Le moulage par compression consiste à déposer des ébauches de matière dans le moule avec un volume légèrement supérieur au volume des empreintes pour assurer le remplissage et maintenir la pression dans le moule durant la vulcanisation (Figure 9).



Figure 9. Principe du moulage par compression [1]

Dans le cas du moulage par transfert, le moule est équipé d'une chambre intermédiaire ((c) Figure 10), appelée chambre de transfert, dans laquelle est placé le mélange. Un piston actionné par la presse ((d) Figure 10) permet d'appliquer la pression nécessaire pour transférer le mélange à l'intérieur du moule par une ou plusieurs buses de transfert ((e) Figure 10).



Figure 10. Principe du moulage par transfert [1]

Le remplissage du moule dans le cas du moulage par injection est assuré par une presse à injecter le caoutchouc. La quantité nécessaire au remplissage est injectée par un groupe d'injection composé d'une vis d'extrusion ((c) Figure 11), qui plastifie le mélange et le met en température, et d'un piston qui assure la pression nécessaire à l'injection ((b) Figure 11). Le moule fixé entre les plateaux de la presse est maintenu à la température de cuisson ((a) Figure 11).



Figure 11. Principe du remplissage par injection [14]

2 Méthodes de mesures de propriétés thermiques des polymères

En 2006, Czichos et al. [15] dans leur livre « Handbook of materials measurement Method » passent en revue différentes méthodes de mesures des propriétés thermiques. Ces méthodes peuvent être classées suivant plusieurs critères dont le régime thermique durant la mesure est l'un des plus utilisés.

2.1 Mesures en régime stationnaire

Les méthodes de mesure des propriétés thermiques en régime stationnaire sont les premières techniques de mesure développées et demeurent largement utilisées grâce à leurs mises en place expérimentales aisées et leurs développements théoriques simples comparées aux autres méthodes de mesure.

Ces techniques permettent de remonter à une seule propriété thermique qui est la conductivité thermique (λ), en mesurant le flux de chaleur traversant un matériau et deux températures sur ses faces ou dans son épaisseur. En supposant que le transfert de chaleur est monodimensionnel dans l'échantillon, la conductivité thermique est donnée par la loi de Fourier (équation (1)) :

$$\lambda = \frac{Qe}{A(T_2 - T_1)} \tag{1}$$

Où Q est le flux thermique total traversant le matériau ([W]), A, l'air de la surface perpendiculaire au passage du flux ([m²]), T_1 et T_2 deux mesures de température en deux points du matériau distant de e ([m]).

2.1.1 Méthode de la plaque chaude gardée

La plaque chaude gardée (PCG), introduite pour la première fois par Dickinson en 1916 [16], est une des méthodes les plus utilisées et demeure une méthode de référence pour la mesure de la conductivité thermique des matériaux faiblement conducteur de la chaleur [17-21].

La plaque chaude gardée se décline en deux versions : dans la première, l'élément chauffant est entouré par deux échantillons identiques ((a) Figure 12) dans lesquels le flux de chaleur passe symétriquement.



Figure 12. Principe de la plaque chaude gardée. a) méthode à 1 échantillon. b) méthode à 2 échantillons [15]

Dans la deuxième version, le flux thermique est envoyé dans un échantillon unique et les pertes de thermiques sur la face opposée sont limitées par l'utilisation d'un élément de chauffage secondaire ((b) Figure 12).

Les principales sources d'erreurs lors des mesures de la conductivité thermique par la PCG sont les dimensions de l'échantillon, les mesures des températures et les pertes thermiques. Cependant, les avancées techniques apportées à cette méthode ont permis de réduire les incertitudes de mesure à moins de 2% [17].

Les dimensions latérales importantes des échantillons (pour garantir un transfert unidirectionnel de la chaleur) constituent une des limites majeures de la PCG. Plusieurs travaux sont présentés en vue de remédier à ce problème. En 2008, Longo [18] développe et teste un dispositif dédié aux matériaux ayant des conductivités thermiques allant de 0.1 à 10 $Wm^{-1}K^{-1}$. Les échantillons utilisés dans ce travail ont des dimensions réduites à 25 mm de diamètre et à 20 mm d'épaisseur. La réduction de la taille de l'échantillon permet une stabilisation plus rapide en température et un temps de mesure plus court.

Malgré les avancées techniques, l'utilisation de la méthode PCG reste limitée aux mesures sur des matériaux à faibles conductivités thermiques [19, 20] qui garantissent un écart de température important entre les faces de l'échantillon généré par le passage du flux thermique et limitant les erreurs sur la mesure de ΔT .

2.1.2 Les disques de Lees

L'utilisation des méthodes stationnaires pour la mesure de la conductivité thermique a débuté bien avant l'introduction de la plaque chaude gardée avec les disques de Lees [21] et les premiers travaux de Poensgen [22]. Cette méthode se base sur la mesure des transferts de chaleur dans un empilement de disques alternant échantillon et éléments chauffant. La première version de ce montage date de 1898.

L'adaptation de cette méthode pour la mesure des propriétés thermiques des polymères a fait l'objet de plusieurs travaux [23, 24]. Récemment, en 2009, Hind et Robitaille [25] se sont interessé à la mesure et la modélisation de la conductivité thermique anisotrope de polymères composites. Les mesures de conductivité sont faites en utilisant deux appareils commerciaux de mesures de conductivité thermique de marque THISYS et THASYS commercialisés par HUKSEFLUX[®]. Le principe de fonctionnement des deux appareils est présenté sur les Figure 13 et Figure 14 :



Figure 13. Principe du THASYS [25]



Figure 14. Principe du THISYS [25]

Les deux appareils ont deux principes de mesure différents : dans le cas du THASYS, un élément chauffant fin est inséré entre deux échantillons identiques. L'ensemble est pris en sandwich entre deux dissipateurs de chaleur. En faisant l'hypothèse que le flux de chaleur généré par l'élément chauffant passe en totalité et de façon symétrique dans les deux dissipateurs, la conductivité thermique est mesurée à partir de la mesure des températures chaudes et froides.

Le principe du fonctionnement du THISYS est différent : L'échantillon est entouré par deux éléments chauffant fins dont les faces arrières sont isolés par des évidement remplis d'air. Le flux thermique généré par les éléments chauffants passe dans le plan de l'échantillon avant de passer dans les dissipateurs thermiques. Cette technique permet de mesurer la conductivité thermique des matériaux anisotropes. L'erreur annoncée par le constructeur sur la mesure de la conductivité thermique est de 6%.

2.1.3 Les méthodes comparatives et à mesure de flux

L'inconvénient majeur de la plaque chaude gardée et des disques de Lees est le temps d'établissement du régime stationnaire qui peut atteindre quelques heures. Dans le but de réduire le temps de mesure, des méthodes se basant sur la mesure directe du flux thermique traversant l'échantillon, ont vu le jour. La mesure du flux thermique peut se faire avec des fluxmètres thermiques, dans le cas des méthodes à fluxmètres [26, 27], ou en mesurant le gradient de température dans un matériau étalon, dans le cas des méthodes comparatives [6, 20-23]. La conductivité thermique est calculée à partir de la loi de Fourier. Ces méthodes s'adaptent bien à la mesure de la conductivité thermique des polymères. La Figure 15 présente le montage expérimental développé par Richards et al. [28] pour la

La Figure 15 présente le montage expérimental développé par Richards et al. [28] pour la mesure des propriétés thermiques des caoutchoucs chargés. La mesure du flux de chaleur se fait à partir de la mesure du gradient de température dans un matériau étalon (verre).



Figure 15. Montage expérimental de la méthode comparative de Richards [28]

Ces méthodes sont plus facile à mettre en place et nécessitent des temps de stabilisation thermique plus courts. Cependant, leur précision de mesure est inférieure à celle de la plaque chaude gardée à cause des pertes thermiques non maîtrisées [26].

2.1.4 Méthode des cylindres coaxiaux (pipe method)

Cette méthode est basée sur un transfert radial de chaleur. Le dispositif de mesure se présente sous la forme de deux cylindres concentriques maintenus à deux températures

différentes entre lesquels est placé l'échantillon. Le flux de chaleur généré par le cylindre central traverse en totalité l'échantillon et les températures sont mesurées sur les faces chaude et froide.

En 1961, Kline présente une adaptation de cette méthode pour la mesure de la conductivité thermique des polymères en fonction de la température [29].

Le dispositif expérimental est composé de trois cylindres concentriques en cuivre (Figure 16). Une résistance de chauffage est installée dans le cylindre central et un liquide de refroidissement circule entre les deux cylindres externes. Le polymère à caractériser est placé dans la cavité entre la partie refroidissante et la partie chauffante. Les deux bouts du tube sont isolés et une puissance de chauffe injectée dans l'élément chauffant diffuse en totalité à travers le matériau à caractériser. Deux thermocouples mesurent les températures des deux surfaces de l'échantillon.



Figure 16. Principe expérimental montage de Kline [29]

La conductivité thermique est donnée par l'équation (2) [29]:

$$\lambda = \left(\frac{q}{2\pi}L\Delta T\right)\ln\frac{b}{a} \tag{2}$$

Où *a* et *b* sont respectivement les rayons interne et externe de l'échantillon, L la longuer de l'échantillon et q la puissance de chauffage en $[cal.s^{-1}]$.

2.2 Méthode d'estimation en régime transitoire

En dépit de leurs formulations théoriques simples et leurs mises en œuvre expérimentales relativement aisées, les méthodes de caractérisation en régime stationnaire présentent plusieurs inconvénients de taille :

- mesure d'une seule propriété thermique : la conductivité
- temps de mise en régime stationnaire très long (quelques heures)
- échantillons de dimensions importantes
- sources d'erreurs importantes dues aux pertes thermiques
- sources d'erreur sur les dimensions de l'échantillon
- présence d'interface générant des résistances thermiques de contact

Les méthodes en régime stationnaire laissent leur place progressivement aux méthodes de mesure en régime transitoire qui connaissent un essor important avec le développement des systèmes d'acquisition et les performances qu'atteignent les moyens de calcul numériques. La diversité des méthodes transitoires permet de résoudre la plupart des inconvénients des méthodes stationnaires :

- des mesures rapides (à partir de quelques secondes)
- des échantillons de faibles dimensions (à partir de quelques mm²)
- possibilité des mesurer simultanément plusieurs propriétés thermiques
- mesures sur des matériaux solides, liquides, poudres...

2.2.1 Méthode du fil chaud

La méthode du fil chaud est une technique transitoire de mesure de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique présentée pour la première fois par Schieirmacher en 1888 [30]. L'utilisation de cette technique pour la caractérisation des polymères a débuté par les travaux de D'Eustachio (1952) [31] et ceux de Vos (1956) [32]. Depuis, cette méthode a fait l'objet de plusieurs développements est devenue largement utilisée pour la caractérisation des polymères [33-35].

Dans sa forme basique, la méthode de fil chaud (Figure 17) se présente sous forme d'un fil très fin en platine de longueur très supérieure à son diamètre entouré par l'échantillon à caractériser. Le fil est chauffé par effet joule et l'élévation de sa température dépend de la puissance de chauffage et des propriétés thermiques du matériau qui l'entoure. La température du fil chauffé peut être mesurée par thermocouples soudés sur fil ou en mesurant la résistance électrique de ce dernier. Si les mesures de température ne se font pas sur le fil, mais à des points distants, on parle de la méthode du fil chaud parallèle.

Cette technique permet d'éviter les gradients de température dans l'échantillon (présents lors des mesures en PCG) et constitue une des rares techniques permettant des mesures sur des échantillons solides, liquides ou gazeux. L'existence de solutions analytiques exactes pour ce problème de transfert thermique permet de remonter aux propriétés thermiques [36].



Figure 17. Principe de la méthode du fil chaud [33]

Quand la mise en place du fil chaud s'avère difficile à cause de la nature des échantillons (échantillons solides à surfaces planes), une variante du fil chaud, la méthode du film chaud, présentée pour la première fois par Harmathy [37] et appliquée au polymère par Sterre [38, 39], constitue une solution adéquate.

Une étude menée par Watanabe [33] montre que les incertitudes sur l'estimation simultanée de la conductivité et de la diffusivité thermiques sont de 0,38 % et 1,7 % respectivement.

Plusieurs travaux traitent de la caractérisation thermique des polymères par la méthode du fil chaud [30-34] et contribuent à l'étude de l'effet de la pression [34, 40] et de la température [34] sur ces propriétés.

Les développements qu'a connu cette technique ont permis de développer des sondes à base de fil chaud permettant des mesures rapides et aisées des propriétés thermiques des matériaux étudiés tout en gardant une bonne précision de mesure (< 6%) [41, 42].

2.2.2 Méthode Flash

La méthode flash est l'une des méthodes les plus utilisées pour la caractérisation thermique des matériaux grâce à sa capacité de s'adapter aux mesures sur une large gamme de diffusivités thermiques sur une plage de température pouvant aller de -100°C à 3000 °C [43-46].

Dans sa forme la plus classique, la méthode flash consiste à appliquer une puissance de chauffage radiative uniforme sur la face avant de l'échantillon et de mesurer l'évolution de la température sur la face opposée (appelée face arrière) par un thermocouple.

Depuis sa première présentation par Parker en 1961 [47], les avancées ont permis de remplacer la source radiative par une source Laser et d'utiliser les détecteurs infra-rouges pour la mesure de la variation de la température, c'est la méthode Laser flash (Figure 18).



Figure 18. Principe de la méthode Laser flash [15]

Si la durée de l'excitation thermique est très faible, elle peut être considérée comme étant instantanée. Si, de plus, la transformation est supposée adiabatique durant la mesure, la diffusivité thermique est donnée par le temps de demi-montée en température (équation(3)):

$$a = \frac{1.38L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \tag{3}$$

Où L est l'épaisseur de l'échantillon.

Plusieurs variantes de la méthode flash sont développées : la méthode créneau où la durée de l'excitation thermique est non négligeable [48]. L'utilisation de résolution numérique de l'équation de chaleur associée à des procédures d'inversion permettent de remonter à la conductivité thermique et la chaleur massique [48, 49].

Plusieurs auteurs ont présenté des adaptations de la méthode Flash pour la mesure des propriétés thermiques des polymères [50-59].

2.2.3 Méthode calorimétrique

Les calorimètres différentiels (DSC) sont largement utilisés pour la mesure de la capacité calorifique et la caractérisation des réactions chimiques. La diffusion de cette technique a incité plusieurs auteurs à l'adapter pour la mesure de la conductivité thermique [40-42, 44, 45, 47]. L'avantage majeur de ces mesures est lié aux dimensions réduites des échantillons comparées à toutes les techniques classiques. Cependant, l'utilisation de ces méthodes entraîne des difficultés liées aux protocoles expérimentaux et à la maîtrise des sources d'erreurs.

Un exemple de cette utilisation est présenté par, Ladbury et al. en 1990 [60]. Dans ce travail, des modifications sont apportées à la DSC2 de PerkinElmer (Figure 19)



Figure 19. Montage expérimental de Ladbury et al. [60]

Le dispositif expérimental consiste en un dissipateur de chaleur sous forme d'un cylindre en aluminium déposé sur un cylindre isolant thermiquement du même diamètre. Les mesures portent sur des échantillons de 5 mm de diamètre et de 5 à 8 mm d'épaisseur. La face inférieure de l'échantillon est en contact avec le four de la DSC alors que sa face supérieure est en contact avec le dissipateur de chaleur via une tige métallique. Un film d'huile silicone assure le bon contact au niveau des deux faces.

Un gradient de température $\Delta T = T_b - T_a$ est appliqué à la pièce (T_b température face inférieure, T_a température face supérieure).

Le protocole de mesure commence par imposer un état d'équilibre thermique dans le système avec un premier gradient de température ΔT_1 dans la pièce engendré par le passage d'une quantité d'énergie Q_1 . Ensuite le système est amené à un deuxième état d'équilibre caractérisé par ΔT_2 et Q_2 . la conductivité thermique de l'échantillon est alors donnée par l'équation (4) [60]:

$$\lambda = \frac{(Q_2 - Q_1)L}{A(\Delta T_2 - \Delta T_1)} \tag{4}$$

Ou A est la surface de la base de l'échantillon.

2.2.4 Méthodes de chauffage continu (continuous heating methods)

Ces méthodes transitoires permettent la mesure de la variation de la conductivité et de la diffusivité thermique en fonction de la température sur une gamme allant jusqu'à 250°C. Deux avantages ont poussé au développement de ces techniques : la simplicité de la mise en œuvre expérimentale et la mesure des propriétés thermiques sur la totalité de la gamme de température en un passage unique [61, 62].

En 1977, une méthode à chauffage continu est présentée par Hands et Horsfall [61] pour l'étude des caoutchoucs. Elle consiste en deux échantillons identiques pris en sandwich entre deux plaques de cuivre, trois thermocouples mesurent la variation de la température sur les deux faces et au centre de l'échantillon (Figure 20). L'ensemble est plongé dans un bain d'huile chauffé progressivement.



Figure 20. Principe du montage expérimental de Hands [61]

L'équation de transfert thermique est résolue numériquement et la diffusivité thermique est donnée par l'équation (5) [61]:

$$a = \frac{l^2 \left(T_1 + 5T_0 \right)}{\left[12 \left(T_1 - T_0 \right) \right]}$$
(5)

Où / est l'épaisseur de l'échantillon, T_0 et T_1 sont respectivement les températures au centre et à la surface de l'échantillon. La diffusivité thermique est estimée avec une précision de 5% [61].

Plusieurs auteurs ont repris ce principe et ont présenté différentes versions du montage de Hands (Figure 20) appliqué à la mesure des propriétés thermiques des polymères [62-65]

En 2008, Goyanes [64] présente une adaptation du principe de mesure de Hands pour la mesure de la diffusivité thermique des caoutchouc en fonction de la température pour des température allant de 120 K à 400 K (Figure 21).



Figure 21. Montage expérimental de Goyanes

2.2.5 Méthodes de mesure périodiques

Les méthodes périodiques sont introduites pour la première fois par Angström en 1863 [66]. Elles consistent à chauffer un échantillon périodiquement afin de remonter à sa diffusivité thermique à partir de mesures de températures.

En 2004, Boudenne et al. [67] développent une méthode périodique, initiée par Mattei [68] dans les années 2000, pour la mesure simultanée de la conductivité et de la diffusivité thermique.

L'échantillon est pris en sandwich entre deux plaques de cuivre et l'ensemble est placé dans une enceinte sous vide. Les températures sont mesurées sur les deux plaques de cuivre (Figure 22 et Figure 23).





Figure 22. Montage expérimental de Boudenne [67]

Figure 23. Principe de mesure[67]

Le transfert de chaleur dans le tricouche est modélisé par la méthode des quadripôles thermiques [69] et les propriétés thermiques sont déterminées par une procédure de minimisation.

En 2010, la mesure de la diffusivité thermique des matériaux polymères par une méthode périodique simple à fait l'objet d'un travail présenté par Dos Santos et al [70].



Figure 24. Banc expérimental de Dos Santos [71]

Figure 25. Echantillon polymère



Figure 26. Cycle de chauffage type [71]

Un échantillon cylindrique en polymère de diamètre 3 cm et d'épaisseur 7 cm est placé dans un cylindre métallique rempli d'isolant. L'ensemble est placé sur une plaque chauffante (Figure 24). Un thermocouple en contact avec la base de l'échantillon mesure les variations de température de la plaque chauffante. Deux thermocouples sont placés dans l'échantillon dans des perçages de profondeur 1,5 cm chacun distants respectivement de 1 cm et 2 cm de la base, mesurent l'évolution de la température (Figure 25) en réponse à un chauffage périodique (Figure 26). La diffusivité thermique est donnée par l'équation(6):

$$a = \frac{L2}{2} \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{A_1}{A_2}\right)} \right] \left[\frac{1}{\Phi_t} \right]$$
(6)

Où A_1 et A_2 sont les amplitudes de la première et de la deuxième courbe respectivement. *L* est la distance entre les deux thermocouples. Φ_i est le déphasage temporel entre les deux courbes.

3 Effet des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés thermiques des polymères

3.1 Effet de la température

La température est un paramètre majeur lors de la mise en œuvre industrielle des polymères. De plus, la température agit sur les propriétés mécaniques et structurales des polymères lors de leur utilisation. Un grand intérêt est accordé à l'étude de l'effet de la température sur la variation des propriétés thermiques.

3.1.1 Effet de la température sur la diffusivité thermique

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'effet de la température sur l'évolution de la diffusivité thermique des polymères. Agari a adapté la méthode flash pour mesurer l'évolution des diffusivités thermiques de divers polymères (le polystyrène (PS) et le polycarbonate (PC)) pour des températures allant de *300K* à 450K (Figure 27 et Figure 28) [51].





Figure 27. Variation de la diffusivité thermique du PS en fonction de la température [51]

Figure 28. Variation de la diffusivité thermique du PC en fonction de la température [51]

Les résultats montrent que pour les deux polymères, la diffusivité thermique diminue avec la température. Un changement de pente est présent à *380 K* pour le PS et à *430 K* pour le PC, il correspond à la transition vitreuse (T_a).

Les résultats présentés par Agari sont en accord général avec les mesures faites par Zhang [72] et Dos Santos [56] utilisant la technique du fil chaud, ceux de Morikawa et al. par analyse des ondes thermiques [73] et ceux de Choy et al. par la méthode Flash [74].

Les mesures de dos Santos en 2005 [54], par les techniques Flash et fil chaud, sur six matériaux polymères viennent appuyer les résultats précédents : les diffusivités thermiques de tous les polymères testés diminuent avec l'augmentation de la température avec un changement de pente au passage de la Tg (Figure 29 et Figure 30).



Figure 29. Variation de la diffusivité thermique de six polymères en fonction de la température [54]



Fig. 4. Thermal diffusivity as a function of temperature: PVC. Figure 30. Variation de la diffusivité thermique du PVC en fonction de la température [54]

Le comportement de la diffusivité thermique des caoutchoucs est semblable à celui des polymères présentés dans les travaux précédents. Des mesures faites par Hands et Horsfall [61] sur du caoutchouc vulcanisé à base de NR et chargé à 60 phr avec cinq types de noir de carbone (SAF, ISAF, FEF, MT et HAF) montrent une diminution de la diffusivité thermique en fonction de la température pour les mélanges chargés. Cependant la diffusivité de la gomme de base (caoutchouc naturel non chargé) diminue pour passer par un minimum à $90^{\circ}C$ et augmente au delà (Figure 31). Selon l'auteur, la diminution sur la gamme $30^{\circ}C - 90^{\circ}C$ s'explique par une légère augmentation de la capacité calorifique sur cette plage de température alors que l'augmentation de la diffusivité qui suit est due à une diminution de la densité.



Figure 31. Variation de la diffusivité thermique en fonction de la température [61]

L'auteur présente un modèle polynomial pour décrire la variation des diffusivités thermiques des caoutchoucs étudiés en fonction de la température.

$$a - a_0 = b_1 T + b_2 T^2 + b_3 \zeta T + b_4 \zeta T^2 + b_5 \zeta^2 T + b_6 \zeta^2 T^2$$
(7)

Où b_i sont des coefficients déterminés à partir des mesures, a_0 est la diffusivité thermique à $T = 0^{\circ}C$ et ς est le taux de charge (noir de carbone).

Les mesures présentées par Hands ne couvrent pas la zone de transition vitreuse. En 1997, Camano [62] étend l'étude pour les basses températures. Il montre que pour des mesures sur du NR chargé à 45 phr en noir de carbone (NC), la diffusivité thermique décroît avec la température présentant trois zones distinctes : une décroissance lente avant la Tg une diminution rapide correspondant au passage de la Tg suivi de nouveau d'une décroissance lente (Figure 32)



Figure 32. Effet de la température sur la diffusivité thermique d'un mélange NR+45 phr NC [62]

Ces résultats sont en accord avec les résultats récents présenté par Goyanes [64] en 2008. Les mesures sur sept mélanges NR/SBR (Figure 33) avec des proportions différentes confirment la tendance montrée dans les résultats précédents.



Figure 33. Mesures Goyanes[64]

Pour éclaircir le changement de pente dans la zone de transition vitreuse, Goyanes a procédé à des mesures de la capacité calorifique par DSC. Ces mesures mettent en évidence que le point d'inflexion coïncide avec une variation de la capacité calorifique pour le NR et le SBR (Figure 34 et Figure 35). Les deux résultats montrent que le changement de pente lors du passage par la transition vitreuse peut être expliqué par un changement de Cp.



Figure 34. Variation de la Diffusivité et du Cp du NR en fonction de la température [64]



Figure 35. Variation de la Diffusivité et du Cp du SBR en fonction de la température [64]

3.1.2 Effet de la température sur la conductivité thermique

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'effet de la température sur la variation de la conductivité thermique. Les mesures de Dos Santos [56] sur le PMMA et le PS montrent deux comportements différents : alors que la conductivité thermique du PMMA diminue avec la température, celle du Ps augmente légèrement dans la même gamme température (Figure 36 et Figure 37).





Figure 36. Variation de la conductivité du PMMA en fonction de la température [56]

Figure 37. Variation de la conductivité du PS en fonction de la température [56]

Des comportements similaires sont retrouvés avec les mesures effectuées par Zhang par fil chaud dans une gamme de température allant de l'ambiant à 250 °C [72]. Les conductivités thermiques du PE, du PP, du LPPE et du HPPE diminuent en fonction de la température alors que celles du PS et PC augmentent légèrement. Les résultats présentés par Zhang [72] sont en accord avec ceux de Eirmann [75], Yen [76], Lobo [77], Choy [74] et Underwood [78, 79] (Figure 38 et Figure 39).



Figure 38. Variation de la conductivité du PE, du PP, du LLPE et du HPPE en fonction de T [72]



Figure 39. Variation de la conductivité du PC et du PS en fonction de T [72]

En parallèle à leur étude de la variation de la diffusivité thermique, Hands et Horsfall [61] étudient l'effet de la température sur la conductivité thermique des six mélanges caoutchouc à différentes charges de noir de carbone (*60 phr*). Le montage utilisé est le montage présenté par le même auteur en 1975 [80]. Les résultats des mesures sont présentés sur la Figure 40.



Figure 40. Evolution conductivité thermique en fontion de la température [61]

Les mesures montrent que les conductivités thermiques des cinq caoutchoucs chargés vulcanisés diminuent avec la température alors que la conductivité de la gomme de base reste insensible à la variation de température.

Une relation similaire à celle décrivant la variation de la diffusivité thermique (équation (7)) est développée pour décrire la variation de la conductivité thermique en fonction de la température (équation(8)):

$$\lambda - \lambda_0 = b_1 T + b_2 T^2 + b_3 \upsilon T + b_4 \upsilon T^2 + b_5 \upsilon^2 T + b_6 \upsilon^2 T^2$$
(8)

Où b_i sont des coefficients déterminés à partir des mesures, λ_0 est la conductivité thermique à $T = 0^{\circ}C$ et v est le taux de charge (noir de carbone).
La relation proposée par l'auteur décrit la variation de conductivité thermique des caoutchoucs étudiés avec un écart qui atteint *10%*.

En 1994, Dashora [81] étudie l'effet de la température (entre 60 K et 300 K) sur la conductivité thermique de cinq élastomères différents afin de modéliser la variation de la conductivité en fonction de la température. L'auteur propose deux expressions pour modéliser la variation de la conductivité : pour les températures inférieures à la T_g l'auteur utilise la formulation proposée par Matthiessens [82]. Pour les élastomères non vulcanisés, la variation de λ est donnée par l'équation (9):

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{D}{T} \tag{9}$$

Pour les élastomères vulcanisés, la variation de λ est donnée par l'équation (10)

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{T^2} \tag{10}$$

Pour les températures supérieures à la Tg, l'auteur propose (équation (11))[81] :

$$\frac{1}{\lambda} = A + CT \tag{11}$$

A, B, C et D dépendent de la nature du polymère. Les constantes utilisées pour les polymères étudiés sont présentées dans le Tableau 1 :

| Polymer Name | $A (W/cm K)^{-1}$ | $D \times 10^{-4} (W/cm K^2)^{-1}$ | $C (W/cm)^{-1}$ | |
|--|-------------------|--------------------------------------|-----------------|--|
| (i) Linear Polymers | | | | |
| Poly isobutylene-co-isoprene rubber IIR | 396 | 5.60 | 1.44 | |
| cis 1,4-polyisoprene rubber NR | 270 | 5.95 | 1.80 | |
| Poly chloroprene rubber CR | 124 | 6.89 | 1.44 | |
| Poly butadine co-acrylonitril rubber NBR | 113 | 6.08 | 1.43 | |
| Poly(styrene-co-butadine) rubber SBR | 107 | 5.43 | 1.37 | |
| Natural rubber NR (of Ref. [7]) | 573 | 6.97 | 0.28 | |
| (ii) Cross-Linked Polymers | $A (W/cm K)^{-1}$ | $B \times 10^{-4} (W/cm K^3)^{-1}$ | $C (W/cm)^{-1}$ | |
| Vulkollan | 454 | 71.9 | 0.22 | |

Tableau 1. Paramètres pour le calcul des conductivités [81]

Dashora [81] compare les modélisations (équations (9), (10) et (11)) avec les mesures faites par Bhowmick [83]. La variation de la conductivité thermique est identique pour tous les élastomères étudiés : la conductivité thermique augmente jusqu'à la température de transition vitreuse et diminue au-delà (Figure 41).



sur la conductivité thermique de 5 caoutchoucs synthétiques

Les écarts entre les mesures expérimentales et les calculs à partir des différents modèles ne dépassent pas les 4 %.

Les mesures de Sandberg et Bäckström [84], qui ont porté sur deux types de caoutchoucs : un caoutchouc naturel cru SMR-5 et un caoutchouc vulcanisé (*3,7%* soufre ; *0,5%* MBTS ; *2,8%* oxyde de Zinc et *0,9%* d'acide stéarique), montrent que la conductivité thermique augmente avec la température, passe par un pic correspondant à la Tg et diminue au delà de cette température (Figure 42 et Figure 43).

Selon l'auteur, les pics de conductivité thermique coïncidant avec les T_g ne doivent pas être traduits comme de réels pics de conductivité mais plutôt liés à l'effet du temps de relaxation thermique.



Figure 42. Effet de la température sur la variation de λ pour 2 pressions caoutchouc cru SMR-5 [84]



Figure 43. Effet de la température sur la variation de λ pour 2 pressions caoutchouc vulcanisé [84]

3.1.3 Effet de la température sur la capacité calorifique

La mesure de capacité calorifique est de plus en plus accessible avec l'accroissement de l'utilisation d'appareils d'analyses calorimétriques. La capacité calorifique peut être mesurée par calorimétrie différentielle DSC (cf Chapitre 2) ou estimée à partir des mesures en régime transitoire.

Les résultats présentés par Agari [51, 52] obtenus par la méthode Flash montrent que les capacités calorifiques du PE, du PS, du PC et du PMMA augmentent avec la température avec un changement de pente correspondant au passage par la T_g (Figure 44).



Figure 44. Effet de la température sur la Cp du PS [51]

Les mesures sur le caoutchouc naturel NR menées par Sandberg et Bäckström [84] montrent que la capacité calorifique du caoutchouc (cru et vulcanisé) suit le même comportement que celui des autres polymères et augmente avec la température (Figure 45 et Figure 46).





Figure 45. Cp caoutchouc cru (2 pressions) [84]

Figure 46. Cp caoutchouc vulcanisé (2 pressions) [84]

Des résultats en accord avec ceux de Dos Santos réalisés par fil chaud (Figure 47 et Figure 48) sur du PS et du PMMA [56] :



Figure 47. Mesures sur le PS [56]

Figure 48. Mesures sur le PMMA [56]

3.2 Effet de la pression

La mise en forme des polymères se fait généralement à l'aide de pressions élevées (dépassant parfois 100 MPa). Cependant, le nombre d'études portant sur l'effet de la pression sur les paramètres thermiques est nettement inférieur à celui traitant de l'effet de la température. Ceci est dû, d'une part, aux difficultés évidentes de mise en œuvre expérimentale et, d'autre part, à la rareté d'appareils de mesures commerciaux permettant de réaliser ce type de mesure.

3.2.1 Effet de la pression sur la diffusivité thermique

Andersson [85, 86] utilise la méthode du fil chaud pour mesurer la diffusivité thermique de polymères placés dans une cellule haute pression (Figure 49).



Figure 49. Méthode fil chaud d'Andersson [85]

Les mesures de diffusivité thermique réalisées sur différents polymères en fonction de la pression (sur une plage de *0* à *4 Gpa*) montrent que la diffusivité thermique augmente avec la pression (Figure 50 et Figure 51).



Figure 50. Variation de la diffusivité thermique du PE haute densité avec la pression [85]



3.2.2 Effet de la pression sur la conductivité thermique

En utilisant le montage expérimental de la Figure 49, les mesures d'Andersson [85, 86] montrent une augmentation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour l'ensemble des polymères testés. La Figure 52 montre l'effet de la pression (de *0* à *30 GPa*) sur la conductivité thermique.



Figure 52. Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression (1) polyethylene haute densité(2) polyethylene faible densité [86]

L'auteur constate une augmentation moyenne de la conductivité $\frac{(\partial \lambda / \partial P)}{\lambda} = 10^{-5} bar^{-1}$. Cette valeur est deux fois moins importante que celle trouvée par Chen et Barker [87]. L'auteur propose la formulation d'Eiermann pour quantifier la variation de la conductivité en fonction de la pression (équation(12)):

$$\frac{\left(\partial\lambda/\partial P\right)}{\lambda} = \frac{5.25}{B} \tag{12}$$

Où *B* est le module de compressibilité.

En 1976, Andersson [35], a effectué des mesures sur 11 caoutchoucs différents pour une pression allant jusqu'à *0,2 GPa*. Les mesures sont faites par la technique du fil chaud associé à une chambre de mise sous pression (Figure 53). La mise sous pression de l'échantillon est assurée par un piston à tête conique.

Les résultats pour le caoutchouc naturel sont présentés sur la Figure 54. Les mesures montrent une augmentation linéaire de la conductivité thermique en fonction de la pression sur toute la gamme de mesure en pression croissante et en pression décroissante.



| Caoutchouc | Charge | λ(0) | (1/ λ(0)) (dλ/dP) |
|------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|
| | [% de volume] | [Wm ⁻¹ K ⁻¹] | [GPa ⁻¹] |
| Naturel | 0 | 0,15 | 1,3 |
| Butyl | 0 | 0,12 | 1,6 |
| Butyl | 13 (Noir de carbone) | 0,18 | 1,4 |
| Nitrile | 0 | 0,19 | 1,2 |
| Nitrile | 16 (Noir de carbone) | 0,29 | 1,1 |
| Nitrile | 37 (Noir de carbone) | 0,46 | 1,0 |
| Ethylène/Polypropylène | 0 | 0,18 | 1,3 |
| Ethylène/Polypropylène | 20 (Noir de carbone) | 0,40 | 1,2 |
| Ethylène/Polypropylène | 5 (ZnO) | 0,23 | 1,3 |
| Ethylène/Polypropylène | 14 (ZnO) | 0,41 | 1,1 |
| Ethylène/Polypropylène | 28 (ZnO) | 0,82 | 1,2 |

Les variations de la conductivité thermique pour les caoutchoucs testés sont présentées dans le Tableau 2 [35]:

Tableau 2. Effet de la pression sur les conductivités thermiquesdes caoutchoucs étudiés par Andersson [35]

Sandberg et Bäckström développent un outil (Figure 55), similaire à celui développé par Andersson [35], permettant la mesure de la conductivité thermique des caoutchoucs en fonction de la pression [84].

Les résultats des mesures présentés par l'auteur portant sur du caoutchouc naturel cru et sur un mélange vulcanisé sur la plage de pression 0 - 1GPa à une température de 300K (Figure 56), montrent une augmentation de λ sur la plage de pression. Les pics présents sur les mesures sont associés au passage de la transition vitreuse.



Cellule haute pression : (C,E,F) Teflon, (D) échantillon, (G) joint acier, (H) coquilles de joint, (J) fil électrique, (B) piston haut(I) piston bas, (A) cylindre métallique







Des études menées par plusieurs autres auteurs sont en accord avec les résultats présentés ci-dessus [81-83].

3.2.3 Effet de la pression sur la capacité calorifique

L'effet de la pression sur la variation de la capacité calorifique des polymères reste peu étudié à cause, d'une part, des difficultés de mise en point de dispositifs expérimentaux appropriés à la mesure de cette propriétés et, d'autre part, la rareté d'appareils DSC pour les mesures sous pression.

Les résultats de Sandberg [84] par la méthode du fil chaud (Figure 55) montrent que la chaleur massique des deux caoutchoucs cru et vulcanisé étudiés augmente avec la pression avec un accident correspondant à la transition vitreuse (Figure 57). L'augmentation de la chaleur massique après la transition vitreuse est moins rapide que celle qui avant la transition vitreuse.



Figure 57. Effet de la pression sur la chaleur massique [84]

L'auteur mentionne que l'augmentation de la chaleur massique est peut être due à l'augmentation de la densité. En effet, Les mesures par la méthode du fil chaud présentés dans les travaux d'Andersson [40, 88] montrent que la chaleur massique décroît avec l'augmentation de la pression pour quelques polymères (Polyéthylène haute densité (Figure 58). Polypropylène atactique (aPP), polypropylène isostatique (iPP), polystyrène (PS) et poly méthyle méthacrylate (PMMA) Figure 59).





Figure 58. Variation de la chaleur massique en fonction de la pression (polyéthylène haute densité)[88]

Figure 59. Variation de la chaleur massique en fonction de la pression (iPP, aPP, PS, PMMA) [40]

3.3 Effet des charges et de la formulation

Les mélanges élastomères sont souvent chargés pour améliorer leurs propriétés mécaniques ou thermiques et permettre leur mise en œuvre (vulcanisation).

Le noir de carbone constitue la charge la plus communément utilisée dans les procédés de fabrication de pièces caoutchouc et, de ce fait, a fait l'objet de plusieurs études. Une étude menée par Hands et Horsfall en 1977 [61] sur l'effet de l'addition de cinq types de noir de carbone (ISAF, SAF, FEF, MT et HAF) sur les propriétés thermiques d'un mélange élastomère, montre que l'addition de *60 phr* de noir peut causer une augmentation de la diffusivité thermique des mélanges allant jusqu'à 100% en fonction du type de noir de carbone ajouté (Figure 31).

L'effet du noir de carbone sur la diffusivité thermique n'est pas le même pour tous les noirs testés, cela est probablement dû aux différences morphologiques et dimensionnelles entre les particules de noir. Cet aspect est mis en évidence dans une étude de Wang et al. [89] qui ont mesuré la variation de la conductivité thermique d'un caoutchouc en fonction du taux de charge pour des charges de formes différentes (Figure 60). Cette étude montre que même si les charges utilisées ont des conductivités thermiques proches, leurs effets sur la variation de la conductivité thermique groches, leurs effets sur la variation de la conductivité thermique final, à même taux de charge, sont différents à cause des différences de morphologies entre les particules. Les morphologies des charges sont présentées sur la Figure 61.



Figure 60. Effet de la forme de la charge sur la conductivité thermique. [89]



Figure 61. Microscopie électronique des charges: (a) SiC, (b) wollastonite, (c) graphite, and (d) mica power.[89]

L'effet des tailles des particules de charge a fait l'objet d'un travail présenté par Zhou et al. en 2006 [90]. Le mélange étudié est un caoutchouc silicone chargé en particules de Al_2O_3 . Quatre charges de tailles moyennes de 0,5 ; 2,5 ; 5 et 50 μ m sont étudiées.

La mesure de la diffusivité thermique des échantillons est effectuée par méthode flash avec un appareil Netzsch LFA 427 [91] à la température ambiante. La capacité calorifique est déterminée par mesures DSC et la densité des échantillons est mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède.

Les résultats montrent que λ augmente avec le taux de charge et que, à un même taux de charge, la diffusivité thermique augmente avec la taille des particules (Figure 62). Cet aspect s'explique en partie par la meilleure dispersion des particules des plus grandes tailles conduisant à des chemins thermiques plus uniformes et plus stable.



Figure 62. Variation de λ du caoutchouc silicone en fonction du taux de charge effet de la taille de la charge [90]

Le soufre est l'agent de vulcanisation le plus utilisé pour la mise en œuvre des mélanges caoutchoucs. L'effet du soufre sur les propriétés thermiques du caoutchouc SBR vulcanisé est présenté par Badawy en 1996 [92]. Les mesures ont porté sur quatre mélanges S_1 , S_2 , S_3 et S_4 avec des charges respectives en soufre de 0, 1, 2, et 5 phr. Les mesures des propriétés thermiques ont été effectuées par la méthode Flash.

La Figure 63 montre que la conductivité thermique augmente avec la concentration pour atteindre un maximum autour de *2 phr* avant de diminuer pour les concentrations supérieures.



Figure 63. Effet de la concentration de soufre sur la conductivité thermique [92]

En 2008, Wang et al. [89] traitent l'effet de trois charges : le carbure de silicium (SiC), l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et le nitrure d'aluminium AlN, sur la conductivité thermique d'un caoutchouc synthétique.

La conductivité thermique des échantillons est mesurée par une méthode de fil chaud modifiée: un fil chaud est placé entre l'échantillon étudié et un matériau isolant de conductivité inférieure à 0,003 $Wm^{-1}K^{-1}$, après la stabilisation thermique de l'ensemble à une

température de 23°C, le fil est chauffé par un courant électrique constant. La conductivité thermique de l'échantillon est donnée par l'équation (13):

$$\lambda = \frac{Q \ln \Delta t}{4\pi \Delta T} \tag{13}$$

Où Q dans ce cas est la puissance par unité de temps et par unité de longueur du fil chauffant. L'erreur introduite par la dissipation dans l'isolant est négligée.



Figure 64. Variation de la conductivité thermique en fonction du taux de charge [89]

Les trois charges étudiées sont des particules irrégulières géométriquement similaires et avec des tailles moyennes $0,5 \mu m$. Les rapports des conductivités des charges par rapport à

la conductivité thermique du polymère ($\frac{\lambda_{charge}}{\lambda_{polymère}}$) sont respectivement de 143, 405 et 762

cependant leur effet sur la variation totale de la conductivité est similaire (Figure 64). Ce résultat est en accord avec ce que présentent Lee et al.[93] et Lin et al.[94]. Ces résultats montrent que l'effet des charges sur la conductivité thermique d'un polymère dépend essentiellement des connexions et du réseau que les charges créent au sein du polymère. Ces connexions dépendent à leur tour de la géométrie et de la taille de la charge.

En 1999, Goyanes et al.[63] présentent un travail original sur l'effet de l'état de dispersion du noir de carbone dans l'élastomère et de son effet sur la diffusivité thermique du mélange. Quatre mélanges sont préparés à base de SBR et à 50 phr de noir de carbone. Les mélanges diffèrent par le temps de calandrage (temps de mélangeage): 0,42 min, 1,78 min, 3,80 min et 5,23 min respectivement pour les mélange a, b, c et d. L'état de dispersion du noir de carbone dans l'élastomère dépend du temps de mélange.

Les diffusivités thermiques sont mesurées par une méthode continue basée sur le travail de Camano et al[62]:



Figure 65. Effet du temps de mélange sur la diffusivité thermique d'un mélange SBR [63]

Les résultats montrent que pour toutes les températures étudiées, la diffusivité thermique augmente avec le temps de mélangeage (Figure 65).

L'effet complexe des charges sur les propriétés thermiques des polymères a incité les auteurs à développer des approches théoriques décrivant l'effet des charges sur les propriétés thermiques [85-88].

Plusieurs approches théoriques sont développées pour remonter à la conductivité thermique d'un polymère chargé sont présentées par Markov [95].

Les premières approches développées se basent sur les conductivités thermiques respectives de la matrice polymère et de la charge ainsi que de leurs fractions respectives (équation (14)).

$$\lambda_c = \lambda_f \nu_f + \lambda_m \left(1 - \nu_f \right) \tag{14}$$

Où λ_c , λ_f et λ_m sont respectivement les conductivités thermiques du polymère chargé, celle de la charge et celle de la matrice polymère. v_f est la fraction volumique de la charge. D'autre formulations se basant sur le même principe sont aussi présentées [95]:

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{\nu_f}{\lambda_f} + \frac{1 - \nu_f}{\lambda_m}$$
(15)

$$\lambda_c = \lambda_f^{\nu_f} \lambda_m^{(1-\nu_f)}$$
(16)

Une analogie électrique a permis a Russel de formuler le modèle suivant équation (17)) [96]:

$$\lambda_{c} = \lambda_{m} \left[\frac{\nu_{f}^{2/3} + \frac{\lambda_{m}}{\lambda_{f}} \left(1 - \nu_{f}^{2/3}\right)}{\nu_{f}^{2/3} - \nu_{f} + \frac{\lambda_{m}}{\lambda_{f}} \left(1 + \nu_{f} - \nu_{f}^{2/3}\right)} \right]$$
(17)

Sur le même principe, Cheng et Vachon [97] propose la formulation suivante

$$\frac{1}{\lambda_{c}} = \frac{1-B}{\lambda_{m}} + \frac{1}{\left[CD\left(\lambda_{m} + BD\right)\right]^{1/2}} \times \ln\frac{\left(\lambda_{m} + BD\right)^{1/2} + 0.5B\left(CD\right)^{1/2}}{\left(\lambda_{m} + BD\right)^{1/2} - 0.5B\left(CD\right)^{1/2}}$$
(18)

Avec
$$B = \left(\frac{3\nu_f}{2}\right)^{1/2}$$
, $C = -4\left(\frac{2}{3\nu_f}\right)^{1/2}$ et $D = \lambda_f - \lambda_m$

Lewis et Nilson présente un modèle tenant compte de la forme et du volume des charges [98]

$$\lambda_c = \frac{1 + A B \nu_f}{1 - B \psi \lambda_f} \tag{19}$$

Où A, B et ψ sont des coefficients empiriques qui dépendent de la forme et des dimensions des charges.

En 1975, Parrot et Stukes [99] proposent une relation pour le calcul de la conductivité thermique des caoutchoucs chargés.

$$\frac{\lambda}{\lambda_c} = \frac{1 + 2\nu_f \left(\frac{\lambda_f}{\lambda_c} - 1\right) \left(2 + \frac{\lambda_f}{\lambda_c}\right)^{-1}}{1 - \nu_f \left(\frac{\lambda_f}{\lambda_c} - 1\right) \left(2 + \frac{\lambda_f}{\lambda_c}\right)^{-1}}$$
(20)

En 1964, Brailsford et Major [100] présentent un modèle qui tient compte de la conductivité moyenne du mélange charge/matrice pour contourner le problème de la discontinuité des phases rencontrée dans certains modèles

$$\frac{\lambda}{\lambda_c} = \frac{1}{4} \left[\left(3\nu_f - 1 \right) \frac{\lambda_f}{\lambda_c} + 2 - 3\nu_f + \left\{ \left[\left(3\nu_f - 1 \right) \frac{\lambda_f}{\lambda_c} + 2 - 3\nu_f \right]^2 + 8 \frac{\lambda_f}{\lambda_c} \right\}^{1/2} \right]$$
(21)

Ces deux formulations ont été utilisées par Andersson [35] pour calculer la conductivité thermique de l'éthylène/polypropylène chargé en ZnO.

La confrontation de certains des modèles théoriques précédents avec des mesures expérimentales montre que cette approche basée sur les conductivités thermiques des composants et leurs fractions est insuffisante. Le développement des techniques expérimentales ont permis d'intégrer des corrections empiriques aux modèles [101].

En 2008, Markov [95] présente un modèle complexe prenant en compte la forme des charges, leurs dimensions, leurs orientations, l'interaction entre les charges, l'interaction entre les charges et la matrice, la dispersion des charges ainsi que leurs tensions de surface. Markov compare les résultats de son modèle avec les résultats des modèles précédents pour deux charges oxyde d'aluminium et cuivre (Figure 66):



Figure 66. Prédiction de la conductivité thermique de polymères chargés.
(a) oxyde d'aluminium(b) cuivre; (1) Eq. (14), (2) Eq. (15), (3) modèle Maxwell
(4) modèle Russell (5) modèle Lewis
(6) modèle Cheng–Vachon (7) modèle de Markov (8) valeurs expérimentales.[95]

En 2007, Mu et al. étudient l'effet des charges en ZnO sur la conductivité thermique du caoutchouc silicone par une méthode stationnaire [102] en comparant les mesures avec les modèle d'Agari [103] et de Nielsen[104] et montrent un bon accord entre les mesures et le modèle d'Agari (Figure 67).



Figure 67. Comparaison modèles / expériences [102]

En 1999, Saxena et al [105] s'intéressent à l'étude et la modélisation de l'effet d'une charge de caoutchouc naturel (NR) recyclé sur un mélange SBR (styrene butadiene rubber). Les échantillons sont réalisés par ajout d'une quantité variable de NR finement broyé au mélange de base. La conductivité thermique des échantillons est mesurée par la méthode Hot Disk [106].

Conclusion

La vulcanisation est une étape majeure du procédé de la mise en œuvre des élastomères dont une présentation générale fait l'objet de la première partie de ce chapitre. Cette étape est gouvernée par les transferts de chaleur au sein de la matière, et la pièce élastomère finale obtenue est le résultat direct de l'histoire thermique du matériau. La modélisation, la maîtrise et l'optimisation de la vulcanisation passeent obligatoirement par une connaissance des propriétés thermiques précise du mélange. Une revue bibliographique des différentes méthodes utilisées pour la caractérisation thermique des polymères est présentée dans la deuxième partie du chapitre. La troisième partie est consacrée à l'effet des divers paramètres de mise en œuvre (pression, température...) sur l'évolution des propriétés thermiques des polymères.

Chapitre 2 Caractérisation de référence du mélange Thermel

Introduction

Tout au long de ce travail, l'étude porte sur un mélange à base de caoutchouc naturel, représentatif des mélanges utilisés par les partenaires industriels du projet, nommé mélange Thermel dont la composition est présentée dans le Tableau 3:

| Ingredient | Part (phr) |
|-------------------------|---------------|
| NR (Caoutchouc naturel) | 100 |
| Noir de carbone | 25 |
| Huile | 5 |
| ZnO | 4 |
| Soufre | 3 |
| Acide stéarique | 2 |
| Octamine | 2 |

Tableau 3. Composition du mélange Thermel.

Nous présentons dans ce chapitre une caractérisation cinétique et thermique de référence du mélange Thermel. La première partie de chapitre est consacrée à la présentation générale des lois de comportement et des méthodes de caractérisation de la cinétique des élastomères suivie de la caractérisation du mélange Thermel.

Lors de précédents travaux [1], des tests sur divers appareils de mesures des propriétés thermiques ont montré la difficulté d'avoir des mesures de conductivité thermique et la chaleur massique des mélanges fiables à cause de la grande dispersion des résultats. Dans le cadre de ce travail, ces valeurs sont indispensables pour valider le dimensionnement de notre dispositif expérimental et nos protocoles de mesure.

Nous présentons dans la deuxième partie de ce chapitre les moyens et méthodes qui ont été utilisés pour obtenir les valeurs de références des propriétés thermiques du mélange étudié. Les caractérisations ont été effectuées avec des techniques de mesure de laboratoire (analyse calorimétrique, conductivimètre thermique à film chaud). Les grandeurs étudiées sont respectivement : la conductivité thermique, la chaleur massique et la masse volumique. Nous avons étudié, dans la mesure du possible, l'effet de certains paramètres de mise en œuvre (température, pression et avancement de la réaction) sur les propriétés thermiques.

1 Caractérisation cinétique du mélange Thermel

Lors du moulage, et sous l'effet de la température, le caoutchouc subit une réaction de vulcanisation. Cette réaction conduit à la formation de liaisons entre les chaînes de polymère et confère au caoutchouc ses propriétés mécaniques et structurales. La caractérisation cinétique de la réaction de vulcanisation revient à la mesure du degré d'avancement de la réaction aussi appelé « taux de vulcanisation » (ou le terme métier « cuisson »).

La caractérisation cinétique d'un mélange élastomère est indispensable pour l'optimisation de la productivité et la qualité (réduire les temps de cuisson, garantir les propriétés mécaniques recherchées, éviter la dégradation de la matière en fin de cuisson...) et pour remonter aux modèles mathématiques permettant l'étude de la vulcanisation.

1.1 Loi de comportement cinétique

Il existe plusieurs lois de comportement permettant de décrire la réaction de vulcanisation d'un élastomère dont les plus connues sont la loi de Coran, Ding et Leonov [107], la loi de Kamal-Sourour [108] et la loi d'Isayev et Deng [5]. Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser la loi d'Isayev et Deng qui permet une meilleure représentation de la cinétique de vulcanisation [14, 110-112].

Cette loi est relativement simple : le taux de vulcanisation, en fonction de la température et du temps, est donné par l'équation (22) [5] :

$$\alpha = \frac{kt^n}{1+kt^n} \tag{22}$$

Où k est une constante de vitesse obéissant à une loi d'Arrhenius (équation (23)):

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$
(23)

Dans le cas d'une mesure isotherme, l'équation (22) se réduit à l'équation (24)

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = kt^n \tag{24}$$

La caractérisation cinétique de la vulcanisation revient alors à la détermination des paramètres k_0 et n.

La loi de Deng et Isayev permet une bonne prédiction de la cinétique de vulcanisation. Cependant la cinétique décrite par cette loi démarre au temps t = 0 et ne tient pas compte du temps d'induction t_i . Pour résoudre ce problème, Isayev et Deng utilisent la solution proposée par Claxton et Liska [4] qui consiste à calculer le temps d'induction par la relation suivante (équation (25)):

$$t_i = t_0 e^{\frac{E}{RT}}$$
(25)

La loi de temps d'induction proposée par Claxton et Liska (équation (25)) n'est valable que dans le cas isotherme. Pour calculer le temps d'induction anisotherme, Isayev et Deng [5] considèrent un temps réduit adimensionnel \tilde{t} (équation (26)) :

$$\tilde{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T)}$$
(26)

Le temps d'induction est atteint lorsque $\tilde{t} = 1$.

1.2 Généralités sur les méthodes de mesures

La mesure directe du taux de vulcanisation n'est pas possible, l'avancement de la réaction est donc déduit à partir de mesures thermiques [109], chimiques [110] ou mécaniques [107, 111-114].

1.2.1 Méthodes chimiques

La majorité des méthodes chimiques de caractérisation, qui consistent à quantifier les fonctions chimiques [115-117], sont assez peu efficaces pour la caractérisation de la vulcanisation à cause de la complexité chimique de la réaction et du nombre important d'espèces chimiques mises en jeu. Cependant, une méthode chimique aboutit à des résultats satisfaisants : les mesures du taux de gonflement. En effet, un élastomère non vulcanisé est soluble dans certains solvants. Cette solubilité diminue au fur et à mesure que la réaction de vulcanisation avance et que les pontages se créent, conduisant à un gonflement de l'échantillon. Pour exploiter les mesures du taux de gonflement il faut établir une relation entre le taux de gonflement et les propriétés mécaniques de l'élastomère ou un « coefficient d'interaction polymère-solvant ». En pratique, la détermination du coefficient d'interaction est assez compliquée ce qui diminue la précision de cette méthode de mesure [118].

1.2.2 Méthodes thermiques

Les méthodes thermiques de mesure de l'avancement de la réaction de vulcanisation se basent sur le caractère exothermique de cette réaction [115]. La mesure du flux de chaleur dégagé par la réaction au cours du temps se fait généralement par des appareils d'analyse calorimétriques (DSC). Les mesures consistent à soumettre l'échantillon à un chauffage isotherme et à mesurer la chaleur de réaction.

En supposant que le flux de chaleur dégagé par la réaction de vulcanisation est proportionnel à l'avancement de la réaction, nous pouvons remonter au taux de vulcanisation [109] :

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_T} \tag{27}$$

Où Q(t) est la quantité d'énergie dégagée à un instant t, et Q_T est l'énergie totale dégagée par la réaction de vulcanisation (Figure 68).



Figure 68. Pic exothermique de la réaction de vulcanisation – énergies totale et partielle [115]

La quantité d'énergie dQ/dt dégagée par la réaction de vulcanisation est, en général, mesurée par DSC en mode transitoire ou stationnaire. Dans ce cas, elle donnée par l'équation (28):

$$\frac{dQ}{dt} = Q_T \frac{d\alpha}{dt}$$
(28)

L'utilisation des méthodes thermiques présente un inconvénient majeur qui est la faible exothermie de la réaction de vulcanisation (de quelques $J.g^{-1}$ à quelques dizaines de $J.g^{-1}$ au maximum [119]) qui complique le traitement des signaux mesurés par la DSC. A ce problème s'ajoutent les éventuels problèmes de pertes de masse durant la mesure et la superposition des réactions et des transformations au signal utile. Ces mesures ne sont pas recommandées pour la caractérisation de la cinétique des mélanges caoutchouc. Cependant, la DSC reste largement utilisée pour la détermination de la capacité calorifique de ces mélanges.

1.2.3 Méthodes mécaniques

Les méthodes mécaniques sont les méthodes les plus utilisées pour étudier les cinétiques de vulcanisation des mélanges à base de caoutchouc. Ceci est dû à leur simplicité et au niveau de précision des signaux d'origines mécaniques. En effet, tout le long de la vulcanisation, le comportement d'un mélange élastomère passe d'un état plastique à un état élastique. Les mesures mécaniques permettent de suivre l'évolution des propriétés mécaniques affectées par ce changement. Le degré d'avancement de la réaction est calculé à partir de la réponse de l'échantillon à une contrainte mécanique.

Parmi les méthodes les plus utilisées pour la caractérisation des élastomères on distingue :

- Les Déformation Rémanentes à la Traction (DRT) et à la Compression (DRC) [14].
- Les mesures rhéologiques [113].

Les mesures de déformation (DRT et DRC) consistent à suivre la déformation de l'élastomère suite à l'application d'une contrainte mécanique connue (élongation, compression). L'établissement d'une loi de comportement entre la contrainte et la déformation permet de relier la propriété mécanique mesurée au degré de réticulation qui reflète le degré de vulcanisation du matériau [120]. Ces méthodes présentent une contrainte majeure: le suivi continu de la vulcanisation n'est pas possible. Les mesures sont faites sur des échantillons à différent taux de vulcanisation. Les techniques de mesure rhéologiques permettent d'éviter cet inconvénient et de suivre en continu la réaction de vulcanisation. En se basant sur ces techniques, des rhéomètres spécifiques sont développés pour les mesures sur les caoutchoucs. Les deux types de rhéomètres dédiés à la caractérisation rhéo-cinétique du caoutchouc sont le rhéomètre à rotor oscillant (Oscillating DisK Rheometer: ODR) et le rhéomètre à chambre oscillante (Moving Die Rheometer: MDR).

Le principe de l'ODR, présenté pour la première fois par Decker et al. en 1963 [111] ,consiste en un rotor oscillant dans une chambre thermiquement régulée contenant le mélange à caractériser. Depuis, ce principe n'a cessé d'évoluer et l'utilisation actuelle de l'ODR pour la caractérisation de la cinétique de vulcanisation est régi par les normes ASTM D-2084 et ISO 3417. La mesure porte sur le couple résistant développé par le mélange, placé dans une chambre cylindrique thermo régulée, en opposition à une oscillation de faible amplitude du disque oscillant (Figure 69).



Figure 69. Principe du rhéomètre à rotor oscillant [1]

La technique de type ODR, présente un inconvénient de taille : la masse importante de mélange utilisée qui engendre un gradient thermique dans l'échantillon durant la mesure, accentuée par la non régulation thermique du rotor [113].

Contrairement à l'ODR, le MDR est dépourvu de rotor oscillant (Figure 70). Les oscillations sont générées par les mouvements du plateau inférieur $(\pm 0,5^{\circ})$ ((b) Figure 70). Le plateau supérieur fixe ((a) Figure 70) permet, via un capteur ((d) Figure 70), de mesurer le couple transmis par l'échantillon. La forme conique de l'intérieur des plateaux garantie une vitesse de rotation constante sur le rayon de la pièce.

Le principe du MDR été développé par Mauro en 1985 [121] et est reconnu comme la technique de référence pour la caractérisation cinétique de la réaction de vulcanisation [114].



Figure 70. Principe du rhéomètre à chambre oscillante (rhéomètre type RPA) [1]

Sezna [122] et Arrillaga [114] ont procédé à des études comparatives entre les rhéomètres MDR et ODR. Les résultats des études montrent que le meilleur contrôle thermique du mélange tout au long de la mesure dans le cas du rhéomètre MDR permet des mesures plus précises et une cinétique de vulcanisation plus exacte.

Aujourd'hui, le rhéomètre RPA (Rubber Process Analyser) qui est un rhéomètre MDR spécialement conçu pour la caractérisation des élastomères [123] est considéré comme la référence par les industriels du caoutchouc. Le RPA a été développé par la firme Monsanto[™] et repris par les sociétés TA Instruments[™] et Alpha Technologies[™].

1.2.4 Caractérisation du mélange Thermel

Plusieurs auteurs montrent la bonne concordance entre les résultats de mesure effectuées à l'aide du rhéomètre MDR (Moving Die Rheometer) et le taux de vulcanisation calculé par la loi d'Isayev et Deng [113-115].

Lors de cette étude nous avons utilisé un rhéomètre MDR type RPA2000 de Alpha TechnologiesTM. Une quantité de 5 g du mélange cru (non vulcanisé) est placée dans la chambre du rhéomètre chauffée à la température de mesure ((c) Figure 70). Les mesures sont faites sur des isothermes et cinq niveaux de température sont étudiés (130°C, 140°C, 150°C, 160°C et 170°C).

En imposant des oscillations par son plateau inférieur, le RPA applique une contrainte dynamique sur l'échantillon et mesure son module élastique S' tout au long de la vulcanisation.

Durant la vulcanisation, les pontages se forment entre les chaînes de polymère et la viscosité de l'élastomère augmente et son comportement devient élastique.

La Figure 71 montre l'évolution du module élastique S' en fonction du temps pour les cinq températures étudiées.



Figure 71. Evolution du couple élastique pour cinq isothermes (mélange Thermel)

L'évolution du degré de vulcanisation est calculée par l'équation (29) [107]:

$$\alpha = \frac{S'(t) - S_{\min}}{S_{\max}' - S_{\min}'}$$
(29)

Où S'_{max} et S'_{min} sont respectivement les valeurs maximale et minimale du couple (présenté sur la courbe d'évolution du couple élastique à 150°C sur la Figure 71).

Nous présentons sur la Figure 72 l'évolution du taux de vulcanisation du mélange Thermel en fonction du temps pour les cinq températures d'étude.



Figure 72. Evolution du taux de vulcanisation pour cinq isothermes (mélange Thermel)

Pour remonter aux valeur de k_0 , n et E de la cinétique de réaction, nous écrivons la loi d'Isayev et Deng sous forme logarithmique. Les équations (24) et (25) permettent d'obtenir l'equation (30) :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = n\ln\left(t\right) - \frac{E}{R}\frac{1}{T} + \ln\left(k_0\right)$$
(30)

Pour chacune des températures, l'équation (30) nous permet de tracer une droite $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = f\left(\ln(t)\right)$. Nous procédons alors par régression multilinéaires pour remonter aux valeurs des paramètres k_0 , n et E.

Les mesures effectuées sur le mélange Thermel conduisent à $k_0 = 7,385 \ 10^{16} s$, n = 1,635 et (E/R) = 19982 K.

La méthode utilisée dans ce travail pour la détermination de la valeur du temps d'induction est la méthode graphique présentée par Coran [107] : le temps d'induction à une température T est donné par l'intersection entre l'axe des abscisses et la tangente au point d'inflexion (Figure 73):



Figure 73. Détermination du temps d'induction sur une isotherme Méthode graphique de Coran

La méthode graphique de Coran nous permet de déterminer les temps d'induction aux différentes températures. D'autre part, L'écriture sous forme logarithmique de l'équation (25) permet d'obtenir l'équation (31):

$$\ln t_i = \ln t_0 + \frac{1}{T} \frac{E}{R} \tag{31}$$

Nous traçons $\ln t_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et nous obtenons une droite de pente $\left(E/R\right)$ et d'ordonnée à l'origine $\ln t_0$.

2 Obtention d'éprouvettes à iso taux de vulcanisation

Les appareils de mesure et de caractérisation commerciaux ne permettent pas de faire des mesures de propriétés thermiques lors du cycle de transformation de la matière (cuisson) et ne sont pas capables de reproduire les conditions de mise en œuvre en température et en pression. Dans la littérature, les études de l'effet de la pression sur les paramètres thermiques sont faites à l'aide de montages expérimentaux spécifiques [34, 35, 124]. De ce fait, les études de l'effet de la vulcanisation sur les propriétés thermiques des élastomères demeurent rares.

Une solution à ce problème consiste à étudier les propriétés thermiques sur des échantillons réalisés avec des états de cuisson maîtrisées.

La méthode que nous présentons pour l'obtention de pièces caoutchouc à des taux de vulcanisation contrôlés est basée sur les travaux de El Labban [1, 125-131], elle consiste à appliquer, grâce à un moule instrumenté et régulé en chauffage et en refroidissement, des cycles de cuisson obtenus par des procédures d'optimisation.

2.1 Détermination numérique des cycles de cuisson

L'état de cuisson d'une pièce caoutchouc est la conséquence directe du cycle thermique qui lui est appliqué. La méthode proposée par El Labban [126], fondée sur une modélisation numérique de la cuisson associée à une procédure d'optimisation par méthode inverse, permet l'optimisation des cycles de cuisson en vue d'obtenir des pièces à taux de vulcanisation uniformes appelés « pièces iso- α ». Il s'agit de déterminer un cycle de cuisson optimal à partir d'une distribution du taux de vulcanisation souhaitée dans l'épaisseur de la pièce.

Une procédure d'estimation par inversion a été utilisée [131] pour déterminer un cycle de chauffage type (Figure 74).



Figure 74. Cycle de cuisson type pour l'obtention des iso- α

Les cycles thermiques correspondant à chaque état de vulcanisation souhaité ont été obtenus en apportant des modifications sur les coordonnées, en température et en temps, des points caractéristiques (T_i , t_i) du cycle type.

Les paramètres des cycles de cuisson pour l'obtention des divers plots avec des taux de vulcanisation homogènes respectifs de 0,25 ; 0,5 ; 0,8 et 1 sont présentés dans le Tableau 4. Les plots ainsi obtenus sont appelés plots iso- α . A ce stade, ces taux de vulcanisation sont des taux de vulcanisation cibles (ou souhaités) et sont notés α_i .

| | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $lpha_{i}$ | T ₀ | T ₁ | t ₁ | T ₂ | t ₂ | T ₃ | t ₃ | T _f | t _f |
| (cibles) | [K] | [Κ] | [s] | [K] | [s] | [K] | [s] | [K] | [s] |
| 0,25 | 291 | 385 | 1800 | 393 | 3600 | 393 | 4320 | 321 | 7320 |
| 0,50 | 291 | 391 | 2580 | 391 | 4500 | 391 | 5580 | 340 | 7200 |
| 0,80 | 291 | 389 | 1800 | 397 | 3600 | 379 | 4080 | 321 | 7500 |
| 1,00 | 291 | 404 | 2580 | 404 | 4500 | 404 | 5580 | 340 | 7200 |

Tableau 4. Cycles de chauffage calculés

en vue de l'obtention des divers taux de vulcanisation (théoriques)

2.2 Description du dispositif de moulage instrumenté

Le moule utilisé pour l'obtention des plots 1 à 4 est issu de la modification du dispositif expérimental développé par El Labban [1]. Il s'agit d'un moule à compression avec une cavité cylindrique de *100 mm* de diamètre et de *5 mm* d'épaisseur. Le modèle thermique simplifié pour ce moule est présenté dans la Figure 75.



Figure 75. modèle thermique simplifié du moulage des plots iso-α

Le moule (Figure 76) est régulé en chauffage et refroidissement [132]. La puissance de chauffage est fournie par deux résistances électriques filaires montées en double spirale et alimentées en courant continu par deux alimentations électriques de puissance de *1200W* chacune ((a)Figure 76). Le refroidissement du moule est assuré par deux circuits d'air comprimé contrôlés par deux électrovannes et alimentés par un compresseur d'air assurant une pression régulée à l'entrée du circuit ((b)Figure 76). Les circuits de chauffage et de refroidissement sont symétriques par rapport au plan principal de la pièce ((c)Figure 76). Leur répartition géométrique est optimisée afin d'assurer un flux thermique uniforme à la surface de la pièce durant le moulage. Le circuit de chauffage est contrôlé par deux régulateurs PID dont la programmation utilise une interface graphique via un ordinateur.

Un anneau en matériau composite Deltherm[®] (fibre de verre/résine epoxy) assure l'isolation thermique latérale de l'empreinte et contribue à l'obtention d'un transfert de chaleur monodimensionnel dans la pièce durant le cycle de cuisson ((d)Figure 76).

Deux thermocouples installés sur les faces supérieure et inférieure de l'empreinte en contact direct avec le caoutchouc mesurent les températures T_{sup} et T_{inf} lors du cycle de moulage.



Figure 76. Moule instrumenté pour l'obtention des pièces iso- α

La pression nécessaire au moulage est assurée par une presse à caoutchouc type REP[®] V39 dont les plateaux sont maintenus à température ambiante tout au long du moulage ((e)Figure 76).

2.3 Cycles de cuisson et niveaux de cuisson

Les cycles de chauffage déterminés numériquement sont appliqués aux parois du moule grâce au système de régulation de la température qui lui est propre. Cependant, les cycles de cuisson mesurés à la surface du matériau moulé présentent des écarts avec les cycles programmés. La Figure 77 montre une comparaison entre le cycle de température programmé (T_{prog}) et les températures enregistrées par deux thermocouples placés sur les faces supérieure (T_{sup}) et la surface inférieure (T_{inf}) de la pièce lors de la cuisson d'une pièce à un taux de cuisson cible.



et le cycle de cuisson réel de la pièce moulée

Ces différences, apparemment faibles, sont susceptibles d'affecter significativement l'état de cuisson final de l'échantillon obtenu. Pour corriger les états de cuisson obtenus numériquement avec T_{prog} comme condition aux limites thermique sur les surfaces supérieure et inférieure de la pièce, une nouvelle simulation est réalisée en utilisant les températures mesurées pendant le cycle de cuisson, T_{sup} et T_{inf} , comme conditions aux limites.

La Figure 78 montre la distribution calculée de l'avancement de la vulcanisation en fonction de l'épaisseur pour les quatre échantillons réalisés.



Figure 78. Dispersion du taux de vulcanisation dans l'épaisseur de la pièce moulée (z [mm]) pour r=0

Tableau 5 présente l'écart entre les états de cuisson réels des pièces (simulés avec T_{sup} et T_{inf}) et ceux calculés avec T_{prog} .

| $lpha_i$ (cible) | \overline{lpha}_i (calculée) | Ecart type | Incertitude |
|------------------|--------------------------------|------------|-------------|
| 0,00 | 0,000 | 0,0000 | 0,00 % |
| 0,25 | 0,232 | 0,0049 | 2,11 % |
| 0,50 | 0,529 | 0,0053 | 1,01 % |
| 0,80 | 0,807 | 0,0088 | 1,09 % |
| 1,00 | 0,991 | 0,0006 | 0,06 % |
| | | | |

Tableau 5 : Niveau de cuisson corrigé par les mesures de température

L'écart type est calculé à partir de la dispersion de l'état de vulcanisation, simulé numériquement, sur l'épaisseur de la pièce pour r = 0.

L'écart entre les états de cuisson réels et souhaités est maximum pour un taux de vulcanisation cible $\alpha_i = 0,25$ et diminue pour les états de cuissons plus avancés. Ceci s'explique par la rapidité de la cinétique de réaction à faible taux de vulcanisation. En effet, la vitesse de réaction n'est pas uniforme sur toute la durée de la vulcanisation, elle est plus rapide au début de la réaction donc pour des faibles taux de vulcanisation ((a) Figure 79).



Figure 79. Cinétique de vulcanisation

Obtenir des pièces homogènes à des faibles taux de vulcanisation est particulièrement délicat à cause de l'influence plus importante des fluctuations de températures, même faibles, sur l'état de vulcanisation obtenu.

2.4 Mesure du niveau de cuisson par calorimétrie différentielle

Nous avons procédé à une vérification du niveau de cuisson des échantillons obtenus en mesurant l'enthalpie de vulcanisation résiduelle de chaque échantillon et en la comparant à l'énergie de vulcanisation d'un échantillon cru [133].

Les mesures de l'enthalpie sur des échantillons prélevés sur des plots iso- α ont été faites sur un calorimètre différentiel DSC PerkinElmer 8500 [134]. Des échantillons sont prélevés dans l'épaisseur des pièces moulées et en particulier dans la partie centrale des plots où les effets thermiques de bords sont les plus faibles, engendrant une vulcanisation plus homogène. Les échantillons sont préparés sous forme de petits cylindres dans le but d'assurer un bon contact entre l'échantillon et le fond du creuset de DSC tout en ayant une masse suffisante pour obtenir un signal de flux de chaleur exploitable. Les creusets utilisés sont des creusets en alliage d'aluminium de 50 μ l de volume, les masses des échantillons sont respectivement de 18,26 ; 19,26 ; 16,94 et 31,26 mg pour des degrés de vulcanisation souhaités de 0 ; 0,25 ; 0,5 et 0,8. Le même cycle thermique est appliqué à tous les échantillons pour les mesures de DSC. Ce cycle comporte une seule rampe de température de 40°C à 260°C avec une vitesse de chauffage de 20K/min sous un débit d'azote de 20ml/min. Trois mesures sont effectuées par niveau de vulcanisation et les énergies massiques moyennes obtenues sont présentées sur la Figure 80.



Figure 80. Enthalpies mesurées sur les échantillons iso-α.

On remarque que l'énergie totale dégagée par la réaction de vulcanisation (mesurée sur l'échantillon cru) est faible (8,96 J/g). Les énergies résiduelles E_i sont donc difficiles à mesurer. Cette difficulté peut en partie être levée en utilisant des vitesses de chauffage élevées (20 K/min, dans notre cas) permettant d'amplifier le signal de flux. L'augmentation de la masse de l'échantillon accentuera le dégagement de chaleur. Cependant pour des échantillons crus et partiellement cuits ($\alpha = 0, 25$ et $\alpha = 0, 5$), la poursuite de la cuisson dans le creuset lors de la mesure engendre une dilatation de l'échantillon entraînant une déformation du creuset et une perte de signal utile liée à la diminution de la surface de contact entre le fond du creuset et la zone de mesure de l'appareil de DSC, ce qui limite l'utilisation de masses importantes. Cependant, la configuration des fours de la DSC PerkinElmer entourant totalement le creuset permet d'optimiser la récupération du signal thermique.

Dans le cas de l'échantillon issu de plot iso- α la cuisson est suffisamment avancée pour pouvoir utiliser une masse élevée d'échantillon.

Le degré d'avancement α de la réaction de vulcanisation pour chacun des échantillons est déterminé en rapportant l'énergie réactionnelle résiduelle (E_i) à l'énergie totale de la réaction (E_0) donnée par la vulcanisation de l'échantillon cru (équation (32)):

$$\tilde{\alpha}_{i} = \frac{E_{0} - E_{i}}{E_{0}} \quad i \in \{0, 25; 0, 5; 0, 8\}$$
(32)

Le Tableau 6 présente une comparaison entre les taux de vulcanisations cibles (α_i), les taux de vulcanisations calculés numériquement ($\overline{\alpha}_i$) et ceux obtenus par mesures calorimétriques ($\tilde{\alpha}_i$).

| | | | | | | _ |
|----------|---------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------------|--|---|
| $lpha_i$ | \overline{lpha}_i | Erreur Alpha | $	ilde{lpha}_{i}$ | Erreur Alpha | $\tilde{\alpha}_i / \overline{\alpha}_i$ | |
| | | $\overline{\alpha}_i / \alpha_i$ | | $	ilde{lpha}_i / lpha_i$ | | |
| 0,25 | 0,23 | 8,0 % | 0,32 | 21,8 % | 28,1 % | |
| 0,50 | 0,53 | 5,6 % | 0,45 | 10,0 % | 15,1 % | |
| 0,80 | 0,81 | 1,2 % | 0,79 | 01,2 % | 02,5 % | |
| 1,00 | 1,00 | 0,0 % | 1,00 | 00,0 % | 0,00 % | |
| | | | | | | - |

Tableau 6. Comparaison des taux de vulcanisation calculés et mesurés par DSC

L'écart entre les taux d'avancement calculés numériquement et ceux mesurés par DSC est maximal pour un taux de vulcanisation cible de $\alpha_i = 0,25$. Cet écart diminue progressivement pour les taux de vulcanisation supérieurs et atteint la valeur de 2,5 % pour $\alpha_i = 0,8$. En effet, les faibles taux de vulcanisation correspondent au début de la courbe caractérisée par une vitesse de réaction élevée ((a) Figure 79).

La vitesse de réaction est maximale au début de la courbe de vulcanisation (Figure 79). L'influence de la température est plus forte dans cette partie de la courbe, cette sensibilité rend le contrôle de l'état de vulcanisation, et donc l'obtention de plot iso- α , plus délicat.

La Figure 81 montre l'effet d'une variation de 1°C sur la cinétique de vulcanisation d'une pièce de caoutchouc à deux températures 170°C et 171°C. On remarque que la variation de la température de cuisson de 1°C entraîne une variation de l'avancement de la réaction en début de la réaction. Celle-ci peut atteindre une valeur de 10 % ((a) Figure 81). Cette observation permet dire que le contrôle de l'état de vulcanisation est plus difficile à obtenir lorsque la vitesse de réaction est élevée.



Figure 81. Effet de 1°C d'écart de température sur α

Ces résultats sont en concordance avec les résultats présentés par Karam [113] et Dimier [115] (Figure 82).



Figure 82. Erreur entre le taux d'avancement mesuré et le taux d'avancement calculé

3 Mesure de la conductivité thermique

Les conductivités thermiques des plots iso- α réalisés ont été mesurées à l'aide de la technique du Hot Disk (système TPS 2500 commercialisé par HotDisk AB (Figure 83)) [135].



Figure 83. Appareil Hot Disk TPS 2500

3.1 Description du principe de mesure du Hot Disk

Le principe de fonctionnement de l'appareil Hot Disk est basé sur une source de chaleur plane fonctionnant en régime transitoire permettant des mesures simultanées de la conductivité et de la diffusivité thermique. Cette technique a été présenté par Gustafsson [105, 136-139]. Depuis 2008, la technique du Hot Disk est utilisée pour la mesure normée de la conductivité des matériaux plastiques (ISO 22007-2:2008(F)) dont les propriétés thermiques sont assez proches de celles des matériaux utilisés dans ce travail.

La technique de mesure est basée sur l'utilisation d'une sonde de mesure sous forme d'un disque fin ((b) Figure 84) composée d'une double spirale de nickel protégée et isolée électriquement par deux films fins en kapton[®] (pour des mesures à basse température) ou en mica (pour des mesures à haute température).

La sonde, dont le diamètre est choisi en fonction des dimensions des pièces étudiées dans le but de respecter l'hypothèse thermique du milieu semi-infini, est placée entre deux échantillons de formes identiques ((a) Figure 84). Une puissance électrique constante et de faible valeur ($\approx 10^{-2} W$) est envoyée dans la sonde qui, par effet joule, transmet une puissance thermique symétrique dans les deux parties de l'échantillon (Figure 84).



Figure 84. Principe de la mesure Hot Disk

La mesure de la variation de la résistance électrique de la sonde pendant la durée du chauffage permet de connaître la variation de sa température moyenne (équation(33)).

$$R(t) = R_0 \left[1 + \beta \Delta \overline{T}(t) \right]$$
(33)

R est la résistance électrique de la sonde, R_0 sa résistance avant le début de la mesure et β le cœfficient de température de la sonde.

Les propriétés thermiques du matériau sont directement obtenues à partir de l'analyse de l'élévation de température de la sonde. En effet, l'évolution de la température de la sonde dépend de la puissance de chauffage appliquée et des propriétés thermiques du matériau qui l'entoure.

La puissance de chauffage appliquée à travers la sonde est assimilée à une source de chaleur de puissance interne au matériau. Le transfert de chaleur dans le matériau est régi par l'équation de la diffusion (équation(34)):

$$a\nabla^2 T + \frac{Q}{\rho C} = \frac{\partial T}{\partial t}$$
(34)

a est la diffusivité thermique, ρ la masse volumique, *C* la chaleur massique et *Q* la densité volumique de puissance.

Une solution exacte de l'équation de transfert de chaleur avec terme source est donnée par l'équation (35) [140]:

$$T(\vec{r},t) = T_0 + \int_0^t \int_{V'} \frac{Q(\vec{\xi},t)}{\rho C} \frac{1}{\left[4\pi a \left(t-t'\right)\right]^{3/2}} \exp\left(-\frac{\left(\vec{r}-\vec{\xi}\right)^2}{4a(t-t')}\right) d^3\vec{\xi} dt'$$
(35)

Où ξ est le volume de la source de chaleur.

L'élévation moyenne de température de la sonde Hot Disk comportant m spires peut être exprimée par l'équation (36) [140]:

$$\overline{\Delta T(\tau)} = \frac{1}{(m+1)\pi r_a} \frac{P_0}{2\pi^{3/2} r_a m(m+1)\lambda} \int_0^{\tau} \frac{d\sigma}{\sigma^2} \sum_{k=1}^m \frac{ar_a}{m} \times \sum_{k=1}^m l \exp \frac{-\left(\left(k^2 / m^2\right) + \left(l^2 / m^2\right)\right)}{4\sigma^2} I_0\left(\frac{kl}{2m^2\sigma^2}\right) 2\pi$$
$$= \frac{P_0}{\pi^{3/2} r_a \lambda} D(\tau)$$
(36)

Avec $D(\tau)$ définie par l'équation (37), P_0 est la puissance électrique injectée dans la sonde lors de la mesure, λ est la conductivité thermique et r_a est le rayon de la sonde.

$$D(\tau) = \frac{1}{m^2 (m+1)^2} \int_0^{\tau} \frac{d\sigma}{\sigma^2} \sum_{k=1}^m k \sum_{k=1}^m l \exp \frac{-\left(\left(k^2 + l^2\right)/m^2\right)}{4\sigma^2} I_0\left(\frac{kl}{2m^2\sigma^2}\right)$$
(37)

Le temps caractéristique est définie par $\tau = \frac{\sqrt{at}}{r_a}$ et $\sigma^2 = \frac{a(t-t')}{r_a^2}$.

La variation de la température de la source en fonction de $D(\tau)$ est représentée par une droite de pente $\frac{P_0}{\pi^{3/2}r_a\lambda}$ permettant de remonter directement à l'expression de la conductivité thermique. Cependant, la détermination de $D(\tau)$ nécessite la connaissance de la diffusivité thermique du matériau. Une boucle d'estimation intégrée au programme de traitement permet de remonter à la valeur optimale de la diffusivité thermique pour laquelle $\Delta \overline{T} = f(D(\tau))$ est une droite.

Le développement théorique présenté ci-dessus repose sur l'hypothèse d'un milieu semiinfini, cependant en réalité les échantillons ont des dimensions limitées. Il est donc nécessaire de vérifier pendant le temps de mesure t, que l'effet de bord de l'échantillon sur la distribution de la température est négligeable et que son influence sur les amplitudes de mesures est faible. Dans ce but, on introduit la notion de longueur de pénétration Δp définie comme la distance minimale, entre les bords de la sonde et la plus proche frontière de l'échantillon, nécessaire pour respecter l'hypothèse de milieu semi-infini $\Delta p \ge \sqrt{4at}$.

3.2 Protocole de mesure

Pour avoir des échantillons identiques, de part et d'autre de la sonde Hot Disk, les plots iso- α obtenus expérimentalement sont découpés en deux demi-plots afin d'obtenir deux échantillons de dimensions identiques et de même niveau de cuisson.

Le choix de la sonde de mesure est imposé par les dimensions de l'échantillon dans le but de respecter l'hypothèse d'un milieu semi-infini. Pour nos mesures, nous avons utilisé la sonde Hot Disk de rayon *3,189 mm* (référence 5465).

La sonde est placée en sandwich entre les deux échantillons (Figure 85) et une légère pression mécanique est appliquée sur l'ensemble, dans le but d'améliorer le contact mécanique entre les surfaces de la sonde et celles de l'échantillon diminuant ainsi l'effet des résistances thermiques de contact.



Figure 85. Configuration de mesure avec le système Hot Disk

Des mesures préliminaires permettent de déterminer la puissance de chauffage ainsi que la durée de la mesure qui sont choisies de manière à respecter l'hypothèse du milieu semiinfini. Dans le cas présent la puissance de chauffage est $P_0 = 0,01W$ pour une durée de mesure de 20 s. La conductivité thermique est ensuite obtenue en moyennant le résultat d'une série de 5 mesures effectuées pour chaque échantillon en respectant un intervalle de temps entre les mesures permettant le retour à l'équilibre thermique des échantillons.

Lors de la mesure de la conductivité avec le Hot Disk TPS 2500, un résultat est considéré comme « acceptable » si la mesure vérifie trois critères : la profondeur de pénétration ne doit pas dépasser l'épaisseur de l'échantillon, le temps caractéristique doit être compris entre 0,3 s et 1 s et enfin l'échauffement de l'échantillon doit être faible (inférieur à 3°C). Lors de nos mesures on remarque que, malgré le respect de ces trois critères, les résultats peuvent varier d'une zone de mesure à une autre pour un même échantillon. En effet, la mesure est assez sensible à l'état de surface de l'échantillon qui accentue l'effet de la résistance thermique et à la présence d'éventuelles bulles d'air dans l'échantillon en contact avec la sonde.

Le choix de la zone de mesure est donc essentiel pour optimiser les mesures. On remarque que, pour des mesures sur des échantillons parfaitement identiques et avec des bons états de surface, le résidu est aléatoire avec un écart type de l'ordre de 10⁻⁴ K. Ce critère, associé aux critères indiqués par le TPS 2500 (cf §2), nous ont permis de choisir des zones de mesures pour les quelles les mesures sont répétables et de bonne qualité.
3.3 Résultats

Les conductivités thermiques des plots iso- α mesurées par le Hot Disk TPS 2500 sont présentées sur la Figure 86:



Figure 86. Variation de la conductivité thermique en fonction du degré d'avancement de la réaction

Malgré les incertitudes de mesure, Les résultats obtenus montrent une augmentation significative de la conductivité thermique avec l'avancement de la réaction et ce malgré les incertitudes de mesure. La variation moyenne de la conductivité thermique est de *9,25 %* entre le mélange de caoutchouc cru et l'échantillon totalement vulcanisé.

Pour le calcul des incertitudes de mesures, nous nous sommes basés sur la dispersion numérique du taux de vulcanisation calculé dans la pièce. Les incertitudes sur α sont calculées à partir de l'incertitude annoncée par la société Hot Disk sur la mesure de la conductivité.

Dans ce qui suit, nous proposons de quantifier l'impact de cette variation sur la prédiction de l'avancement de la vulcanisation.

La Figure 87 montre l'effet de la variation de la conductivité thermique sur l'avancement de la réaction de vulcanisation dans le cas d'une pièce épaisse représentative d'une pièce industrielle (pièce cylindrique en mélange Thermel diamètre *100 mm* et épaisseur *30 mm*). Sur ces figures, on compare les taux de vulcanisation calculés dans trois configurations. Dans la première configuration, le calcul est effectué avec une conductivité thermique constante et égale à celle du matériau cru ($\lambda_{\alpha=0}$). Dans la deuxième configuration le calcul est effectué avec une conductivité thermique constante et égale à celle du matériau totalement cuit ($\lambda_{\alpha=1}$). Dans la troisième configuration le calcul est effectué avec une conductivité variable dépendant de α selon une loi linéaire déduite des résultats expérimentaux de la Figure 86 (équation (38)).

$$\begin{cases} t < t_i \quad \lambda(\alpha) = \lambda_{\alpha=0} \\ t > t_i \quad \lambda(\alpha) = \lambda_{\alpha=0} + 0,0195 \,\alpha \end{cases}$$
(38)

La Figure 87 montre que la cinétique de réaction calculée avec une conductivité thermique variable en fonction de alpha est plus proche de celle calculée avec une conductivité thermique du caoutchouc cru que de celle calculée avec une conductivité thermique du caoutchouc cuit. Ceci s'explique par le fait que la cinétique de vulcanisation présente une sensibilité importante au temps d'induction t_i (Figure 79). Or le temps d'induction dépend de l'historique thermique antérieur à l'apparition de la réaction de vulcanisation (i.e. des transferts de chaleur).

Comme la variation de la conductivité thermique en fonction de α n'intervient que pour des temps $t \ge t_i$, le temps d'induction calculé pour le matériau en considérant $\lambda_{\alpha=0}$ est très proche de celui calculé en considérant $\lambda = f(\alpha)$ et la variation de la cinétique correspondante est donc due uniquement à l'effet de la variation de λ avec α . De ce fait, et si la mesure de la conductivité thermique en fonction de α est difficile à réaliser, les calculs effectués avec la conductivité thermique d'un mélange cru sont plus représentatifs de la réalité que ceux effectués en utilisant la conductivité thermique d'un mélange cuit.



Figure 87. Effet de la variation de la conductivité thermique en fonction de α sur le taux de vulcanisation d'une pièce épaisse.

On peut constater également sur la Figure 88, que l'effet de la variation de λ avec α est plus important au début de la cinétique, là où la vitesse de la réaction est la plus importante et les transferts de chaleur non stationnaires.



Figure 88. Effet de la variation de la conductivité thermique en fonction de α sur le taux de vulcanisation au centre d'une pièce épaisse (30mm)

Ce dernier point permet d'expliquer également pourquoi, dans le cas de la cuisson d'une pièce épaisse (ici épaisseur = 30mm), le temps d'induction indiqué par le calcul effectué avec $\lambda_{\alpha=0}$ est supérieur à celui obtenu avec $\lambda(\alpha)$. En effet, lors de la cuisson d'une pièce épaisse, le gradient de température dans le matériau modifie l'historique thermique en chacun des points. L'élastomère proche de la paroi est vulcanisé plus tôt, la conductivité en est modifiée et les transferts de chaleur vers le cœur de la pièce sont donc également modifiés. Le même calcul effectué sur une pièce fine (ici 4mm) montre bien qu'au centre de la pièce l'écart de vulcanisation simulé avec $\lambda_{\alpha=0}$ et $\lambda(\alpha)$ est beaucoup plus faible (Figure 89).



Figure 89. effet de la variation de la conductivité thermique en fonction de α sur le taux de vulcanisation d'une pièce fine (4mm).

4 Mesure de la capacité calorifique

Les mesures de la capacité calorifique (C_p) effectuées lors de travaux antérieurs [1] (Figure 90), ainsi que les mesures que nous avons effectuées dans ce travail dans le cadre des tests chez les fournisseurs de DSC lors de la procédure de choix d'un appareil de mesure (Figure 91) montrent une dispersion des mesures allant jusqu'à 20 % pour un même mélange et un même protocole de mesure.



Figure 90. mesure de Cp thèse El Labban [1]



Figure 91. Mesures de C_p effectuées lors des tests de choix d'appareil DSC

Ces dispersions de mesure sont liées en grande partie aux procédures expérimentales (préparations des échantillons, protocoles de mesure...), maîtrise des régimes thermiques dans les fours DSC...

Ce constat nous a incité à procéder à des mesures de la capacité calorifique qui vont servir de référence

4.1 Généralités sur les méthodes de mesure de la C_p

Les méthodes calorimétriques permettent de mesurer directement la capacité calorifique. Ces méthodes sont basées sur la relation entre la quantité d'énergie absorbée par un échantillon à l'élévation de sa température (équation(39)):

$$Q = mC_p dT \tag{39}$$

Il existe divers types de calorimètres permettant la mesure de capacité calorifique. Le Tableau 7 présente les calorimètres les plus utilisés :

| Type du calorimètre | T° de fonctionnement | incertitude | avantages | inconvénients |
|----------------------------|-------------------------|-------------|---|--|
| DSC DSC ATG | 100 1900 К | 1,5 - 10 % | Normalisé Simple d'utilisation rapide | Méthode comparative Faible sensibilité |
| Calorimètre adiabatique | 1 1900 К | 0,05 - 2 % | Précision élevée | Temps de mesure long coûteuse |
| Drop calorimètre | 273 3000 К | 0,1 - 2 % | Précision élevée | coûteuse |
| Pulse calorimètre | 600 10000 К | 2 - 3 % | Rapide Température élevée | Matériaux électriquement conducteurs coûteuse |

Tableau 7. Méthodes calorimétriques pour la mesure de la C_p [15]

4.1.1 Le calorimètre adiabatique

La calorimétrie adiabatique demeure la méthode la plus précise pour la mesure de la capacité calorifique. Cependant, l'utilisation de cette technique reste très restreinte à cause de la rareté des appareils commerciaux, du coût élevé de la mise en place expérimentale et de l'investissement en temps et en expérience nécessaires.

Un calorimètre adiabatique type est composé de trois parties principalement : une partie cylindrique centrale entourée d'un ensemble de parois adiabatiques et d'un système de chauffage (Figure 92).

La partie cylindrique centrale consiste en un porte échantillon (ou creuset) et un capteur de température entourés d'une paroi adiabatique non radiative. L'ensemble est entouré d'une deuxième paroi adiabatique, maintenue à la même température que la partie centrale. La partie extérieure est composée d'un four et d'une enceinte sous vide d'air. Une grande

attention est portée au choix des matériaux constituant le calorimètre pour minimiser les pertes thermiques par rayonnement.



Figure 92. Calorimètre adiabatique [15]

Les mesures en calorimétrie adiabatique se basent sur la mesure de l'élévation de la température en réponse à un flux thermique connu. En pratique, l'élévation de température ne se fait pas en continu mais en alternant des étapes de chauffage et des périodes d'équilibre thermique. Cependant il existe des calorimètres adiabatiques fonctionnant en mode «scanning» (mesures sur une rampe de chauffage : balayage en température). La chaleur spécifique est donnée par l'équation(40):

$$c_p = \frac{Q}{m\Delta T} = \frac{P_{el}t}{m\Delta T}$$
(40)

Où Q est la quantité totale de chaleur calculée à partir de la mesure de la puissance électrique de chauffage P_{el} .

Les calorimètres adiabatiques sont utilisés avec la même précision sur une plage de température allant de 1K jusqu'à 1900K. Au delà, la précision décroît rapidement à cause des pertes radiatives difficiles à contrôler.

4.1.2 La calorimétrie différentielle : Les appareils DSC

Dans ce travail, deux appareils de de calorimétrie différentielle (DSC) sont utilisés pour la mesure de la capacité calorifique avec deux technologies différentes : une DSC à flux thermique (Mettler Toledo DSC 1) et une DSC à compensation de puissance (Perkin Elmer 8500)

Les DSC (du nom anglais **D**ifferential **S**canning **C**alorimeter) tirent leur nom du principe de mesure différentiel sur lequel elles sont basées : Deux systèmes indépendants, un creuset de référence et un creuset contenant l'échantillon, sont soumis au même programme thermique (en chauffage ou en refroidissement). Pendant le cycle thermique, une quantité d'énergie (Φ_{FS}) est échangée entre le four et l'échantillon ainsi qu'entre le four et la référence (Φ_{FR}). Une DSC mesure la différence entre les quantités d'énergie échangées

 $\Delta \Phi = \Phi_{FS} - \Phi_{FR}$ et la température de l'échantillon. Les DSC peuvent être utilisées en mode isotherme, en mode dynamique ou en modulation de signal.

On distingue principalement deux technologies de DSC : Les DSC à flux thermiques et les DSC à compensation de chaleur qui se caractérisent par deux modes de fonctionnement complètement différents.

4.1.2.1 DSC à Flux thermique

C'est la technologie la plus répandue et demeure à la base de la plupart des DSC commerciales (TA Q2000, Q200, Q20, Mettler Toledo, Netszh). Un exemple type de cette technologie est présenté sur la Figure 93.



Figure 93. Exemple de DSC à flux thermique [141] (1) disque (2) four (3) couvercle (4) thermocouple différentiel (5) régulation la température du four (S) échantillon (R) référence

Les deux creusets, référence et échantillon, sont placés dans le même four qui impose un même programme de température. Le creuset de référence est, en général, un creuset contenant de l'air. Lorsque une réaction se produit dans l'échantillon, une quantité d'énergie est dégagée (transformations exothermiques) ou absorbée (transformations endothermiques).

La différence de température est mesurée entre le creuset échantillon et le creuset de référence. La technique de mesure de la température sous les creusets varie d'un appareil DSC à un autre, elle va du thermocouple simple (Netzsch) à la thermo-pile de 120 thermocouples (Mettler Toledo).

Connaissant les propriétés thermiques du four, des capteurs et des creusets, les échanges de chaleurs peuvent être calculés et les quantités d'énergie échangées peuvent être quantifiées. En effet, la calibration de l'appareil DSC dans les conditions de la mesure en utilisant des matériaux de référence (indium, zinc, étain...) permet de relier le flux thermique échangé entre le four et l'échantillon à l'écart de température entre les creusets référence et échantillon:

$$\Phi_s = -K\Delta T \tag{41}$$

 Φ_s est le flux échangé entre le four est le creuset échantillon, ΔT est la différence de température entre les creusets référence et échantillon et K est un coefficient de calibration.

La DSC à flux de chaleur que nous utilisons pour ce travail est une DSC 1 MettlerToledo équipée d'un capteur original composé de deux thermo-piles de 56 thermocouples chacune (Figure 94 et Figure 95).



4.1.2.2 DSC à compensation de puissance

Ces DSC sont produites par la société PerkinElmer et trouvent leurs origines dans les travaux de Watson [142]. Dans ce type de DSC, les deux creusets (référence et échantillon) sont placés dans deux fours différents, de dimensions beaucoup plus petites que celles des fours des DSC à Flux thermique (Figure 96).



Figure 96. Principe de la DSC à compensation

Les deux fours ont des dimensions et des propriétés thermiques très proches. Le même programme de température est appliqué aux deux fours, la température de l'échantillon est maintenue égale à la température de la référence en injectant une puissance de chauffage, dans le cas de transformations endothermiques, ou en absorbant l'énergie dégagée (par le système de refroidissement), lors des transformations exothermiques. Les flux thermiques échangés sont alors directement mesurés.

4.2 Méthodes de mesure

Dans ce travail, deux méthodes de mesure de la capacité calorifique sont utilisées pour étudier le mélange de caoutchouc choisi : la méthode avec correction à l'aide d'un saphir et une méthode à modulation de signal, la méthode TOPEM (cf §4.2.2). Pour la méthode saphir, les mesures sont réalisées par les deux DSC : La DSC 1 (Mettler Toledo) et la DSC 8500 (PerkinElmer).

4.2.1 Mesure par la méthode du saphir

La méthode saphir est la méthode la plus utilisée pour la mesure de la capacité calorifique par DSC, elle s'adapte aux DSC à flux thermique comme aux DSC à compensation de chaleur. Elle consiste à corriger le transfert de chaleur dans l'échantillon étudié avec le transfert de chaleur dans un matériau de référence. Le calcul de la capacité calorifique se fait à partir de trois mesures : une mesure avec un creuset vide, une mesure avec un matériau de référence (saphir) et une mesure avec l'échantillon.

Le même programme de température est appliqué lors des trois mesures, il s'agit d'une ∂T

rampe de chauffage avec une vitesse
$$\beta_T = \frac{\partial T}{\partial t}$$

Les flux thermiques échangés lors des mesures sur l'échantillon et sur le saphir sont respectivement donnés par les équations (42) et (43):

$$HF_{R} = Cp_{R}m_{R}\beta_{T}$$
(42)

 Cp_R et m_R sont respectivement la capacité calorifique et la masse du matériau de référence (saphir).

$$HF_{s} = Cp_{s}m_{s}\beta_{T} \tag{43}$$

 Cp_s et m_s sont respectivement, la capacité calorifique et la masse de l'échantillon.

D'après les équations (42) et (43), la capacité calorifique de l'échantillon est donnée par (équation (44)):

$$Cp_{S} = \frac{HF_{S}m_{R}}{m_{S}HF_{R}}Cp_{R}$$
(44)

Les mesures sont effectuées sur des échantillons prélevés dans les plots iso- α . La précision sur la mesure du C_p dépend en grande partie de la précision sur la mesure de la masse de l'échantillon. Cette masse doit être de préférence équivalente à la masse du matériau de référence utilisé.

La différence entre la masse du creuset échantillon, du creuset du saphir et du creuset de référence (creuset vide) est un paramètre affectant la précision des mesures. Les creusets utilisés ainsi que leurs couvercles pour chaque série de mesures, sont choisis pour avoir les

masses les plus proches possible. La balance utilisée est une balance de laboratoire Mettler Toledo de la gamme XS avec une précision de mesure de 0,01 mg.

Nous avons utilisé des masses d'échantillons proches de la masse de la référence, elles sont comprises entre 20 mg et 30 mg.

La découpe des échantillons est soignée, utilisant un emporte pièce, pour avoir des échantillons de forme cylindrique recouvrant le fond du creuset et assurant un bon contact thermique entre l'échantillon et le creuset.

Les cycles de températures appliqués pour la mesure de la C_p consistent en des rampes de température précédées et suivies de deux paliers isothermes (Figure 97).



Figure 97. Cycle type pour la mesure de C_p

Les creusets utilisés sont les creusets standards en alliage d'aluminium de 40 μ l dans le cas des mesures utilisant la DSC 8500 PerkinElmer et les creusets 40 μ l à picot pour les mesures avec la DSC 1 Mettler. Les creusets à picots permettent de bien positionner le creuset au centre de la thermo-pile grâce à deux perçages sur le capteur.

Le traitement des mesures est effectué automatiquement par les logiciels d'exploitation des deux appareils.

La Figure 98 montre les résultats de mesure de Cp par la méthode du saphir utilisant la DSC 1 de Mettler sur les échantillons à différents taux de vulcanisation.



Figure 98. Cp en fonction de la température

Les résultats montrent que, pour les cinq niveaux de cuisson étudiés, la capacité calorifique du mélange Thermel augmente avec la température.

D'autre part et pour une température donnée, la capacité calorifique diminue avec l'avancement de la réaction de vulcanisation. Toutefois, on s'attendait à avoir des capacités calorifiques identiques pour les cinq mélanges pour les hautes températures suite à l'avancement de la cuisson dans les creusets tout au long de la mesure. Seul un rapprochement des valeurs est constaté pour les échantillons $\alpha = 0.5$; $\alpha = 0.8$ et $\alpha = 1$.

Ceci peut être dû au fait que la cuisson dans les creusets est différente de la cuisson dans le moule, à cause de l'absence de la pression, et conduit à des échantillons avec une porosité importante. Celle-ci modifie les transferts de chaleur dans l'échantillon et le flux mesuré par la thermopile n'est plus représentatif des transformations ayant lieu.

4.2.2 Mesures par une méthode périodique : la méthode TOPEM

Dans la calorimétrie différentielle classique, l'échantillon est soumis à un programme de température linéaire (palier isotherme ou rampe de température). Dans ces conditions, la capacité calorifique ne peut pas être mesurée pendant les réactions chimiques.

Dans les techniques de calorimétrie périodiques, un signal de température périodique est superposé au programme linéaire. Le signal de température périodique peut être de forme sinusoïdale, carrée...

Le flux thermique est décomposé en deux flux thermiques distincts : un flux thermique dit 'reversing' et un flux dit 'non reversing'. Cette séparation est utile pour effectuer des mesures en présence de deux réactions en concurrence, chose qui n'est pas possible avec des mesures de DSC traditionnelles.

Le flux de chaleur 'reversing' correspond à la chaleur sensible liée aux phénomènes thermodynamiques réversibles (liés aux états métastables de la matière : transition vitreuse, fusion des polymères...), alors que le flux de chaleur 'non reversing' correspond à la chaleur latente intervenant lors de phénomènes de déséquilibres thermodynamiques (réactions chimiques...).

La variation de l'enthalpie due à la variation de la capacité calorifique est donnée par :

$$\Delta H = m C_p \,\Delta T \tag{45}$$

Le flux de chaleur total peut alors être divisé en un flux sensible et un flux latent (équation(46))

$$\Phi = \underbrace{m C_p \beta_T}_{\Phi_s} + \underbrace{\Phi_r + \Phi_t}_{\Phi_t}$$
(46)

Avec : $\beta_T = \frac{dT}{dt}$, Φ_r est le flux de chaleur dû aux réactions chimiques, Φ_t est le flux de chaleur des transformations physiques, Φ_s est le flux sensible et Φ_t est le flux latent. En DSC traditionnelle, le programme de température est linéaire (isotherme ou rampe de température) donné par :

$$T = T_0 + \beta_T t \tag{47}$$

Pour la DSC modulée, un signal de température périodique est ajouté au programme de température linéaire de base. Une fonction de temps est alors ajoutée à l'équation (47) :

$$T = T_0 + \beta_T t + f(t) \tag{48}$$

f(t) peut être une fonction sinusoïdale, périodique carrée...

La méthode TOPEM est une méthode périodique développée par Mettler Toledo. La fonction périodique superposée au programme linéaire de température est une fonction de période aléatoire et d'amplitude choisie par le manipulateur (Figure 99).



Figure 99. Exemple de fonction aléatoire TOPEM

La réponse thermique de l'échantillon est donc une réponse aléatoire avec un retard de phase et une amplitude inférieure à celle de l'excitation thermique (Figure 100).



Figure 100. Principe de la mesure TOPEM programme de température et réponse thermique de l'échantillon [143]

Si les amplitudes des modulations de températures sont suffisamment faibles, on peut supposer que les propriétés thermiques de l'échantillon ne sont pas affectées par la variation de la température est que l'échantillon est en équilibre thermique pendant cette fenêtre de temps. L'échantillon est donc considéré comme un système linéaire durant le temps d'une impulsion de température (Figure 101).

$$u(t) \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Système linéaire} \\ g(t) \end{array} \longrightarrow y(t)$$

Figure 101. Système linéaire

Dans ce cas u(t) = T(t) et $y(t) = HF_s(t)$ ou HF_s est le flux thermique en fonction du temps mesuré lors de la mesure DSC, g(t) est la réponse impulsionnelle du système.

Le flux thermique échangé étant le résultat du programme de température, il est également aléatoire (Figure 102)



Figure 102. Flux de chaleur mesuré [143]

Dans ce cas le flux total est donné par l'équation(49):

$$\Phi_{total}(t,T) = \Phi_{reversing}(t,T) + \Phi_{no-reversing}(t,T)$$

= $mC_{p0}(t,T)\beta + \Phi_{no-reversing}(t,T)$ (49)

Le flux mesuré peut être décrit par la relation (équation(50)):

$$y(t) = g(t).u(t)$$
(50)

La fonction g(t) est calculée par des transformations dans l'espace fréquentiel suivies de transformation inverse pour revenir dans l'espace temporel. La capacité calorifique est ensuite donnée par l'équation (51) :

$$C_{p0} = \frac{1}{m} \int_0^\infty g(t) dt \tag{51}$$

La Figure 103 présente les résultats de mesure de Cp par la méthode TOPEM pour les 5 échantillons préparés.



Figure 103. Cp mesuré par la méthode TOPEM

Les mesures TOPEM sont en accord général avec les mesures saphir: les Cp augmentent avec la température pour chacun des échantillons, et diminue avec l'avancement de la cuisson pour une température donnée.

Pour les échantillons $\alpha = 0,25$; $\alpha = 0,5$; $\alpha = 0,8$ et $\alpha = 1$, les valeurs des Cp convergent vers une valeur commune pour les hautes températures. Une convergence mise en évidence par les courbes de tendance (Figure 104)



Figure 104. Cp TOPEM, courbes de tendance

La Figure 105 présente la variation de la capacité calorifique en fonction du taux de vulcanisation pour cinq températures. Pour mettre en évidence l'effet de l'avancement de la réaction, les températures présentées sont inférieures à la température de vulcanisation du mélange (température au delà de laquelle les taux de vulcanisation de tous les échantillons tendent vers 1)



Figure 105. Variation de la capacité calorifique en fonction de la température et du taux de vulcanisation

4.2.3 Comparaison des mesures

Le but des mesures en laboratoire de la capacité calorifique est de trouver une valeur de référence permettant de valider les résultats obtenus avec notre dispositif expérimental et de résoudre le problème de dispersion de mesures rencontré jusqu'à maintenant.

La Figure 106 présente une comparaison entre deux mesures de C_p, une par la méthode du saphir faite avec la DSC Perkin 8500 à et une par la méthode TOPEM.

L'écart maximal entre les deux mesures ne dépasse pas 5%. Cet écart est inférieur à 2% pour les températures supérieures à 120°C.



Figure 106. Comparaison entre le C_p TOPEM et le C_p saphir

5 Mesure de masse volumique:

Les mesures sont réalisées par un appareil pvT 100 SWO sur une plage de température allant de 50 °C à 220 °C. Cinq niveaux de pression sont étudiés: 200, 400, 600, 800 et 1000 bars.

Le principe des mesures pvT consiste à appliquer à l'aide d'un piston une pression sur un échantillon placé dans une cavité cylindrique étanche. En faisant varier la température de l'échantillon et la pression appliquée tout en mesurant le volume occupé par l'échantillon, on peut tracer le diagramme pvT de la matière étudiée.

La Figure 107 montre la variation de la masse volumique du mélange Thermel en fonction de la température pour 5 niveaux de pression. Le protocole de mesure comprend deux mesures à *200 bars,* le premier passage a servi à vulcaniser le caoutchouc. Les autres mesures ont donc portées sur du caoutchouc complètement vulcanisé.

Les résultats indiquent une diminution de la masse volumique en fonction de la température à pression constante et une augmentation à température constante sous l'effet de la pression.



Figure 107. Variation de la masse volumique du mélange Thermel (vulcanisé) avec la température et la pression

Deux grandeurs supplémentaires peuvent êtres définies : Le coefficient de dilatation volumique du matériau défini par l'équation (52):

$$\alpha_{d} = \frac{1}{V_{0}} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p}$$
(52)

Et le coefficient de compressibilité défini par l'équation (53) :

$$\chi = \frac{-1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$
(53)

Les Figure 108 et Figure 109 montrent respectivement la variation du coefficient dilatation en fonction de la pression et la variation du coefficient d'expansion en fonction de la température.



(caoutchouc vulcanisé)

La relation entre la capacité calorifique à pression constante (C_p) et la capacité calorifique à volume constant (C_v) est donnée par l'équation (54):

$$C_{p} - C_{v} = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p}^{2}}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T}}$$
(54)

En prenant en compte les équations (52) et (53), l'équation (54) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$C_p = C_v + TV \frac{\alpha_d^2}{\chi}$$
(55)

D'après les mesures des coefficients de dilatation et celui de compressibilité (Figure 108 et Figure 109), 6 $10^{-4} < \alpha_d < 9$ 10^{-4} K^{-1} et $0, 6 10^{-4} < \chi < 11 10^{-4} bar^{-1}$. En tenant compte du volume de l'empreinte du moule et des températures de fonctionnement envisagées, $TV \frac{\alpha_d^2}{\chi} \approx 10^{-4}$. La capacité calorifique à pression constante est alors, pour le matériau étudié et dans les conditions de mesure envisagées, de valeur équivalente à la capacité calorifique à volume constant. Dans le reste de ce travail on choisit d'utiliser le terme chaleur massique

Conclusion

C .

Ce chapitre est dédié à la caractérisation cinétique et thermique de référence du mélange Thermel sujet d'étude dans ce travail. La caractérisation cinétique est basée sur des mesures rhéologiques à plusieurs niveaux de températures effectuées avec un rhéomètre type RPA. Ces mesures ont permi l'identification des paramètres cinétiques de la loi d'Isayev et Deng que nous avons adoptée pour décrire l'avancement de la réaction de vulcanisation.

Les mesures de la conductivité thermique en fonction de l'avancement de la réaction, effectuées par un système hot disk TPS2500, ainsi que les mesures de la chaleur massique en fonction de la température et l'avancement de la réaction, sont présentées dans la deuxième partie de ce chapitre. Les mesures de la chaleur massique sont effectuées avec deux calorimètres différentiels ayant des technologies différentes, une DSC à flux de chaleur et une DSC à compensation de puissance, et avec deux techniques distinctes : les mesures avec Saphir et les mesures en modulation du signal.

Ces mesures sont effectuées sur des échantillons à des taux de vulcanisation contrôlés et uniformes dont le mode d'obtention est décrit et discuté. Ces mesures mettent en évidence une évolution notable des propriétés thermiques du mélange en fonction du taux de vulcanisation suceptible d'affecter les résultats des prédictions numériques de l'état de cuisson d'une pièce en élastomère. L'effet du taux de vulcanisation sur les paramètres thermiques n'a pas été étudié expérimentalement jusque là. Cette deuxième partie se termine par la présentation des mesures pvT du mélange.

Chapitre 3 Conception du dispositif expérimental

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de détailler la conception et la réalisation du dispositif expérimental permettant, d'une part, la caractérisation des mélanges caoutchoucs dans les conditions de mise en œuvre industrielles et, d'autre part, l'étude des effets de la température, de la pression et de l'avancement de la réaction sur les propriétés mesurées.

Les méthodes de caractérisation en laboratoire, bien que multiples et élaborées, ne permettent pas de reproduire les conditions de mise en œuvre réelles.

Nous avons réalisé un dispositif de mesure des propriétés thermiques lors d'un moulage avec une presse industrielle afin de résoudre ce problème.

Dans ce chapitre, nous présentons le principe de la mesure (Figure 110) et nous détaillons le dimensionnement et la conception du dispositif expérimental ainsi que les étapes de sa réalisation.



Figure 110. Schéma général du dispositif expérimental

Pour simplifier la lecture du chapitre, nous adoptons la nomenclature de la Figure 111 pour repérer chacun des éléments du dispositif expérimental. Le lecteur pourra se référer à cette figure pour resituer chacune des descriptions faites dans les paragraphes suivants.

La partie principale du dispositif expérimental est constituée d'un outillage appelé moule CARACTHER (CARAtérisation THErmique).



Figure 111. Schéma de principe du moule CHARACTHER

Nomenclature :

- Plaque froide : plaque de fermeture du circuit de refroidissement.
- Plaque d'injection : plaque contenant le circuit d'injection.
- Bloc : partie centrale active du moule.
- Plaques intermédiaires : plaque de maintien des résistances.
- Plaques empreintes : plaque de fermeture du bloc, elle maintient l'ensemble des éléments du bloc et forment l'empreinte du moule.
- Résistance de maintien : résistance chauffante pour la cuisson et pour le maintien en température des blocs centraux.
- Résistance d'impulsion : résistance chauffante pour générer les impulsions thermiques pour les régimes transitoires.
- Résistance de garde : résistance annulaire de garde thermique.
- Système de chauffage : l'ensemble des résistances chauffantes.
- Capteur : plaque instrumentée avec capteur de flux et thermocouples.

1 Conception et dimensionnement du moule de caractérisation

1.1 Principe de la mesure

Le cycle de cuisson industriel traditionnel de pièces en élastomères est, en général, un cycle de cuisson isotherme avec une température de cuisson uniforme imposée par les plateaux de la presse. Tout au long de ce chapitre nous désignerons par le terme métier « cuisson » le procédé permettant d'obtenir une pièce moulée vulcanisée ou partiellement vulcanisée à partir d'un mélange injecté dans l'empreinte d'un moule. La cuisson comprend essentiellement deux étapes : l'induction et la vulcanisation.

Lors de la cuisson, la température du mélange caoutchouc augmente, la pression dans l'empreinte s'élève et la réaction de vulcanisation progresse.

Les effets de la température, de la pression et de l'avancement de la réaction sur les propriétés thermiques sont donc conjugués.

Le principe de mesure proposé permet de dissocier les effets de la pression, de la température et de l'avancement de la réaction sur la variation des propriétés thermiques. La conception du moule CARACTHER permet de faire varier indépendamment la température et la pression et de mesurer leurs effets sur les propriétés du mélange

caoutchouc, ceci n'est pas le cas des moules industriels. En effet l'augmentation de la température du mélange caoutchouc provoque une dilatation thermique du mélange qui entraîne un accroissement de pression non contrôlé lors des réactions de moulage. Le moule CARACTHER comporte une empreinte flottante reliée à un vérin asservi en régulation de pression. Les mesures sur plusieurs isothermes permettent d'étudier l'effet de la température sur les paramètres. Les mesures peuvent se faire en régime stationnaire ou en régime transitoire.

1.1.1 Mesures en régime stationnaire

Les mesures en régime stationnaire permettent de mesurer la conductivité thermique. Le principe consiste à imposer un écart de températures entre les deux faces de l'échantillon tout au long du cycle de moulage, de mesurer les températures sur les deux faces et le flux thermique traversant l'échantillon. Si l'épaisseur de l'échantillon est connue, la conductivité thermique est calculée à partir de la loi de Fourier (Equation (56)):

$$Q = \lambda A \frac{\Delta T}{e}$$
(56)

La répétition de cette opération sur plusieurs paliers isothermes permet de mesurer la variation de la conductivité thermique en fonction de la température (Figure 112).



Figure 112. Principe de mesure en régime stationnaire T_{av} et T_{ar} représentent les températures sur les faces avant et arrière de échantillon

Toutefois, la cuisson avec deux températures différentes sur les deux faces provoque un gradient de l'état de vulcanisation dans la pièce. De ce fait, l'écart de température entre les deux faces doit être minimisé tout en permettant la mesure du flux de chaleur.

1.1.2 Mesures en régimes transitoires

Suivant les configurations, les mesures en régime transitoire permettent d'identifier soit la diffusivité thermique soit la conductivité thermique (λ) et de la chaleur volumique (ρC_p) simultanément. Les mesures transitoires sont effectuées à partir d'impulsions de températures sur les paliers isothermes (Figure 113).



Figure 113. Principe de mesure en régime transitoire

Les impulsions répétées sur un palier isotherme doivent permettre l'étude de l'effet de l'avancement de la réaction sur la variation des paramètres alors que les impulsions sur différentes isothermes permettent d'étudier l'effet de la température sur la variation des propriétés thermiques.

L'estimation des propriétés peut se faire à partir des mesures de températures et de flux sur la face avant (face chauffée) ou sur la face arrière (face opposée à l'impulsion de chauffage).

Les propriétés sont estimées par identification en utilisant une procédure d'inversion des mesures couplée à un modèle thermique approprié. La face avant et la face arrière sont définies par rapport au sens de passage du flux thermique (Figure 114).



Figure 114. Configuration de mesure

Les impulsions thermiques doivent être de faibles amplitudes pour minimiser la perturbation du cycle de cuisson.

1.1.3 Modèle thermique et choix de la pièce

Le modèle thermique utilisé pour l'identification des propriétés thermiques est un critère de choix à prendre en compte dans la phase de conception.

Les mesures en régime stationnaire nécessitent un transfert de chaleur unidirectionnel dans l'épaisseur de la pièce afin d'utiliser la loi de Fourier pour calculer la conductivité thermique. Dans le cas de mesures transitoires, le transfert 1D de chaleur n'est pas obligatoire mais simplifie considérablement les calculs et l'estimation des paramètres par méthode inverse. Un transfert de chaleur 1D impose une géométrie de pièce avec des dimensions transverses importantes comparées à l'épaisseur. D'autre part, si les mesures de température en transitoire se font en face arrière (face opposée aux impulsions thermiques), il est nécessaire d'avoir une pièce de faible épaisseur à cause de la faible conductivité thermique des mélanges étudiés (une conductivité thermique moyenne de $0,2 Wm^{-1}K^{-1}$). La forme et les dimensions de la pièce choisie doivent donc répondre à deux critères :

- Des dimensions transverses très importantes par rapport à l'épaisseur de la pièce pour garantir un transfert 1D de la chaleur.
- Une faible épaisseur pour compenser la faible conductivité thermique du caoutchouc pour des mesures transitoires en face arrière.

La pièce d'étude choisie est un disque de 80 mm de diamètre pour 2 mm d'épaisseur.

2 Conception du dispositif expérimental

Dans le but de reproduire les conditions de moulage, le dispositif expérimental conçu est un moule d'injection instrumenté destiné à une utilisation sous une presse industrielle. Nous disposons d'une presse dédiée au moulage du caoutchouc de type REP V39.

Dans ce qui suit, nous présentons en détail les étapes de conception du dispositif expérimental.

2.1 Contrôle de la pression

Le contrôle et la régulation de la pression lors du moulage sont des enjeux majeurs lors de la conception du dispositif expérimental. La solution à cette problématique est détaillée dans cette partie.

2.1.1 Problématique et solution

Dans un moule à injection, et tout au long du cycle de moulage d'une pièce caoutchouc, la pression dans l'empreinte varie en fonction de la pression d'injection et de la dilatation thermique du matériau. Pour étudier l'effet de la pression sur la variation des propriétés thermiques de l'élastomère, il est nécessaire de pouvoir contrôler les niveaux de pression tout au long de la cuisson.

Dans un moule d'injection traditionnel, l'empreinte a une géométrie fixe et un volume constant. Dans ce cas la pression ne peut être que subie et il n'est pas possible d'imposer ou de maintenir un niveau de pression stable.

Le contrôle de la pression est une contrainte forte dans la conception du dispositif expérimental et les solutions techniques adoptées pour résoudre ce problème conditionne la suite de la conception et du dimensionnement du dispositif.

Le moule conçu, nommé CARACTHER, est un moule à trois parties dont deux parties fixes solidaires des plateaux de la presse et une partie mobile coulissante permettant d'avoir une empreinte à volume variable (Figure 115).



Figure 115. Contrôle de la pression

La plaque inférieure fixe est solidaire du plateau inférieur de la presse et la plaque supérieure est solidaire du plateau supérieur.

Le bloc central de forme cylindrique, coulisse dans un alésage effectué dans la plaque inférieure fixe (Figure 116).

Lorsque le moule est fermé, l'empreinte ainsi formée est un disque de *80 mm* de diamètre et d'une épaisseur variable de *0* à *10 mm*.



Figure 116. Principe du moule CARACTHER

Le moule est fixé sur la presse à injecter, qui ne permet pas de contrôler et d'asservir la pression dans l'empreinte au cours de la cuisson. L'asservissement hydraulique de la presse se limite à imposer une pression de fermeture fixe sur le moule tout au long du cycle de moulage. La régulation de la pression doit donc se faire par un système indépendant de la presse. La partie centrale mobile est alors actionnée par un vérin hydraulique commandé par un groupe hydraulique autonome.

2.1.2 Vérin hydraulique

Pour asservir la pression et reproduire des conditions de mesure identiques à celles rencontrées lors de la cuisson des élastomères, le vérin hydraulique doit satisfaire un certain nombre d'exigences :

- Il doit pouvoir imposer des pressions allant jusqu'à 100 MPa dans l'empreinte, ce qui couvre une large plage de pressions rencontrées lors de la mise en œuvre des élastomères. Partant d'une pression hydraulique de service de 25 MPa, l'alésage du vérin est imposé par la surface de la partie coulissante du moule permettant d'imposer la pression sur l'échantillon. Pour une pression hydraulique de service de 25 MPa et une surface de 63,6 cm² pour la partie coulissante, un alésage du vérin de 254,47 cm² de surface permet d'atteindre une pression maximale de 100 MPa dans l'empreinte.
- Le deuxième critère de choix du vérin est imposé par la presse utilisée. En effet l'ouverture maximale des plateaux de la presse REP V39 est de *540 mm* ce qui limite l'encombrement du vérin.
- Les variations d'épaisseur qui résultent de la dilatation de la pièce sont faibles (quelques pourcents d'une épaisseur totale de *2 mm*). La course du piston sera donc petite. Le choix s'est porté sur une course maximale de *10 mm*.
- Le vérin doit être doté d'un système pour mesurer précisément les déplacements de la tête du vérin, et connaître l'épaisseur de la pièce.

La réalisation d'un vérin répondant à ce cahier des charges a fait l'objet d'une étude de faisabilité réalisée par le bureau d'étude de la société Quiri [144]. La hauteur totale du vérin est de *275 mm*. Un capteur de déplacement incorporé au vérin et fixé sur la tige de ce dernier permet de mesurer les déplacements et la position de la tête du piston (Figure 117).



Figure 117. Plan du vérin hydraulique du moule CARACTHER

Les dimensions du vérin, même réduites au maximum, imposent l'essentiel du dimensionnement mécanique du moule. En effet, la Figure 118 montre qu'en tenant compte de l'ouverture maximale des plateaux de la presse et de l'encombrement nécessaire pour la réalisation des canaux d'alimentation et d'un espace de travail (nécessaire pour le démoulage des pièces) ((c) Figure 118), l'espace total disponible pour la réalisation des plaques supérieure ((a) Figure 118) et inférieure ((b) Figure 118) du moule est de 227 mm. La hauteur disponible pour la réalisation des deux parties instrumentées du moule est de 10 cm à 12 cm environ ce qui limite l'espace disponible pour l'installation des systèmes de régulation thermique (diverses résistances et circuits de refroidissement) et l'instrumentation (capteurs de flux thermique et thermocouples).



Figure 118. Plan d'encombrement du moule

2.1.3 Groupe hydraulique

La presse mise à disposition par le partenaire industriel du projet ne permet pas d'actionner un vérin auxiliaire. Un groupe hydraulique propre au vérin est alors nécessaire. Il doit répondre aux critères de fonctionnement suivants :

- assurer une pression hydraulique maximale de 25 MPa.
- Etre adapté à un asservissement en pression et en position.
- Permettre des faibles déplacements avec un déplacement maximal de 10 mm.

Le groupe hydraulique est composé d'une pompe hydraulique à engrenage d'un débit maximal de *3 l/min* à *1500 tr/min* permettant une sortie complète de la tige du vérin (sur *10 mm* de course) en *5 s*. La pompe, en immersion dans une bâche d'huile hydraulique d'une contenance de *60 litres*, est actionnée par un moteur électrique triphasé de puissance *3 kW*.

L'asservissement en pression et en position est possible grâce à l'action d'une servo-valve qui commande le débit d'huile envoyé vers le vérin. La servo-valve asservit le vérin en position et en pression suivant un signal électrique de commande variant entre 0 et 10 V (Figure 119).

Cette configuration d'utilisation ne permet pas une circulation suffisante d'huile dans le circuit hydraulique ce qui engendre son échauffement rapide. Pour résoudre ce problème nous avons installé un échangeur huile / air équipé d'un ventilateur actionné par un moteur électrique. Ceci empêche l'échauffement de l'huile dans la bâche même après plusieurs heures de fonctionnement.



Figure 119. Schéma hydraulique

2.1.4 Mesure du déplacement

La mesure de l'épaisseur de la pièce tout au long du cycle de cuisson est nécessaire pour l'estimation des paramètres thermiques et est utile pour étudier les dilatations et les retraits lors du moulage.

L'épaisseur de la pièce est déduite de la position de la tête du vérin qui actionne la partie centrale coulissante du moule. La position de la tête du vérin est mesurée par un capteur de déplacement incorporé au vérin (Figure 117). Le capteur choisi est un capteur LVDT (Linear Variable Differential Transformer) développé par SENSOREX [145] (Figure 120).



Figure 120. Capteur de déplacement Sensorex LVDT SX12W[145]

La position de la tige dans le corps du capteur induit un courant électrique proportionnel à cette position. Un conditionneur permet de transformer le signal en un signal $\pm 10V$. La course totale du capteur est de 12,5 mm. Selon les données du constructeur, la sensibilité du capteur installé est de 39,27 V.V¹.mm⁻¹ (tension mesurée par tension d'alimentation du capteur et par le déplacement).

2.1.5 Mesure de la pression

Le contrôle et la régulation de la pression dans l'empreinte nécessitent la mesure de la pression appliquée au mélange caoutchouc tout au long du cycle de moulage. Pour les applications de mise en œuvre de polymères, deux types de capteurs de pression sont généralement utilisés : les capteurs piézoélectriques et les transducteurs de pression.

Le capteur de pression doit répondre aux critères suivants :

- Une plage de mesure de 0-150 MPa.
- Une température de fonctionnement pouvant atteindre 250 °C.
- Un encombrement minimal.
- Un signal de sortie compris entre 0 et 10 V.

Plusieurs modèles répondent aux conditions de fonctionnement relatives à la cuisson de caoutchouc en température et en pression. Cependant la contrainte majeure de notre conception reste l'encombrement. Pour cette raison, notre choix s'est porté sur le capteur le moins encombrant, soit un capteur piézoélectrique de type KISTLER[®] [146] de référence 6183A ayant une plage de mesure *0-200 MPa* et une température de fonctionnement jusqu'à 450°C sur la tête de mesure.

Ce capteur présente un encombrement réduit avec un diamètre de tête de 1mm, un diamètre maximal de *4 mm* pour une longueur totale de *20,5 mm* (Figure 121).



Figure 121. Capteur de pression

Le capteur de pression possède une sensibilité électrique en pico-coulomb/bar. Il doit être alimenté électriquement tout au long de la mesure. Un amplificateur de charge Kistler (modèle 5155A) permet d'alimenter le capteur et de convertir le signal délivré par ce dernier en un signal *0-10 V*. L'amplificateur de charge permet d'exploiter le capteur sur deux plages de mesure : *0-50 MPa* et *0-200 MPa*.

2.2 Dimensionnement thermique

Le moule CARACTHER doit répondre aux critères de dimensionnement thermique suivants :

- Assurer une parfaite régulation thermique de l'empreinte permettant un bon contrôle de la cuisson.
- Permettre d'appliquer les procédures de mesures des propriétés thermiques en fonction de la température, de la pression et de l'avancement de la réaction présentées dans le paragraphe 1.1.

Le dimensionnement thermique concerne les blocs supérieur et inférieur (Figure 122) qui représentent la partie active du moule.



Figure 122. Blocs supérieur et inférieur

2.2.1 Modèles numériques

Le dimensionnement thermique du moule est réalisé en utilisant des modélisations construites avec le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics [147]. Deux modèles sont développés pour le dimensionnement : un modèle 2D axisymétrique et un modèle 3D. Le modèle 2D (Figure 123) axisymétrique est utilisé pour le dimensionnement de la partie centrale du moule qui présente une symétrie de révolution.



Figure 123. modèle 2D axisymétrique du moule CARACTHER

L'étude thermique des parties n'ayant pas de symétrie de révolution, essentiellement à cause de la présence des vis et du capteur de pression, est réalisée à l'aide d'un modèle 3D (Figure 124).



Figure 124. Modèle 3D de la partie centrale du moule

2.2.2 Isolation du bloc central du moule

L'installation du vérin hydraulique conduit à un moule de dimensions et de masse importantes ($\approx 350 \text{ kg}$) ce qui présente une contrainte pour le dimensionnement des deux systèmes de chauffage (inférieur et supérieur) du moule (fuites thermiques par les masses non chauffées du moule). En effet, les transferts de chaleur vers la masse du moule provoquent d'importants écarts de température (Figure 125) dans la zone centrale ce qui ne permet pas de réaliser des mesures utilisables pour l'estimation des propriétés thermiques.



Figure 125. Répartition des températures

La Figure 126 montre le comportement du flux de chaleur, au niveau de la partie centrale du moule, lors du chauffage par deux éléments chauffants placés de part et d'autre de la pièce. On applique une densité volumique de puissance de chauffage de 900 MW/m3 par chacun des éléments chauffants (soit une puissance totale de 350 W). Le flux thermique passe majoritairement vers la masse métallique du moule.



Figure 126. Distribution des flux de chaleur

Dans ces conditions, les températures dans la pièce en caoutchouc ne sont pas homogènes lors du moulage et la cuisson n'est pas uniforme. La Figure 127 montre la variation suivant le rayon r des températures à la cote z = 0 de la pièce moulée, l'écart de température atteint 30 K (calcul en régime stationnaire).





Pour résoudre cette difficulté, la partie centrale composée des circuits de chauffage, des circuits de refroidissement et de l'instrumentation de mesure est isolée du reste du moule (isolation partielle avec un matériau à faible conductivité thermique $\lambda = 0,45 Wm^{-1}K^{-1}$) (Figure 128).



Figure 128. Principe de l'isolation

La Figure 129 montre l'effet de l'isolation de la partie centrale sur la dispersion des températures dans les conditions du calcul précédent (Figure 125). La partie centrale est isolée thermiquement par rapport à la masse du moule ce qui permet de réduire les fuites thermiques et d'obtenir un champ de température plus uniforme dans la zone active.



Figure 129. Effet de l'isolation sur le champ de température

L'isolation thermique permet également d'obtenir des températures plus homogènes dans la pièce lors de la cuisson (Figure 130)



Figure 130. Température dans la pièce en z = 0après isolation de la partie centrale

2.2.3 Systèmes de chauffage et de refroidissement

Dans le cas d'une cuisson dans un moule industriel traditionnel, l'énergie nécessaire à la cuisson est fournie par les plateaux de la presse qui sont chauffés et maintenus à la température de vulcanisation souhaitée. La chaleur nécessaire à la cuisson est transmise par conduction à travers les parois métalliques du moule. Cependant, la cuisson contrôlée et l'obtention de pièces à divers taux de vulcanisation uniformes nécessitent l'application de cycles thermique qui sont souvent complexes. Un système de régulation thermique réactif est alors indispensable. Il permet des changements rapides de températures, en chauffage et en refroidissement, des surfaces de l'empreinte [127]. Une telle régulation thermique est impossible à obtenir par un système de régulation thermique traditionnel par les plateaux de la presse à cause de l'inertie thermique importante.

A ce stade de la conception, l'encombrement et l'espace réduit disponible pour la régulation thermique du moule sont les contraintes majeures. Comme nous l'avons mentionné, la hauteur maximale disponible pour la réalisation des circuits de chauffages et de refroidissement est d'environ 12 cm (Figure 118).

2.2.3.1 Le système de chauffage

Le système de chauffage a pour but, d'une part, d'apporter l'énergie thermique nécessaire à la cuisson de la pièce, et, d'autre part, de générer des impulsions de température nécessaires pour les mesures en régime transitoire. Lors de travaux précédents [1], le chauffage était assuré par des résistances chauffantes filaires de la société Thermocoax[®] [148]. Ces résistances sont modulables et permettent d'atteindre des puissances de chauffage élevées. Cependant, pour notre application, cette technologie n'est pas adaptée pour deux raisons :

 Les résistances filaires sont installées par brasure et doivent être maintenues entre deux plaques métalliques, l'ensemble final présente un encombrement de 15 mm d'épaisseur par circuit soit 60 mm d'épaisseur pour l'ensemble des circuits de chauffage ce qui présente la moitié de l'épaisseur totale disponible pour toute l'instrumentation. - Ce type de montage avec résistances filaires a une inertie thermique importante (résistance brasée entre deux plaques métallique) et n'est pas approprié pour la génération des impulsions de température sur des temps très courts.

Dans ce travail, nous avons choisi des résistances en couches minces. Les résistances choisies sont des résistances de la société Captec[®] [149] réalisées dans un film de Nickel maintenu en sandwich entre une fine couche de cuivre (pour le maintien mécanique) et un film de polyamide (pour l'isolation électrique), l'ensemble final a une épaisseur de *0,18 mm*. Le moule est doté de deux circuits de chauffages symétriques par rapport au plan médian de la pièce. Chacun des deux circuits est composé de trois résistances (Figure 131):

- Une résistance de maintien : elle fournit l'énergie nécessaire pour la cuisson du mélange et impose les conditions aux limites thermiques.
- Une résistance d'impulsion : elle génère les impulsions de température pour les mesures en régime transitoire.



- Une résistance de garde pour limiter les pertes.

Figure 131. Système de chauffage

Le dimensionnement thermique des diverses résistances est réalisé par simulation numérique (modèle COMSOL 2D axisymétrique), le but est d'obtenir des températures uniformes dans la pièce et des flux thermiques unidirectionnels.

Le dimensionnement des résistances de maintien vise à obtenir des températures uniformes dans la pièce et sur ses deux faces pendant le cycle de moulage. Dans le cas d'une résistance de diamètre 70 mm (un diamètre égal au diamètre de la partie centrale (Figure 123, Figure 132)), les températures au centre de la pièce (z=0) ainsi que sur ses deux faces (z=-1 mm et z=1mm) ne sont pas uniformes (Figure 133)


Figure 132. Configuration étudiée



Figure 133. Températures sur les faces et au centre de la pièce

Les variations de la température sur le rayon de la pièce sont importantes. Elles ne permettent pas une vulcanisation uniforme de la pièce et elles ne permettent pas non plus de valider un modèle unidirectionnel.

Ces variations de température dans la pièce et sur ses deux faces sont dues à l'importante inertie thermique du moule et à la qualité de l'isolation thermique de la partie centrale par rapport au corps du moule (isolant d'une conductivité thermique de $0,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Le calcul de dimensionnement nous a permis de concevoir une résistance de maintien en température en forme d'anneau de diamètre extérieur de *65 mm* et de diamètre intérieur de *6* mm (Figure 134).



Figure 134. Résistance de maintien dimensionnée

La forme et les dimensions de cette résistance permettent d'obtenir un chauffage homogène sur les surfaces de la pièce de caoutchouc et une température uniforme dans la pièce pendant le cycle de cuisson. La Figure 135 montre l'évolution des températures en trois points de la pièce (r = 0, r = 10 mm, r = 20 mm et r = 30 mm) en fonction du temps. Sur une zone de rayon 20 mm, les variations des températures ne dépassent pas 0,05 K et augmentent rapidement au delà.

Malgré la présence du système d'isolation thermique évoqué précédemment, le seul dimensionnement thermique de la résistance ne permet pas d'aboutir à de meilleurs résultats. Des solutions complémentaires présentées plus loin, ont dû être adoptées.



Figure 135. Températures obtenues après dimensionnement des résistances de maintien

Contrairement aux résistances de maintien qui sont destinées à fournir l'énergie nécessaire à la vulcanisation en imposant des paliers de températures sur des temps 'longs', les résistances d'impulsion ont pour but de générer des impulsions de température sur des temps courts (quelques secondes). Le dimensionnement de ces résistances, basées sur la même technologie de résistance en couche mince utilisée pour les resistances de maintien, est fait par le modèle thermique 2D axisymétrique. La procédure d'optimisation qui consiste en des simulations paramétrées avec le logiciel COMSOL, aboutit à une résistance de diamètre 65 mm.

Nous étudions l'évolution de la température en différents points sur la face avant de l'échantillon (face exposée à l'impulsion de flux) pour une impulsion d'une amplitude de *6 K* et d'une durée de *10 s* (Figure 136).



Figure 136. Configuration de mesure en régime transitoire

Les résultats (Figure 137) montrent que les températures sur la face chauffée sont uniformes dans une zone de diamètre 40 mm et que l'écart de température est maximal à la fin du chauffage et ne dépasse pas 0,3 K.



Figure 137. Impulsion de température sur la face avant

Les flux de chaleur traversant la pièce à différents instants de l'impulsion sont présentés sur la Figure 138. On remarque, comme pour les températures, que le flux de chaleur (dans la direction z) est uniforme sur une zone de diamètre 40 mm. La variation du flux sur cette zone ne dépasse pas 3,5%.

Dans le reste du manuscrit, et pour des raisons de simplification, nous appelons 'flux thermiques' les densités de flux thermiques.



Figure 138. Flux de chaleur sur le rayon de la pièce pour z = 0.

Comme dans le cas des résistances de cuisson, les pertes latérales vers la masse du moule ne permettent pas, malgré le dimensionnement des résistances, d'avoir un chauffage uniforme sur la totalité de la face de l'échantillon. La zone de « travail », sera donc la surface dans laquelle les températures sont uniformes.

La dispersion de la température sur une zone de diamètre 15 mm ne dépasse pas 0,1 K et est inférieure à 0,3 K sur une zone de 20 mm de diamètre.

2.2.3.2 Système de refroidissement

El Labban [129] a montré que l'obtention de pièces dont le taux de vulcanisation est parfaitement contrôlé passe par une régulation non seulement du chauffage du moule mais également de son refroidissement.

Le circuit de refroidissement dimensionné est présenté sur la Figure 139, il est réalisé directement dans la masse de l'isolant. Pour des raisons d'encombrement, nous avons opté pour la réalisation d'un circuit monocanal.



Figure 139. Circuit de refroidissement

La régulation en froid ne doit pas perturber l'uniformité des températures dans la partie centrale lors du fonctionnement et doit permettre d'atteindre des vitesses de refroidissement élevées.

Les calculs pour le dimensionnement du circuit de refroidissement sont faits en utilisant le modèle COMSOL 2D axisymétrique (Figure 140).

Le dimensionnement est fait pour un coefficient d'échange convectif entre le fluide de refroidissement et les parois du canal allant de 100 $W/m^2 K$ à 2000 $W/m^2 K$. Le calcul des coefficients d'échanges convectifs et des pertes de charges sont présentés en annexe I.



Figure 140. Circuit de refroidissement

Le dimensionnement des circuits de refroidissement permet d'obtenir des températures uniformes dans la pièce et des vitesses de refroidissement élevées facilitées par les dimensions réduites de la partie centrale ainsi que l'isolation thermique entre la partie active et le corps du moule.

Deux fluides de refroidissement sont envisagés : l'air et l'eau. La Figure 141 montre l'uniformité des températures sur l'une des faces de la pièce. Les calculs sont faits en utilisant l'air à 25° C comme fluide de refroidissement avec un coefficient d'échange convectif de $100 \text{ W/m}^2 \text{K}$.

Les calculs partent d'une partie centrale et d'une pièce caoutchouc à une température uniforme de 200°C et d'un fluide de refroidissement à une température de 25°C. On remarque que les températures restent uniformes à la surface de la pièce pendant toute la durée du refroidissement.



Figure 141. Températures sur la face arrière de la pièce durant le refroidissemen

La Figure 142 montre l'évolution de la température au centre de la pièce caoutchouc (r=0, z=0) dans les mêmes conditions.



Figure 142. Température et vitesse de refroidissement au centre de la pièce moulée

2.2.3.3 Gardes latérales

Le principe de caractérisation thermique adopté repose sur un transfert monodimensionnel de la chaleur et un flux thermique uniforme dans la pièce et à travers les deux parties centrales instrumentées. Toutefois, et malgré le dimensionnement des circuits de chauffage, le flux thermique n'est pas parfaitement uniforme dans la pièce et les températures au centre de la pièce et sur ses deux faces ne sont pas homogènes. Ceci est dû, comme nous avons expliqué au §2.2.2, aux fuites latérales du flux thermique vers la masse du moule. En effet, la partie isolante a une conductivité thermique supérieure à la conductivité thermique de la pièce caoutchouc, ce qui facilite le passage du flux de chaleur vers le moule (Figure 143).



Figure 143. Fuites thermiques

La Figure 144 et la Figure 145 montrent respectivement les flux thermiques normal et radial calculés au centre de la pièce lors d'un chauffage par les deux éléments chauffants placés de part et d'autre de la pièce. Les résultats montrent un flux thermique de perte important traduit par un flux thermique radial de valeur équivalente au flux thermique utile traversant la pièce.



Figure 144. Flux thermique normal (composante z) au centre de la pièce (z = 0)



Figure 145. Flux thermique radial (composante r) au centre de la pièce

Pour réduire ces pertes latérales nous introduisons des gardes thermiques latérales constituées par des résistances chauffantes destinées à contrer les flux de pertes. Les résistances utilisées sont des anneaux résistifs minces de même type que les résistances de chauffage. Ces anneaux sont placés dans un emplacement usiné dans les plaques empreintes (Figure 146).



Figure 146. Résistances de garde

Encore une fois, la simulation permet de valider l'utilisation de ces résistances. La Figure 147 et la Figure 148 montrent l'effet de l'utilisation des résistances de garde sur le flux thermique normal et radial.

Les résultats montrent un flux thermique normal uniforme et un flux radial nul sur une zone de rayon de *30 mm*.



Figure 147. Flux thermique au centre de la pièce, composante normale.



La Figure 149 montre l'effet de l'utilisation des gardes latérales sur la température au centre de la pièce. La température est uniforme sur une zone de rayon *30 mm* avec des variations de température inférieures à *0,05 K*.



Figure 149. Température au centre de la pièce

L'utilisation des gardes latérales permet de résoudre en grande partie le problème des fuites thermiques vers le corps du moule à condition de pouvoir réguler et asservir les résistances chauffantes de garde à la température imposée au centre de la pièce.

3 Régulation et asservissement

La procédure de mesure ainsi que les cycles de cuisson nécessitent la régulation en température et en pression du moule.

3.1 Régulation en pression

Nous avons conçu un système de régulation permettant d'imposer des niveaux de pressions constants dans l'empreinte du moule lors du moulage afin d'étudier l'effet de la pression sur la variation des propriétés thermiques de l'élastomère.

L'asservissement en pression pose une difficulté majeure : durant la phase de remplissage, la pression au front de la matière est égale à la pression atmosphérique et dans ce cas, imposer une pression aura pour résultat une montée complète de la tête du vérin et une empreinte à épaisseur nulle. D'autre part, le remplissage sans asservissement en pression entraîne un recul de la tête du vérin sous l'effet de la pression d'injection.

La solution retenue consiste à asservir en position le vérin pendant la phase de remplissage et à commuter sur un asservissement en pression durant la phase de cuisson.

L'asservissement du vérin et le contrôle de la pression se décompose en deux étapes : lors du remplissage de l'empreinte, la régulation de la pression n'est pas possible car l'empreinte est encore vide, le vérin est alors asservi en position permettant d'imposer l'épaisseur souhaitée de la pièce moulée. A la fin du remplissage on commute sur un asservissement en pression pour imposer et contrôler les niveaux de pression. Durant la phase de cuisson, le maintien de la pression conduit à une variation de l'épaisseur. Le capteur de déplacement placé sur la tige du vérin permet de mesurer l'épaisseur exacte de la pièce et ses variations

tout au long du cycle. Le principe de la procédure d'asservissement est présenté sur la Figure 150.



Figure 150. Principe de l'asservissement en pression et en position

Sur ce principe, nous avons conçu et réalisé un boîtier de commande et d'asservissement en pression et en position (Figure 151).



Figure 151. Intérieur du boiter de commande et d'asservissement de la pression.

Le boîtier développé permet d'alimenter les capteurs de pression et de position en tension de fonctionnement ((a) Figure 151), de transformer les signaux de position et de pression en signaux *0-10V* par deux conditionneurs ((b) et (c) Figure 151), de faire l'acquisition et l'affichage de l'ensemble des signaux ((d) Figure 151), de calculer et de générer le signal de commande du vérin et commuter la commande de position en commande de pression ((e) Figure 151).



de la pression (vue de face)

Les valeurs de position et de pression mesurées par les deux capteurs sont affichées sur deux écrans numériques ((a) et (b) Figure 152) et peuvent être récupérées pour le système d'acquisition de données externe au boiter via deux connections BNC (**B**ayonet **N**eill–**C**oncelman connector)((c) et (m) Figure 152). Les consignes en pression et en position peuvent être imposées par deux voies : une voie interne au boîtier, par une résistance variable ((g) et (i) Figure 152) et une voie externe, grâce à une connection BNC ((f) Figure 152). La consigne en pression ou en position imposée est affichée sur un écran numérique ((k) Figure 152). Le signal de commande de la servo-valve calculé à partir du signal de consigne et de la position ou de la pression mesurée est affiché sur un écran numérique ((e) Figure 152). Un bouton de commande permet de basculer entre la commande en pression et la commande en position ((j) Figure 152). Le déplacement du vérin est autorisé par un bouton de commande ((I) Figure 152).

3.2 Régulation en température

Le système de régulation thermique est composé des organes de chauffage et de refroidissement (résistances de maintien, résistance d'impulsion, résistances de garde et circuits de refroidissement) associés à leurs systèmes d'asservissement.

3.2.1 Circuit de cuisson

Le circuit de cuisson est composé des résistances de maintien et du circuit de refroidissement.

Les résistances de maintien sont alimentées par deux alimentations électriques d'une puissance maximale de 1200 W chacune, pouvant délivrer chacune une tension variable

entre 0 et 80 V pour une intensité variant de 0 à 15 A en courant continu. Chacune des alimentations est commandée par un signal 0-10 V.

Le circuit de refroidissement peut être alimenté avec de l'eau ou de l'air comprimé. La pression d'air est assurée par un ensemble compresseur – réservoir qui maintien une pression d'air entre 4 et 7,5 bars dans le circuit. Les deux circuits de refroidissement (supérieur et inférieur) sont commandés séparément par deux électrovannes.

Le débit d'air dans chacun des circuits est mesuré par un débitmètre numérique délivrant un signal compris entre *4* et *20 mA*.

Les puissances injectées dans les résistances de chauffage et les débits d'air dans les deux circuits de refroidissement sont commandés par deux régulateurs P.I.D programmables. Chacun des régulateurs délivre un signal 0-10 V pour la commande d'une alimentation de chauffage et un signal 4-20 mA pour la commande d'une électrovanne.

La régulation des deux circuits de cuisson est basée sur des mesures de températures dans la partie centrale du moule (T_1 et T_2 Figure 153) et des consignes de température programmées par une interface graphique avec un ordinateur.



Figure 153. Thermocouples de régulation

3.2.2 Gardes latérales

Les résistances de garde sont alimentées par une alimentation délivrant une tension 0-30 V pour une intensité 0-3 A en courant continu.

Pour contrer les flux de perte thermique, les résistances sont régulées pour avoir des températures sur les périphéries de la zone centrale (T_5 et T_6 Figure 153) égales aux températures au centre des plaques empreinte (T_3 et T_4 Figure 153).

Pour assurer la régulation de ces résistances, nous avons conçu et réalisé un boîtier de régulation différentielle (Figure 154, Figure 155). Le boîtier de régulation est constitué de deux parties indépendantes et identiques pour la régulation de chacune des résistances de garde. Le boîtier permet de récupérer les signaux de températures et de les convertir, à l'aide de quatre conditionneurs, en des signaux *0-10 V* utilisables pour la régulation thermique des résistances de garde (Figure 154).



Figure 154. Vue de l'intérieur du boîtier régulation thermique des résistances de garde

Le boîtier de régulation (Figure 155) est équipé d'une carte électronique qui lui permet d'avoir deux modes de régulation :

- une régulation automatique différentielle où la consigne est calculée à partir de l'écart de température entre le centre (r= 0 mm) et la périphérie de la pièce (r= 28,85 mm)
- Une régulation 'classique' en imposant manuellement une température de périphérie si on connaît l'évolution de la température au centre.





4 Réalisation

La conception mécanique, à l'exception du vérin hydraulique, est faite en étroite collaboration avec le bureau d'études (société Sermo SDC) qui est chargé de la réalisation du moule (Figure 156, Figure 157).





Figure 157. Vue d'ensemble du Moule CARACTHER.

4.1 Vérin hydraulique

Le vérin hydraulique est réalisé par la société Quiri [144]. Il est installé dans la partie basse du moule. Le vérin est posé sur un socle métallique fixé sur le plateau inférieur de la presse et entouré par cinq plaques (Figure 158 et Figure 159) qui constituent le corps de la partie inférieure du moule.

Le socle comporte une rainure circulaire pour le logement des vis du vérin et un usinage pour le logement du capteur de position.



Figure 158. Installation du vérin hydraulique dans le moule



Figure 159. Vérin en position dans le moule.

Pour éviter d'usiner directement la tête du vérin pour la fixation de la partie coulissante du moule, une pièce intermédiaire est fixée sur la tête du vérin (Figure 160).



Figure 160. Pièce intermédiaire

Dans la suite du manuscrit, et pour des raisons de commodité, on désignera par 'tête du vérin' l'ensemble tête du vérin plus partie intermédiaire.

La centrale hydraulique permettant d'alimenter le vérin et de l'asservir en prassion et en déplacement est présentée sur la Figure 161.



Figure 161. Groupe hydraulique (1)Moteur électrique (2)Bâche d'huile (3)Boitier électrique (4)Servo-valve (5)Manomètre de contrôle (6)Alimentation vérin (7)Echangeur huile/air

4.2 Bloc : isolation

Les blocs, supérieur est inférieur, renferment les éléments thermiques actifs du dispositif expérimental, assurent l'isolation thermique par rapport au corps métallique du moule et doivent résister mécaniquement aux conditions extrêmes du moulage. L'isolant choisi est un composite fibre de verre / résine destiné à l'isolation des plateaux de presse et des moules d'injection, il se caractérise par une température de fonctionnement allant jusqu'à 330°C, une résistance à la compression de 2600 kg.cm⁻² à 260°C et une conductivité thermique annoncée par le fournisseur de 0,3 W.m⁻¹.K¹ (la conductivité thermique mesurée par le système Hot Disk est égale à 0,45 W.m⁻¹.K¹). L'isolant utilisé est un matériau de référence « R » produit par Isovolta Group [150].

Le bloc isolant est un cylindre de diamètre *84 mm* pour une hauteur de *30 mm*. Le cylindre comporte deux alésages : un alésage de diamètre *68 mm* par *12 mm* de profondeur (pour l'installation des circuits de chauffage et l'instrumentation thermique) et un alésage de *80 mm* de diamètre sur *2 mm* de profondeur pour la plaque empreinte qui joue le rôle d'une plaque de fermeture et qui sera en contact direct avec le mélange moulé (Figure 162).



Figure 162. Partie centrale isolante

La fixation des blocs (sur la tête du vérin pour le bloc inférieur et directement sur la plaque supérieure pour le bloc supérieur) est assurée par trois vis de fixation. Une rainure de 6 mm de largeur est réservée pour le passage des fils de l'instrumentation (thermocouples et fil électriques divers).

4.3 Circuit de refroidissement

Le moule est doté de deux circuits de refroidissement supérieur et inférieur. Chaque circuit est composé de deux parties : une partie de circulation du fluide et une partie d'alimentation en fluide de refroidissement.

Les circuits de circulation de fluide sont usinés dans la masse de l'isolant (Figure 163), chacun des deux circuits est fermé par une plaque en acier de *4 mm* d'épaisseur. Cette plaque homogénéise les températures au niveau du circuit de refroidissement et joue le rôle d'une « plaque froide » pour la partie centrale instrumentée.

L'étanchéité est assurée par deux joints toriques qui s'écrasent sous l'effet du serrage de la plaque de refroidissement par quatre vis de fixation (Figure 163).



Figure 163. Circuit de refroidissement



La partie isolante supérieure est dotée d'un emplacement pour le capteur de pression (Figure 164).

Figure 164. Emplacement capteur de pression

L'usinage des blocs est réalisé par la société Sermo SDC (Figure 165)



Figure 165. Partie centrale isolante, réalisation

La partie dédiée à la circulation du liquide de refroidissement, usinée dans l'isolant, est identique pour les deux circuits de refroidissement et est symétrique par rapport au plan médian de la pièce caoutchouc.

Les alimentations des deux circuits de refroidissement (supérieur et inférieur) en fluide sont différentes. En effet, le circuit inférieur est intégré à la partie centrale coulissante, le circuit d'alimentation doit donc permettre le coulissement de la partie centrale. Le circuit d'alimentation en fluide de refroidissement est réalisé dans une pièce indépendante du circuit de refroidissement (Figure 166 et Figure 167).



Figure 166. Alimentation en fluide de refroidissement de la partie basse



Figure 167. Circuit d'alimentation partie inférieure (réalisation)

Le bloc isolant est fixé sur la pièce d'alimentation par trois vis de fixation (Figure 168). L'étanchéité entre ces deux pièces est assurée par deux joints toriques de 6 mm de diamètre. L'ensemble obtenu est solidaire de la tête du vérin.



Figure 168. Montage du circuit de refroidissement inférieur

La partie supérieure du moule étant fixe, les canaux d'alimentation sont réalisés directement dans la masse du moule (Figure 169) sous la forme de deux perçages horizontaux et de deux perçages verticaux débouchant dans le logement de la partie centrale isolante.





4.4 Système de chauffage

Le système de chauffage se compose des résistances de maintien ((A) Figure 170), des résistances d'impulsions thermiques ((B) Figure 170) et des résistances de gardes thermiques latérales ((C) Figure 170). Il est identique pour les deux parties du moule et est symétrique par rapport au plan médian de la pièce.



Figure 170. Résistances de maintien (A), d'impulsion (B) et de garde (C)

La résistance de maintien est prise en sandwich entre la plaque de refroidissement et un premier disque métallique de diamètre *67,8 mm* pour *1,8 mm* d'épaisseur. La résistance d'impulsion est ensuite installée sur la première résistance (Figure 171).

Deux disques en acier sont ajoutés : un disque de diamètre 67,8 mm pour 2 mm d'épaisseur destiné à recevoir l'instrumentation thermique (plaque capteur) suivi d'un disque de 80 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur servant de plaque de fermeture et pouvant recevoir une partie de l'instrumentation thermique (plaque empreinte).

La face inférieure de la plaque empreinte est dotée d'une rainure pour l'installation de la résistance de garde.



Figure 171. Circuit de chauffage

4.5 Partie centrale coulissante

Pour éviter tout endommagement du bloc isolant inférieur fixé sur la tête du vérin (Figure 168) lors des mouvements de coulissement verticaux dans la partie inférieure métallique du moule, nous avons protégé le bloc isolant par une cloche métallique (Figure 172).



Figure 172. Cloche métallique

La cloche métallique renferme le bloc central et la pièce d'alimentation en fluide de refroidissement (Figure 173), elle est fixée directement sur la tête de vérin par trois vis de fixation latérales.



Figure 173. Partie coulissante

La réalisation de la partie centrale coulissante entourée par la cloche métallique est présentée sur la Figure 174





Figure 174. Réalisation de la partie centrale

4.6 Plaque inférieure

Le coulissement de la partie centrale dans la plaque inférieure du moule libère un volume variable constituant la cavité de l'empreinte du moule.

La plaque inférieure du moule (Figure 175) est réalisée dans un bloc métallique de 400×335 mm^2 pour une hauteur de 70 mm. Elle comprend un double alésage pour le coulissement de la cloche (Figure 176), un passage pour les conduits de refroidissement et quatre tiges de guidage pour aligner les deux parties inférieure et supérieure du moule lors de la fermeture du pour l'injection.



Figure 175. Moule, partie inférieure

Figure 176. Partie inférieure et cloche

La surface de contact entre les parties inférieure et supérieure du moule conduit à un plan de joint³ de grande surface. La force de fermeture appliquée par les plateaux de la presse est inversement proportionnelle à cette surface, ce qui entraîne un risque de fuite de matière par le plan de joint. Un évidement de *0,5 mm* de profondeur entourant l'empreinte diminue la surface de plan de joint et augmente la force de fermeture diminuant les risques de fuite de matière de matière (Figure 177).



4.7 Plaque d'injection

L'injection d'une pièce de forme cylindrique se fait généralement par le centre de la pièce pour un remplissage uniforme et pour éviter les problèmes d'inclusions. Dans le cas présent, les parties centrales étant instrumentées, l'injection par le centre n'est pas possible. L'injection est faite par la périphérie de la pièce. Le circuit d'injection est composé de deux parties : une partie réalisée dans la plaque d'injection fixée au plateau supérieur de la presse et une partie réalisée dans la plaque supérieure du moule (Figure 178).

³ On appele 'plan de joint' la zone de contact entre la partie inférieur et la partie supérieure d'un moule.



Figure 178. Circuit d'injection

Lors de l'injection, la matière passe du canal d'injection vers un canal torique périphérique qui entoure la pièce avant de passer dans l'empreinte, ce qui donne lieu à la carotte d'injection présentée sur la Figure 179.



Figure 179. Carotte d'injection

Une modélisation du remplissage de la pièce réalisée en utilisant le logiciel Moldflow[®] de Autodesk [®] [151] (Figure 180) ainsi que des tests d'injection sans cuisson (Figure 181) montre un remplissage uniforme et sans bulles d'air emprisonnées dans la partie centrale.



(a) remplissage à 35%

(b) remplissage à 60%

Figure 180. Simulation du remplissage de l'empreinte du moule Caracther



igure 181. Photographie des pièces incomplète lors du remplissage du moule Caracther

4.8 Montage

Le montage final du moule CARACTHER est présenté sur la Figure 182. La plaque d'injection et la plaque supérieure du moule sont solidaires du plateau supérieur de la presse. La plaque supérieure peut être actionnée par les éjecteurs latéraux de la presse pour avoir un accès au canal d'injection.

La partie inférieure renfermant le vérin est solidaire du plateau inférieur de la presse. Sur cette partie est fixée la plaque inférieure du moule. La partie centrale coulissante est fixée sur la tête du vérin.

L'ensemble du dispositif éxpérimental est présenté sur la Figure 183.



Figure 182. Montage du moule Caracther



Figure 183. Dispositif éxpérimental (1)Moule Caracther (2) Presse REP (3)Commande Presse (4)Régulation des résistances de garde (5) Régultaion pression/déplacement vérin (6)Alimentation résistance de garde (7)Alimentation résistance d'impulsion (8)Amplificateurs différentiels (9)Chaine d'aquisition

Conclusion

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre la conception et le dimensionnement thermique et mécanique de l'outil expérimental développé pour la mesure des propriétés thermiques des mélanges caoutchoucs dans les conditions de mise en œuvre. L'outil développé est un moule d'injection, nommé Caracther, doté de régulations en température et en pression indépendantes de la presse hydraulique sur laquelle il est placé. La régulation thermique, assurée par un ensemble de résistances chauffantes, permet la cuisson contrôlée du mélange et l'application des cycles thermiques (isothermes et transitoires) nécessaires à l'estimation des propriétés thermiques. Une empreinte à volume variable actionnée par un vérin hydraulique permet la régulation du moule en pression et en position. Le vérin est alimenté par un groupe hydraulique indépendant de la presse.

Les détails de la conception, la réalisation et de l'assemblage des différentes parties du moule Caracther font l'objet de la deuxième partie.

Chapitre4. Instrumentation

Introduction

L'identification des propriétés thermiques en régimes stationnaire et transitoire nécessite la mesure des températures et des flux de chaleur mis en jeux. Une revue bibliographique au début de ce chapitre montre les limites des capteurs de flux traditionnels face aux conditions de moulage (en température et en pression) et aux contraintes de la procédure d'estimation (faibles valeurs de flux thermique). La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude, la conception et la réalisation d'un capteur de flux dédié à l'application étudié dans ce travail. La troisième partie est dédiée à l'étalonnage des capteurs de flux réalisés et à l'étude de leurs réponses à diverses excitations thermiques.

1 Capteur de flux thermique

Le calcul de la conductivité thermique en régime stationnaire par la loi de Fourier nécessite la connaissance du flux thermique traversant le matériau. D'autre part, le flux thermique est une grandeur nécessaire pour l'estimation des propriétés thermiques en régime transitoire.

Le protocole de mesure en régime stationnaire présenté dans le chapitre précédent, met en jeux des faibles gradients de température entre les deux faces du matériau étudié. Le capteur de flux développé doit alors répondre aux critères suivants :

- Mesurer des faibles flux thermiques
- Avoir des temps de réponses en adéquation avec les variations de flux mises en jeux
- Résister aux conditions de la mise en œuvre industrielle en pression et en température

Dans le but de choisir le dispositif de mesure de flux thermique approprié à notre application, nous présentons dans ce qui suit l'état de l'art concernant les techniques utilisées pour la mesure du flux thermique et les principes de fonctionnement des capteurs les plus utilisés.

1.1 Généralités sur les flux thermiques

Plusieurs termes sont utilisés pour désigner les dispositifs destinés à la mesure du flux thermique : capteurs de flux thermique, fluxmètres thermiques, transducteurs de flux thermique, jauges thermiques, etc... L'application principale de ces instruments est la mesure d'une densité d'énergie thermique (en *W.m*⁻²) traversant un matériau. Les capteurs de flux thermique sont également largement utilisés en calorimétrie pour la mesure et la détection des phénomènes thermiques qui ont lieu lors de la transformation de la matière (fusion, solidification...). D'autres applications sont moins courantes tel que l'étalonnage des sources lasers, l'étude du séchage de matériaux, la mesure des coefficients d'échange convectif, etc...

La densité de flux thermique peut être définie comme la puissance thermique traversant un matériau par unité de surface due à un gradient de température entre ses deux faces. Il n'existe pas de méthode directe pour la mesure du flux thermique. Les méthodes de mesure actuelles se basent sur la mesure d'un effet physique dû au passage du flux qui est le gradient de température.

Il existe trois grandes familles de méthodes de mesure des flux de chaleur :

- Les mesures spatiales du gradient de température dans un matériau de conductivité thermique connue. Les fluxmètres sont alors dits 'à gradients' (capteurs type I).
- Les mesures temporelles de la variation de température dans un matériau de capacité calorifique connue. Les fluxmètres basés sur cette technique sont dits 'calorimétriques' (capteur type II).
- Les mesures du flux par compensation : Une quantité d'énergie est injectée ou soustraite du système (capteur type III).

L'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes est fonction des contraintes techniques, de la sensibilité demandée, du coût mais aussi de la nature du transfert (conductif, convectif ou radiatif), des amplitudes et des fréquences des flux thermiques mis en jeux.

1.1.1 Capteur de flux Type 1

La méthode la plus simple à mettre en œuvre, et la plus répandue, est sans doute celle basée sur la mesure d'un gradient de température dans un matériau de conductivité thermique connue. Cette méthode est de loin la plus utilisée pour la réalisation des capteurs de flux commerciaux.

Dans le cas d'un transfert de chaleur homogène et mono-dimensionnel dans un matériau isotrope, le flux de chaleur traversant une plaque d'épaisseur *L* (Figure 184) est décrit par la loi de Fourier (Equation (57)):



Figure 184. Principe de mesure du flux de chaleur

$$q = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} = \lambda \frac{T_L - T_H}{L}$$
(57)

Où λ est la conductivité thermique du matériau. T_H et T_L étant les températures sur les deux surfaces du matériau et q la densité de flux thermique.

Les températures sur les deux faces peuvent être mesurées par des thermocouples, des éléments résistifs, des thermopiles, etc...

La mise en place de tels capteurs perturbe le transfert de chaleur dans le matériau étudié. Si le capteur de flux est assimilé à une couche additionnelle placée sur la surface du matériau (Figure 185), le flux thermique traversant l'ensemble est donné par l'équation(58).



Figure 185. Capteur de flux

$$q = \lambda_s \frac{\Delta T_s}{L_s} \tag{58}$$

Où ΔT_s est l'écart de température sur les face du capteur de flux d'épaisseur L_s .

En pratique, les capteurs de flux sont réalisés dans des matériaux faiblement conducteur. De plus, le contact entre le capteur de flux et la surface du matériau étudié n'est pas parfait, une résistance de contact apparaît donc entre les deux. La pose du capteur de flux a donc un effet isolant sur la surface du matériau et le flux thermique traversant le matériau diminue. Une mesure sans perturbation du flux thermique nécessite alors l'utilisation d'un capteur le moins épais possible et construit dans un matériau de conductivité thermique proche de la conductivité thermique du matériau étudié. Ces deux conditions conduisent à des faibles écarts de température entre les deux faces du capteur ce qui présente des limites de mesure et augmente les incertitudes.

En pratique, les faibles gradients de température sont mesurés à l'aide d'une série d'éléments sensibles connectés en série permettant d'amplifier le signal mesuré (Figure 186):



Figure 186. Eléments sensibles en série.

La tension totale délivrée par les éléments sensibles est donnée par l'équation (59) :

$$E = n.S.\Delta T \tag{59}$$

Ou *n* est le nombre de jonctions, *S* la sensibilité d'un thermocouple et ΔT est l'écart de température entre les deux faces du capteur.

Le flux thermique total est donné par l'équation (60) :

$$q = \frac{\lambda_s}{L_s} \cdot \frac{1}{n.S} \cdot E = C.E \tag{60}$$

La constante C peut être calculée connaissant les caractéristiques exactes du capteur, cependant, en pratique, cette valeur est généralement déterminée expérimentalement par des procédures d'étalonnage.

La sensibilité du capteur est alors donnée par l'équation (61):

Sensibilité =
$$\frac{E}{q} = \frac{n.S.L_s}{\lambda_s} \qquad \left[V / (W / m^2) \right]$$
 (61)

Le temps de réponse de ce type de capteur est fonction de l'épaisseur et de la diffusivité du matériau dans lequel il est fabriqué. Hager [152] démontre que, dans le cas d'un transfert mono-dimensionnel de chaleur, un capteur de ce type atteint 98% de sa réponse en un

temps $t = \frac{1.5L^2}{a}$ où *a* est la diffusivité du matériau constituant le capteur et *L* son épaisseur.

Augmenter l'épaisseur d'un capteur de flux augmente donc sa sensibilité mais diminue son temps de réponse. Nous devons trouver un compromis tenant compte de l'application et des contraintes.

Suivant les applications, différentes configurations et méthodes de mise en œuvre de capteurs de flux à gradient de température ont été développées.

Un des premiers capteurs à gradient développé est la jauge de Schmidt-Boelter (Figure 187). Ce capteur est constitué d'un fil en constantan entouré autour d'un matériau isolant , la moitié du fil se situant sur l'une des faces est plaquée cuivre ou argent. Les jonctions constantan/cuivre (ou argent) ainsi créées jouent le rôle de thermocouples et l'ensemble des jonctions constituent une thermopile. L'ensemble obtenu est ensuite enroulé et moulé dans un disque élastomère formant ainsi un capteur de flux. Les dimensions des capteurs de flux obtenus par cette technique varient de 1 à 30 cm en diamètre et de 2 à 5 mm en épaisseur et comportent de 100 à 2000 jonctions thermocouple.



Figure 187. Jauge de Schmidt-Boelter

Historiquement, les capteurs basés sur des thermo-piles réalisées par assemblage de thermocouples ont progressivement cédé la place aux capteurs en couches minces réalisés par dépôt de métaux sur un substrat [153, 154]. Cette dernière technique permet d'avoir des capteurs plus fins et plus sensibles tout en restant peu perturbateurs après implantation dans le procédé étudié.

En 1986, Epstein et al. ont développé un capteur de flux pour la mesure de flux d'une densité de 200 kWm⁻² à 600°C pour des applications en étude de turbomachine. Les éléments de mesure sont deux couches de nickel déposées sur les deux faces d'une couche de polyamide de 25 μ m d'épaisseur (Figure 188 et Figure 189).



Les avancées réalisées dans les techniques de dépôt de couches minces ont permis de mettre au point des capteurs à gradient plus fiable et déposés directement sur les surfaces de mesures sans avoir recours à une couche supplémentaire pour le collage. Ce fut le cas du capteur de flux développé par Terrel et al. pour la société Vatell [156, 157]. La couche résistive est une couche de monoxyde de silicone de $1 \ \mu m$ d'épaisseur. Le capteur de flux obtenu à une épaisseur totale de $2 \ \mu m$ et une température opérationnelle de $1000^{\circ}C$ (Figure 190).



Figure 190. Capteur Vatell [156]

Récemment, La technologie thermo-piles en dépôt de couches minces a été utilisé en 2009 par Wilson et al. [158], chercheurs au Glenn Research Center de la NASA pour la fabrication de capteur de flux (Figure 191):



Figure 191. Capteur de flux de Wilson et al [158]

Les thermocouples sont formés par un dépôt par photolithographie de couches minces d'or et de platine sur les deux faces d'un disque en céramique. Une rangée de thermocouples est placée sur chaque face du disque. Chaque rangée est constituée de *12* éléments sensibles formés chacun par trois jonctions thermocouples. Ces deux rangées permettent de mesurer la différence de température entre les deux faces du disque. Dans cette configuration, le flux mesuré est le flux traversant le capteur dans la direction normale à sa surface.

Une autre variante possible est proposée par une autre équipe du même centre de recherche, un gradient de flux tangentiel est créé à la surface du capteur. Un exemple a été présenté par Wrbanek el al. [159]. Le capteur est constitué de deux rangées de thermo-piles déposées sur un substrat sous formes de deux cercles concentriques. Deux disques d'un matériau céramique isolant, d'épaisseurs différentes, sont déposés sur les thermocouples intérieurs et extérieurs (Figure 192). Lors du passage du flux de chaleur dans le capteur, et dû à la différence d'épaisseur des parties isolantes, un gradient de température proportionnel au flux de chaleur se crée entre les piles de thermocouples. Cette configuration est intéressante pour la mesure de faibles flux à des fréquences élevées.



Figure 192. Capteur couche mince de Wrbanek et al. [159]

La Figure 193 montre les trois configurations possibles pour la réalisation de ces capteurs : isoler une seule rangée (a), isoler les deux rangées avec deux isolants différents (b) ou isoler avec deux isolants d'épaisseurs différentes (c).



Figure 193. Configurations capteur couche mince

Plusieurs auteurs ont testé la mesure du flux thermique en utilisant la pièce étudiée traversée par le flux comme corps de capteur. Cette technique consiste à placer des thermocouples au sein de la pièce dans la direction du flux et de mesurer le gradient de température. Cela nécessite la connaissance parfaite de la position des thermocouples dans la masse ainsi que la maîtrise des propriétés thermiques du matériau constituant la pièce [160-162].

1.1.2 Capteurs de flux de type 2

Avec cette famille de capteurs, on effectue des mesures temporelles de la température. L'analyse de ces mesures à l'aide de la forme appropriée de l'équation de chaleur et la connaissance précise des propriétés thermiques du matériau permettent de remonter à la valeur du flux de chaleur. Divers capteurs permettent de mesurer le flux de chaleur en se basant sur ce principe.

Un des premiers à avoir été mis en place est le 'slug calorimeter' [163] : un capteur de cette technologie se présente sous forme d'un petit bloc métallique de masse et de propriétés physiques connues, thermiquement isolé, implanté à la surface du matériau traversé par le flux de chaleur à mesurer (Figure 194). Le métal choisi doit avoir une bonne conductivité thermique pour une température uniforme et une réponse rapide en cas de flux transitoires. Un seul point de mesure de température est suffisant en supposant que la température du matériau est homogène à chaque instant.



Figure 194. Slug calorimeter [163]

Le bilan d'énergie dans le métal permet de remonter au flux de chaleur incident sur la surface de mesure. Si les pertes de chaleur sont négligées et si on fait l'hypothèse d'une température uniforme et capacité thermique constante, le flux de chaleur est donné par l'équation (62):
$$q = \frac{mC_p}{A} \frac{dT}{dt}$$
(62)

Où A est l'aire de la face du capteur du flux.

La réduction de l'élément de mesure à un disque métallique fin a donné naissance au 'thin skin calorimeter' [163]. Cette méthode est une variante de la méthode 'slug', l'élément de mesure est réduit à un disque métallique fin.

Quilliet [164] présente la conception et la réalisation d'un capteur de flux thermique destinée à la mesures des échanges de chaleur lors des procédés d'injection de thermoplastiques. Le capteur se présente sous la forme d'un cylindre métallique instrumenté dans sa masse avec trois thermocouples. Le capteur est placé dans le corps du moule et sa surface supérieure affleure à l'intérieur de l'empreinte. En connaissant les propriétés thermiques du capteur et la position exacte des thermocouples, le flux thermique tout au long du cycle de moulage est calculé par une procédure inverse basée sur une méthode séquentielle. Ce type de capteur de flux breveté est commercialisé par la société KAYME.

1.1.3 Capteurs de flux Type 3

Contrairement aux deux premiers types, les capteurs par compensation ne se basent pas sur une mesure d'un gradient de température. Ils remontent au flux de chaleur en envoyant ou en absorbant un flux de chaleur proportionnel au flux mesuré.

Le fluxmètre à température asservie fait partie de cette famille, il est utilisé pour la mesure d'un flux de chaleur au niveau d'une paroi. Il est constitué d'une résistance électrique mince isolée thermiquement sur l'une de ses faces. La résistance est placée sur la surface traversée par le flux (Figure 195). La différence de température est mesurée entre la surface de la résistance et la surface de mesure. Un flux de chaleur est généré par effet joule dans la résistance, la différence de température est nulle si les deux flux sont égaux.



Figure 195. Fluxmètre à température asservie

2 Conception et réalisation des capteurs de flux

2.1 Problématique

La conception du moule CARACTHER (Chapitre 3) a révélé trois contraintes principales qui ont conditionné la conception de toutes les composantes du moule : la tenue en pression, la tenue en température et l'encombrement. Ces mêmes contraintes conditionnent le choix et

la conception du capteur de flux. Deux emplacements s'avèrent possibles pour l'instrumentation : une plaque interne dédiée à l'instrumentation dite plaque capteur, et la plaque empreinte. Le capteur de flux peut donc intégrer la plaque capteur d'épaisseur 2 mm située entre la plaque de fermeture et les plaques de maintien des résistances (de maintien et d'impulsion), ainsi que la plaque empreinte (Figure 196).



Figure 196. Partie centrale instrumentée

Dans la configuration présentée sur la Figure 196, les circuits de chauffage (maintien et impulsion) sont situés en dessous de la plaque instrumentée. De ce fait, cette dernière ne doit pas perturber les transferts de chaleur dans les blocs centraux. La plaque instrumentée doit être réalisée dans un matériau suffisamment conducteur de la chaleur et idéalement dans le même acier que les autres plaques (refroidissement, maintien des résistances et plaque empreinte)

Le capteur de flux thermique à développer doit donc répondre aux contraintes suivantes:

- Une tenue mécanique à la pression (jusqu'à 100 MPa).
- Une tenue à la température (jusqu'à 200°C).
- Un encombrement minimal. L'épaisseur maximale est limitée à 2 mm.
- Une conductivité thermique importante pour ne pas perturber le transfert de chaleur. L'idéal est de réaliser le capteur dans le même acier que le reste des plaques.
- Une sensibilité suffisante pour mesurer de faibles densités de flux de chaleur de l'ordre de quelques dizaines de *Wm*⁻².

Une large gamme de capteurs de flux commerciaux sont présents sur le marché. Bien que ces capteurs soient performants, ils ne sont pas adaptés pour notre application :

 les capteurs à gradient à base de thermo-piles sont réalisés dans des matériaux isolants (pour garantir un écart de température mesurable) qui vont perturber les transferts de chaleur dans les blocs et empêcher le système d'avoir des vitesses de chauffage et de refroidissement souhaitées.

- Les capteurs à thermo-piles ne résistent pas à une pression importante.
 L'écrasement modifie l'épaisseur du capteur et modifie sa sensibilité. De plus, les températures élevées endommagent les différents collages.
- Les capteurs à gradient obtenus par l'installation de thermocouples dans la masse de l'acier sont encombrants. En effet, pour détecter des faibles flux, il faut avoir un écart de température mesurable dans la colonne. L'acier étant bon conducteur de la chaleur il faut avoir une épaisseur d'acier importante

Le but de ce chapitre est de présenter le développement d'un capteur de flux thermique assez sensible pour détecter des faibles flux de chaleur, supportant des pressions importantes jusqu'à 100 MPa et des températures de fonctionnement jusqu'à 250°C.

Outre ces caractéristiques techniques, le capteur est développé pour intégrer un processus de cuisson d'élastomères avec des contraintes dimensionnelles liées à l'encombrement de l'ensemble.

2.2 Principe de fonctionnement

2.2.1 Principe

La faible épaisseur des plaques à instrumenter (2 mm d'épaisseur) associée à sa conductivité thermique élevée ne permet pas l'utilisation des thermocouples pour la mesure de l'écart de température entre ses faces. En effet, un flux thermique type de 300 Wm^{-2} traversant la partie centrale donne naissance à un écart de température de 0,03 K entre les deux faces de la plaque en acier de 2 mm.

Une technique adaptée à la mesure des faibles écarts de température est la mesure par pont de résistances électriques. Un capteur de flux thermique basé sur cette technique consiste en quatre résistances montées en pont de Wheatstone (Figure 197) de part et d'autre d'une plaque support qui constitue le corps du capteur (Figure 198).



Figure 197. Résistance en pont de Wheatstone

Si le pont est alimenté par une tension d'alimentation V, la tension de déséquilibre du pont, V_{mes} , est donnée par (équation (63)) :

$$V_{mes} = V \frac{R_1 R_3 - R_2 R_4}{\left(R_1 + R_4\right) \left(R_2 + R_3\right)}$$
(63)



Figure 198. Principe capteur à résistances.

Un flux de chaleur Q traversant la plaque engendre un gradient de température. Soit T_c et T_f les températures de la face chaude et de la face froide respectivement. Les deux résistances sur la face exposée au flux thermiques (face chaude) sont notées R_c et celles sur la face opposée (face froide) sont notées R_f .

En fonction du schéma de connexion entre les résistances, trois configurations de montage du pont sont possibles.

La première configuration, présentée dans la Figure 199 : une branche du pont est constituée par les résistances de la face chaude (R_c) et une branche est constituée par les résistances de la face froide (R_f). En appliquant l'équation (63) à cette configuration on obtient l'expression de la tension délivrée par le pont (Equation (64)):

$$V_{mes} = V \frac{R_c R_f - R_f R_c}{\left(R_c + R_f\right) \left(R_f + R_c\right)} = 0$$
(64)

Dans cette configuration, la tension délivrée par le pont est nulle quelque soient les valeurs des résistances.



Figure 199. Montage, configuration 1

Dans la deuxième configuration, chacune des branches est composée d'une résistance chaude et une résistance froide (Figure 200).



Figure 200. Montage, configuration 2

La tension de déséquilibre du pont dans cette configuration est donnée par (Equation (65)):

$$V_{mes} = V \frac{R_c R_f - R_c R_f}{\left(R_c + R_f\right) \left(R_f + R_c\right)} = 0$$
(65)

La tension mesurée est nulle quelque soit la tension d'alimentation ou l'écart de température.

Ces deux montages ne sont pas utilisables pour la réalisation du capteur de flux.

La troisième configuration est donnée par la Figure 201 :



Figure 201. Montage, configuration 3

Dans cette configuration, en appliquant la relation (63), la tension de déséquilibre est donnée par (Equation (66)):

$$V_{mes} = V \frac{R_c R_c - R_f R_f}{\left(R_c + R_f\right) \left(R_c + R_f\right)}$$
(66)

A l'équilibre thermique, les températures des deux faces du capteur sont égales. Si de plus le pont est constitué de résistances identiques, on a $R_c = R_f$, la tension mesurée aux bornes du pont est alors nulle. Un flux de chaleur traversant le capteur engendre un gradient de température entre les deux faces de ce dernier faisant varier les résistances électriques. Nous définissons ΔR_c et ΔR_f respectivement comme les variations des résistances électriques des résistances placées sur les faces chaude et froide.

$$R_{c} = R_{c_{0}} (1 + \beta \Delta T_{c})$$

$$= R_{c_{0}} + \underbrace{R_{c_{0}} \beta \Delta T_{c}}_{\Delta R_{c}}$$

$$= R_{c_{0}} + \Delta R_{c}$$
(67)

De même pour les résistance sur la face froide

$$R_f = R_{f_0} + \Delta R_f \tag{68}$$

La tension mesurée aux bornes du pont est (Equation (69)):

$$V_{mes} = V \frac{\left(R_{c_0} + \Delta R_c\right)^2 - \left(R_{f_0} + \Delta R_f\right)^2}{\left(R_{c_0} + \Delta R_c + R_{f_0} + \Delta R_f\right)^2}$$
(69)

Or, dans notre cas, les éléments résistifs utilisés pour la réalisation du capteur sont identiques, ce qui permet de mettre l'équation (69) sous la forme suivante (équation (70))

$$\frac{V_{mes}}{V} = \frac{1}{4} \frac{\left(1 + \frac{\Delta R_c}{R}\right)^2 - \left(1 + \frac{\Delta R_f}{R}\right)^2}{\left(1 + \frac{\Delta R_c}{2R} + \frac{\Delta R_f}{2R}\right)^2}$$
(70)

2.2.2 Choix d'un mode d'alimentation du capteur

L'alimentation du capteur en tension pose le problème de la sensibilité du capteur à la température. Ceci ne permet pas d'utiliser le capteur dans notre application où différents niveaux de températures sont mis en jeux. En effet,

$$\frac{dR}{R} = \beta \, dT \tag{71}$$

Or, d'après l'équation(67) :

$$\frac{dR}{R} = \frac{\beta_0}{1 + \beta_0 T} dT \tag{72}$$

Soit $\beta = \frac{\beta_0}{1 + \beta_0 T}$.

Si on considère le cas d'un pont formé par quatre résistances identiques ayant chacune une résistance électrique R, la tension d'alimentation au bornes du pont est exprimée par :

$$V = R I = R_0 \left(1 + \beta_0 T\right) I \tag{73}$$

Si on élève la température de deux résistances sur la face chaude de ΔT , leurs résistances électriques varient de ΔR . La tension de déséquilibre mesurée est donnée par

$$V_{mes} = \frac{V}{2} \frac{\Delta R}{R}$$
(74)

A ce niveau, deux cas de figure sont possibles : le pont est alimenté par une tension constante à ses bornes ou par un intensité fixe qui le traverse.

Dans le cas d'une tension constante aux bornes du pont, l'équation (74) peut s'écrire :

$$V_{mes} = \frac{1}{2} V \left(\frac{\beta_0}{1 + \beta_0 T} \right) \Delta T$$
(75)

La tension mesurée ne dépend pas uniquement de l'écart de température dT mais aussi de la température du pont T. Autrement dit, la sensibilité du pont dépend du niveau de température. Cette configuration n'est pas adaptée aux mesures sur un cycle de moulage, qui met en jeu différents niveaux de température, car elle nécessite la maîtrise de la sensibilité du capteur pour chaque température d'utilisation.

Dans le cas d'un fonctionnement avec une intensité constante traversant le pont de résistances, et en tenant compte des relations (72) et (73), la tension mesurée aux bornes du pont est donnée par :

$$V_{mes} = \frac{1}{2} R_0 \beta_0 I \Delta T$$
(76)

La tension mesurée dans ce cas ne dépend que du gradient de température, donc du flux traversant le capteur, indépendamment de la température du capteur qui n'apparaît plus dans l'équation.

2.3 Etude thermique du capteur de flux thermique

2.3.1 Formulation

D'après l'équation (66) :

$$V_{mes} = V \frac{R_c^2 - R_f^2}{\left(R_c + R_f\right)^2} = V \frac{R_c - R_f}{R_c + R_f}$$
(77)

De même, la tension mesurée à $T = T_0$ est donnée par (équation (78)):

$$V_{mes}(0) = V \frac{R_{c0} - R_{f0}}{R_{c0} + R_{f0}}$$
(78)

La variation de la tension de déséquilibre due au passage du flux thermique est donnée par :

$$\Delta V = V_{mes} - V_{mes} \left(0\right) = V \left[\frac{R_c - R_f}{R_c + R_f} - \frac{R_{c0} - R_{f0}}{R_{c0} + R_{f0}}\right]$$
$$= V \left[\frac{\left(R_c - R_f\right)\left(R_{c0} + R_{f0}\right) - \left(R_{c0} - R_{f0}\right)\left(R_c + R_f\right)}{\left(R_c + R_f\right)\left(R_{c0} + R_{f0}\right)}\right]$$
$$= V \left[\frac{2R_c R_{f0} - 2R_{c0} R_f}{\left(R_c + R_f\right)\left(R_{c0} + R_{f0}\right)}\right]$$
(79)

Les résistances chaudes et froides peuvent s'écrire sous la forme suivante (équations (80) et (81)) :

$$R_{c} = R_{c0} \left(1 + \beta \left(T_{c} - T_{0} \right) \right)$$
(80)

$$R_f = R_{f0} \left(1 + \beta \left(T_f - T_0 \right) \right)$$
(81)

En introduisant $\Delta T_c = T_c - T_0$ et $\Delta T_f = T_f - T_0$, l'équation (79) peut s'écrire :

$$\Delta V = V \left[\frac{2R_{c0}R_{f0} \left[\left(1 + \beta \Delta T_c \right) - \left(1 + \beta \Delta T_f \right) \right]}{\left(R_{c0} + R_{f0} \right) \left[R_{c0} \left(1 + \beta \Delta T_c \right) + R_{f0} \left(1 + \beta \Delta T_f \right) \right]} \right]$$
(82)

Le développement de l'équation (82) permet d'écrire :

$$\Delta V = 2V \frac{R_{c0}R_{f0}}{R_{c0} + R_{f0}} \beta \left(\Delta T_c - \Delta T_f\right) \frac{1}{R_{c0} \underbrace{\left(1 + \beta \Delta T_c\right)}_{\approx 1} + R_{f0} \underbrace{\left(1 + \beta \Delta T_f\right)}_{\approx 1}}$$
(83)

Dans le cas d'un élément résistif en platine $\beta \approx 4.10^{-3} K^{-1}$. D'autre part, nous montrons avec des simulations que les élévations de température sur le capteur $\Delta T \approx 5.10^{-2} K$. Nous pouvons supposer que $\beta \Delta T_c \ll 1$ et $\beta \Delta T_f \ll 1$. Si de plus $V_{mes}(0) = 0$, l'équation (83) se réduit à (équation (84)):

$$V_{mes} = 2V \frac{R_{c0}R_{f0}}{\left(R_{c0} + R_{f0}\right)^2} \beta \left(\Delta T_c - \Delta T_f\right)$$
(84)

Dans le cas où $R_{c0} = R_{f0} = R$ et $T_{c0} = T_{f0}$ la réponse du capteur est donnée par l'équation (85) :

$$V_{mes} = \frac{V}{2} \beta \left(T_c - T_f \right) \tag{85}$$

Le but de l'étude thermique est, d'une part, d'établir la relation entre la réponse thermique du capteur et le flux thermique qui le traverse et, d'autre part, d'étudier le comportement

thermique du capteur et son influence sur les transferts thermiques dans la partie centrale instrumentée du moule.

Le transfert de chaleur entre les faces du capteur est gouverné par la loi de Fourier (équation (86)) :

$$Q = \lambda_m \frac{T_f - T_c}{e}$$
(86)

Où *e* est l'épaisseur du capteur, λ_m la conductivité thermique du corps du capteur, T_f et T_c sont respectivement les températures de la face froide et de la face chaude.

En tenant compte du coefficient de température des résistances (β), les valeurs des résistances chaudes et froides en fonction de la températures s'écrivent respectivement (équations (87) et (88)):

$$R_c = R_0 \Big[1 + \beta \big(T_c - T_0 \big) \Big] \tag{87}$$

$$R_f = R_0 \left[1 + \beta \left(T_f - T_0 \right) \right]$$
(88)

La tension de déséquilibre du pont est donnée par l'équation (89):

$$V_{mes} = V_{+} - V_{-} = V \frac{R_{f}}{R_{f} + R_{c}} - V \frac{R_{c}}{R_{f} + R_{c}}$$
(89)

En remplaçant les résistances R_f et R_c par leurs expressions (Equations (87) et (88)) dans l'équation (89), la tension de déséquilibre en fonction des températures chaude et froide est donnée par l'équation (90):

$$V_{mes} = V_{+} - V_{-} = V \frac{\beta (T_{f} - T_{c})}{2 + \beta [(T_{f} - T_{0}) + (T_{c} - T_{0})]}$$
(90)

D'après l'équation (86) on peut écrire :

$$T_f - T_c = \frac{e}{\lambda_m} Q \tag{91}$$

La tension de déséquilibre (équation (91)) peut s'écrire sous la forme :

$$V_{mes} = V \frac{\beta \left(\frac{e}{\lambda_m} Q\right)}{\frac{R_c + R_f}{R_0}}$$
(92)

Finalement, le flux thermique traversant le capteur est donnée par l'équation (93):

$$Q = \frac{V_{mes}}{V} \frac{\lambda_m}{e} \frac{1}{\beta} \frac{R_c + R_f}{R_0}$$
(93)

Soit

$$Q = \frac{V_{mes}}{V} \frac{\lambda_m}{e} \frac{1}{\beta} \frac{R_{c0} \left(1 + \beta \left(T_c - T_0\right)\right)}{R_0} + R_{f0} \left(1 + \beta \left(T_f - T_0\right)\right)}{R_0}$$
(94)

Si de plus $R_{c0} = R_{f0} = R_0$, l'équation (94) donne :

$$Q = \frac{V_{mes}}{V} \frac{\lambda_m}{e} \frac{2}{\beta}$$
(95)

L'équation (93) donne l'expression du flux thermique en fonction de la tension d'alimentation du pont (V), de sa tension de déséquilibre (V_{mes}), de la conductivité thermique du corps du capteur λ_m et de son épaisseur e, du coefficient de température des résistances (β) et des valeurs de leurs résistances électriques (R_0 , R_c et R_f).

Dans la pratique, la détermination du flux thermique en se basant sur cette relation (équation (93)) est compliquée et présente diverses sources d'incertitudes : le coefficient de température, l'épaisseur et la conductivité thermique du corps du capteur... Une solution consiste à étalonner le capteur de flux dans la gamme de température et de flux mis en jeux.

2.3.2 Choix de l'élément résistif

Le choix des éléments résistifs sensibles formant le capteur est d'une importance majeure. Ces éléments doivent répondre aux contraintes suivantes :

- Dimensions réduites pour ne pas encombrer le montage final et éviter de perturber les transferts de chaleur.
- Température de fonctionnement supérieure à 250 °C.
- Une résistance électrique linéaire en fonction de la température.
- Un coefficient de température important pour une sensibilité accrue.

Un des matériaux les plus utilisés dans les applications de mesure de température est le platine qui est doté d'un coefficient de température élevé ($\beta \approx 4.10^{-3}/K$) et d'une très bonne tenue thermique. Dans plusieurs travaux traitant les capteurs à couches minces, les éléments sensibles sont réalisés par dépôt de couches de platine sur un substrat [165, 166].

Cette technique permet une précision de réalisation, un encombrement réduit et présente l'avantage d'obtenir des éléments sensibles directement déposés sur les faces de mesures sans agent de fixation additionnel (colle...). Cependant cette technique nécessite une grande maîtrise, des moyens matériels importants et ne permet pas une intervention rapide pour d'éventuels réparations en cas de rupture ou de tests de différentes configuration.

Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser des éléments sensibles commerciaux qui permettent une plus grande souplesse d'utilisation pour une application industrielle comme celle traitée dans ce travail. Les résistances utilisées sont des micro-éléments chauffants d'une résistance électrique de $6,8\Omega$. Ces éléments sont constitués d'une couche d'alumine (Al₂O₃) d'épaisseur 0,15 mm sur laquelle est déposé un circuit résistif en platine d'épaisseur moyenne 0,05 mm (Figure 202). Les pattes de connexion sont en platine de diamètre 0,1 mm. L'alumine est caractérisée par une conductivité thermique proche de celle de l'acier (26 -35 Wm⁻¹K⁻¹) [167]. Ces éléments chauffant sont commercialisés par la société HERAEUS (le modèle Pt 6,8 M 1020). Le coefficient de température annoncé par le constructeur est de *3,85 10⁻³ K*⁻¹.



Figure 202. élément résistif

Nous avons vérifié la linéarité de la résistance électrique des éléments résistifs choisis en fonction de température jusqu'à 200°C en mesurant la variation de la résistance électrique d'un élément résistif placé dans un four régulé en température. Une heure de stabilisation thermique est respectée entre les points de mesure. La Figure 203 montre que les éléments résistifs sont bien linéaires en fonction de la température dans la gamme de mesure étudiée.



Figure 203. Test de linéarité d'une résistance type Pt 6,8.

2.3.3 Simulation

Comme indiqué dans la Figure 198, le capteur de flux est composé d'éléments résistifs de part et d'autre d'une plaque support qui constitue le corps du capteur. L'ensemble est installé dans la partie centrale du moule et sera traversé par les flux thermiques mis en jeu lors de la cuisson.

Les simulations visent à optimiser la conception du capteur et à étudier son impact sur les transferts thermiques dans la partie centrale du moule Caracther.

Le capteur ne présente pas d'axe de révolution ce qui ne permet pas une modélisation axisymétrique. Deux modèles sous COMSOL Multiphysics[®] sont développés pour l'étude thermique du capteur de flux : un modèle 2D (Figure 204) et un Modèle 3D (Figure 205).



Figure 204. Modèle COMSOL 2D du capteur de flux



Figure 205. Modèle COMSOL 3D du capteur de flux

Comme nous l'avons déjà présenté, le flux thermique est déterminé à partir de la mesure de la tension de déséquilibre du pont provoquée par une différence de températures sur les deux faces du capteur.

La Figure 206 présente le principe de fixation d'un élément résistif dans son emplacement usiné dans la plaque d'acier. La résistance est collée au fond de la rainure par un vernis haute température et entourée d'une couche de graisse conductrice.



Figure 206. Principe d'installation d'un élément platine.

Dans ce qui suit on étudie l'effet de la réalisation du capteur et des différents matériaux mis en jeux sur la mesure de température. Cette étude numérique est réalisée sur une géométrie la plus fidèle possible à la géométrie réelle (dimensions de la plaque, des résistances et des usinages).

Les cotes réelles mesurées sur une des résistances platine sont utilisées pour la construction du modèle COMSOL (Figure 207).



Figure 207. Détail modélisation résistance

Les simulations sont faites en régimes stationnaire et transitoire. Les éléments constituants le capteur sont des résistances en platine destinées à l'origine à être utilisées comme des éléments chauffants. La mise sous tension du pont engendre des échauffements locaux par effet joule au niveau des résistances. Ces échauffements peuvent, s'ils sont importants, fausser les mesures en donnant naissance à des flux thermiques parasites.

Pour une intensité de courant traversant le pont $I = 100 \,\mathrm{mA}$, soit une puissance électrique consommée par chacune des résistances $w_e = 34 \,\mathrm{mW}$, si on suppose que la puissance électrique est totalement dissipée par effet joule, les simulations faites par le modèle COMSOL 3D montrent un auto-échauffement maximal inférieur à $0,01^{\circ}$ C. De plus, les éléments résistifs étant identiques, l'auto échauffement est symétrique par rapport au plan médian du capteur et le gradient de température dû à l'auto échauffement est nul. L'échauffement des éléments résistifs par effet joule ne nuit donc pas aux mesures du flux thermique.

2.3.3.1 Simulation en régime permanent

En régime permanent, les conditions aux limites sont deux températures, chaude et froide, sur les deux surfaces supérieure et inférieure et une surface latérale isolée (Figure 208). Pour les simulations qui suivent, les températures chaude et froide sont de 120°C et 125°C respectivement.

Comme nous l'avons déjà précisé, la mesure du flux n'est pas directe mais déduite de la mesure de l'écart de températures entre les deux faces du capteur. On s'intéresse donc, lors des simulations à l'étude de la différence de température, engendrée par le passage du flux, sur les faces du capteur et celle réellement vue par les éléments sensibles du pont dû au passage du même flux.

La Figure 209 montre les perturbations thermiques engendrées par la mise en place des éléments résistifs.



Figure 208. Configuration de simulation.

Figure 209. Températures sur les faces supérieure et inférieure du capteur.

La réponse du capteur est fonction des températures mesurées par les éléments sensibles en platine. Nous étudions l'écart de température sur les faces du capteur et celui mesuré réellement par les éléments en platine (Figure 210).



Figure 210. Mesures des températures sur les éléments résistifs.

L'écart de température entre les faces du capteur est faible du au fait de la forte conductivité thermique de l'acier ($\lambda = 20.6 \,\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$). Il est de 0,049 K et celui indiqué par les éléments sensibles est de 0,05 K. La différence entre les deux gradients de température ne dépasse pas 2 %. Comme le flux est le résultat direct de la mesure de l'écart de température, l'erreur sur la mesure du flux engendrée par l'installation des éléments résistifs est donc du même ordre de grandeur (Figure 211).



Figure 211. Effet des éléments résistifs sur les températures dans le capteur

Le circuit résistif en platine est composé de 4 branches (Figure 202), les simulations montrent une différence de température entre les 4 branches mais qui ne dépasse pas *4 mK* (Figure 212). La température dans chacune des résistances peut être considérée comme uniforme.



2.3.3.2 Simulation en régime transitoire

Nous avons besoin de la mesure du flux thermique pour les estimations en régime transitoire, pour cela nous avons aussi simulé la réponse du capteur en régime transitoire. La configuration adoptée pour les simulations de la réponse du capteur en régime transitoire est présentée sur la Figure 213. L'empilement des plaques acier et de la plaque caoutchouc est identique à celui rencontré lors du fonctionnement du moule et une impulsion de flux thermique est imposée dans la plaque supérieure en acier.



Figure 213. Configuration pour les simulations en régime transitoire

La Figure 214 présente une comparaison entre les flux thermiques sur les faces du capteur et celles sur les éléments platine à une impulsion thermique d'une durée de 20 s. Le flux thermique traversant le capteur est calculé à partir de l'écart de température sur les deux faces de la plaque capteur, ce flux est appelé « Flux plaque capteur ». De même, le flux thermique mesuré par les éléments résistif est calculé à partir de l'écart de température entre les éléments résistifs platine, ce flux est appelé « Flux résistance ». La différence entre les deux flux est appelé « Δ Flux ».



Figure 214. Flux de chaleur mesurés pour une impulsion de 20 s.

L'impulsion de flux thermique utilisée dans les simulations pour la Figure 214 est de $40.10^6 W/m^3$ pour une durée de 20 s. L'écart maximal entre le flux traversant la plaque et le flux mesuré par les éléments résistif est $\Delta Flux=15,3 W/m^2$, soit une erreur maximale de mesure de 4,08 %.

Cette différence est essentiellement due aux matériaux mis en jeux lors de la réalisation du capteur et qui ont une conductivité thermique inférieure à celle du corps du capteur en acier et une capacité calorifique supérieure, soit une diffusivité thermique moindre.

D'autre part, nous avons étudié l'effet de la durée de l'impulsion de flux et de son amplitude sur l'erreur engendrée par les éléments résistifs. Les impulsions de flux sont réglées pour obtenir le même échauffement dans le capteur que celui obtenu dans le cas de l'impulsion de 20s.

La Figure 215 représente les flux thermiques calculés pour une impulsion thermique de durée 5s et une puissance de $108.10^6 W/m^3$. L'écart maximal entre le flux traversant la plaque et le flux mesuré par les éléments résistif est $\Delta Flux=17.5 W/m^2$, soit une erreur maximale de mesure de 4,67%.



Figure 215. Flux de chaleur mesurés pour une impulsion de 5 s.

Dans le troisième cas (Figure 216), la durée de l'impulsion thermique est de 50 s pour une amplitude de $34 MW/m^3$. L'erreur de mesure ne dépasse pas 3,73%.



Figure 216. Flux de chaleur mesurés pour une impulsion de 50 s.

Les simulations présentées dans les trois figures précédentes montrent que l'erreur de mesure de flux thermique en régime transitoire, tout en restant faible, est plus importante pour les impulsions de forte amplitude et courte durée que pour les impulsions plus longues avec des amplitudes plus faibles.

2.4 Conception et réalisation

2.4.1 Conception

Comme nous l'avons précisé au début de cette partie, le capteur de flux doit être réalisé en matériau conducteur de la chaleur pour ne pas perturber le transfert thermique dans le moule. Le matériau doit également être rigide et résistant à la température pour supporter les conditions de mise en œuvre en pression et en température. Le matériau choisi, utilisé pour la réalisation de l'ensemble des plaques, est un acier (alliage Chrome dur et fortement allié de type Z30C13). La conductivité thermique de l'acier choisi est mesurée par le système Hot Disk TPS2500, la conductivité thermique moyennée sur cinq mesures est $\lambda_a = 20,6 Wm^{-1}K^{-1}$.

Deux plaques seront instrumentées dans chacun des blocs centraux : une plaque interne qu'on appellera « plaque capteur » et la plaque empreinte.

2.4.1.1 Plaque capteur

Le corps métallique du capteur est un disque de diamètre 67,8 mm et d'épaisseur 2 mm. Le diamètre choisi permet au capteur de glisser dans son emplacement dans le bloc central tout en respectant un jeu qui compense les effets de la dilatation thermique.

Les éléments résistifs utilisés pour la réalisation des capteurs sont fragiles et ne peuvent pas résister aux importantes pressions de mise en œuvre que nous souhaitons appliquer lors des mesures. De plus, le capteur doit présenter une surface parfaitement plane qui garantit la tenue mécanique et le bon transfert de chaleur. Dans ce but, nous avons doté la plaque

capteur de quatre emplacements pour l'installation des éléments résistifs (deux emplacements sur chacune des faces). Les dimensions des usinages sont présentées sur la Figure 217.

De plus, et afin de garantir une parfaite planéité de l'empilement des plaques et permettre le passage pour l'ensemble des fils gainés du capteur, un évidement de 0,5 mm de profondeur est réalisé à l'extrémité de la plaque capteur (Figure 217).



Figure 217. Plaque capteur (face 1)

Pour des raisons d'encombrement et de commodité nous avons décidé de faire passer tous les fils de connexion du même coté. Quatre perçages de *0,4 mm* de diamètre permettent de passer les fils de connexion pour faire ressortir tous les fils du même côté (Figure 218). Les perçages sont obliques avec un angle de *45*° pour éviter l'usure ou la casse des fils de cuivre (non gainés encore à ce niveau). Les dimensions des différents usinages sont présentées dans la Figure 219 et la Figure 220.



Figure 218. Plaque capteur (face 2)



Figure 219. Dimensions des usinages



Figure 220. Dimensions plaque capteur

Les usinages sont réalisés par électroérosion par enfonçage utilisant des électrodes en cuivre usinées dans les formes et les dimensions des différents emplacements et rainures conçus.

2.4.1.2 Plaque empreinte

Les plaques empreintes sont en contact direct avec le caoutchouc et permettent donc, si elles sont instrumentées, des mesures plus proches et plus réactives que celles faites par l'instrumentation de la plaque capteur qui est séparée du caoutchouc par la plaque empreinte.

La Figure 221 et la Figure 222 présentent la conception de la plaque empreinte. L'emplacement et les dimensions réservées aux éléments résistifs pour le capteur de flux sont identiques à ceux de la plaque capteur.







Figure 222. Plaque empreinte face 2. (A) emplacement résistances (B) thermocouple (C) passages connexions

2.4.1.3 Thermocouples

La régulation thermique du moule et la méthode d'estimation des paramètres physiques nécessitent des mesures de température. La qualité de régulation et la précision des identifications des paramètres dépendent de la qualité de ces mesures. Dans ce but, le moule est instrumenté avec dix-huit thermocouples. Ils sont installés dans chacun des deux blocs centraux symétriquement par rapport au plan médian de la pièce. Les emplacements des thermocouples sont présentés sur la Figure 223. Les positions des thermocouples sont choisies de façon à pouvoir mesurer la distribution radiale de la température dans le bloc central ainsi que les températures sur l'axe central dans les plaques instrumentées Figure 223.



Figure 223. Positions thermocouples

Pour simplifier leur identification, les thermocouples sont repérés par un code (Figure 224). *H* indique les thermocouples de la partie haute et *B* ceux de la partie basse.



Figure 224. Numérotation des thermocouples

Les thermocouples sont utilisés comme suit:

- (1) : Asservissement de la résistance de garde (mesure) et mesure de la distribution radiale de la température.
- (2), (3), (4) : mesure de la distribution radiale de la température.
- (5) : asservissement de la résistance de garde (consigne) et mesure de la distribution axiale de la température
- (6) : Mesure de la température à la surface du caoutchouc.
- (7) : Régulation de maintien.
- (8), (9) : mesure de la distribution axiale de la température.

2.4.2 Réalisation

La découpe des plaques est faite par électroérosion à fil tandis que les emplacements des éléments résistifs et les rainures pour thermocouples sont réalisés par électroérosion à enfonçage. Les surfaces des plaques ont subi un procédé de correction d'état afin d'avoir le meilleur contact possible lors de l'empilement, réduisant les effets des résistances thermiques de contact. Les plaques réalisées sont présentées sur les Figure 225 à Figure 228.





Figure 227. Plaque empreinte avec capteur face 1



Figure 228. Plaque empreinte avec capteur face 2

Une deuxième version des plaques empreintes est réalisée, ces plaques sont identiques aux plaques empreintes présentées dans la Figure 227, mais ne sont pas dotées d'éléments résistifs pour capteur de flux (Figure 229, Figure 230).



Les pattes platine des résistances sont de 10 mm de longueur pour 0,1 mm de diamètre chacune, la connexion électrique est assurée par des fils en cuivre émaillé de diamètre 0,1 mm et qui sont soudés sur les pattes en platine des résistances (Figure 231 et Figure 232).







Figure 232. Détail point de soudure

Pour réaliser ces soudures par points, fines et précises, nous avons adapté un appareil de contrôle destiné à l'origine aux divers tests sur les circuits électroniques miniatures (Figure 233). L'appareil d'origine se compose d'une binoculaire équipée d'une caméra numérique, d'un plateau de maintien des circuits électriques par vide d'air, de deux bras à déplacements micrométriques et d'une source lumineuse réglable. Afin de convertir cet appareil en un appareil de soudure par point, nous avons développé un boîtier de soudure capable de fournir des décharges électriques à puissances réglables commandées par une pédale. Le boîtier de soudure est relié, d'une part à une plaque de cuivre sur laquelle sont déposées les composantes à souder et, d'autre part, à la pointe de soudure. La pointe de soudure est une aiguille en tungstène de diamètre 0,2 mm.



Figure 233. Machine de soudure par point

Après soudage, toutes les parties métalliques sont revêtues d'une couche de vernis haute température à base de silicone pour les isoler électriquement et éviter tout court-circuit éventuel.

Chaque fil est ensuite passé dans une gaine en téflon résistante à des températures jusqu'à 300°C. Les gaines utilisées sont de 0,2 mm de diamètre extérieur et 0,15 mm de diamètre intérieur. L'utilisation de la gaine permet de protéger les fils mécaniquement des coupures accidentelles et de faciliter leur manipulation lors de la réalisation du capteur et de son installation dans le moule.

Les éléments résistifs sont fixés dans leurs emplacements par une couche du même vernis silicone et recouvert d'une couche de graisse conductrice haute température.

Les thermocouples utilisés sont des thermocouples de type **K** (chromel/Alumel), de 50 μ m de diamètre. Ils sont soudés directement sur l'acier des plaques. Ce choix permet d'avoir des réponses thermiques rapides mais oblige à soigner l'isolation électrique des plaques vis-à-vis des signaux parasites. La soudure est faite par point avec le même dispositif présenté sur la Figure 233. La pointe de soudure en aiguille permet des soudures de bonnes qualités dans la rainure de largeur 0,3 mm. La Figure 234 montre un exemple de soudure de thermocouple. Après soudure, les rainures sont remplies de vernis haute température permettant le maintien des thermocouples.



Figure 234. Thermocouple. (A) rainure (B),(D) fils thermocouple (C) point de soudure

La Figure 235 présente une plaque empreinte à une étape intermédiaire de réalisation. Sur cette figure on distingue un élément résistif installé (A(Figure 235)) avec ses fils de connexion qui sont plaqués dans la rainure, les fils de connexion d'un élément sensible sur la face 2 (C) qui passent par les orifices de connexion (B(Figure 235)). Les fils de connexion (D(Figure 235)) et les thermocouples (F(Figure 235)) sont gainés à partir de la fin des rainures (E(Figure 235)). La plaque empreinte comporte un usinage pour la résistance de garde (H(Figure 235)).



Figure 235. Capteur empreinte réalisé

Dans leurs formes finales, les plaques instrumentées avec les capteurs des flux thermiques et les thermocouples sont présentées par la Figure 236 et la Figure 237.



Figure 236. Plaque capteur finalisée.



Figure 237. Plaque empreinte finalisée

2.4.3 Système d'alimentation des capteur et d'acquisition des signaux

Comme nous l'avons montré précédemment, lors des mesures du flux thermique, la valeur de la tension de déséquilibre du pont dépend de la valeur de l'intensité traversant ses branches. Cette tension et de faible valeur (<1mV), tout bruit ou signal parasite entachant le signal d'entrée (intensité d'alimentation) se répercute sur le signal de sortie et fausse la mesure du flux thermique. L'utilisation d'une alimentation stabilisée de qualité, d'un blindage intégral des fils d'alimentation et d'un transformateur d'isolement sur la ligne électrique permet de diminuer au maximum les bruits parasites. L'alimentation stabilisée utilisée est un appareil de marque YOKOGAWA GS210 qui permet de fonctionner en tension constante ou en intensité imposée (courant imposé).

Le signal de déséquilibre du pont est de très faible valeur, un amplificateur différentiel Tectronix type ADA400A est utilisé pour amplifier le signal utile.

Le système d'acquisition des données est une centrale d'acquisition DAS1000 de marque SEFRAM pour l'acquisition et l'enregistrement du signal. Les signaux de températures

délivrés par les thermocouples sont passés par une boite froide pour la compensation de la soudure froide. La température de la référence froide est mesurée par une sonde platine. Le principe d'acquisition est présenté sur la Figure 238.



Figure 238. Principe de la chaîne d'acquisition

Afin d'optimiser au maximum l'alimentation électrique des capteurs de flux et l'acquisition du signal de flux, un boîtier électrique est développé pour chacune des partie du moule (haute et basse). Chaque boîtier permet, d'une part, d'alimenter les deux capteurs avec lesquels est équipé chacun des blocs centraux et, d'autre part, l'acquisition des tensions mesurées via des connexions BNC (Figure 239).



Figure 239. Boîtier d'alimentation capteur

2.5 Etalonnage

Contrairement aux capteurs réalisés en dépôt direct de couche mince sur un substrat, les relations mathématiques reliant la tension de déséquilibre du pont au flux thermique traversant le capteur sont difficiles à établir dans notre cas. Ceci est dû à la méthode de réalisation du capteur qui ne nous permet pas de maîtriser les épaisseurs de vernis utilisées pour le collage des éléments sensibles et les épaisseurs des couches de graisse thermique ou de connaître parfaitement les épaisseurs des éléments en platine et la couche céramique de chaque résistance utilisée.

Pour cela, nous avons opté pour un étalonnage en régime stationnaire avec un flux thermique connu. Cet étalonnage présente un avantage majeur, il est réalisé dans le moule et aux températures de mise en œuvre. Ceci permet de prendre en compte les échanges thermiques avec le corps du moule.

Le flux thermique est généré par une résistance chauffante (qu'on appellera résistance d'étalonnage) de même type que celles utilisées pour les impulsions thermiques (chapitre 2). La résistance est prise en sandwich entre deux couches de cuivre, le cuivre est choisi pour sa bonne diffusivité thermique qui assure une homogénéité de la température à la surface de la résistance. L'ensemble mesure 2 mm d'épaisseur (soit l'épaisseur moyenne prévue pour la pièce caoutchouc à mouler) pour 68 mm de diamètre.

La résistance est placée dans l'empreinte du moule et le contact thermique est assuré par deux couches de graisse thermique haute température à base de silicone appliquées sur les deux surfaces de la résistance. Une garde isolante en caoutchouc assure l'isolation thermique de la surface latérale de la résistance (Figure 240).



Figure 240. Configuration d'étalonnage

L'empreinte étant de géométrie variable, l'état de contact entre la résistance et les plaques empreintes dépend de la position de la tête du vérin. Pour s'assurer du bon contact entre les surfaces de la résistance d'étalonnage et les plaques empreinte, une puissance de chauffage est envoyée dans la résistance avec la tête du vérin en position basse, nous augmentons la position du vérin jusqu'à stabilisation du signal des deux capteurs indiquant que la résistance est bien en contact avec les plaques empreintes. Afin de vérifier le comportement des capteurs vis-à-vis de la variation de température, l'étalonnage est fait sur plusieurs paliers de température. A chaque température, et après un temps suffisant d'établissement du régime permanant, plusieurs niveaux de puissances de chauffage sont générés par la résistance d'étalonnage Figure 241.



Figure 241. Principe de l'étalonnage

En supposant que la puissance électrique injectée dans la résistance est transformée en totalité en flux thermique par effet joule et que ce flux thermique passe symétriquement et d'une façon égale dans les blocs supérieur et inférieur du moule, la réponse électrique des capteurs en fonction de la densité du flux thermique les traversant peut être déterminée.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, seul le fonctionnement avec une intensité constante permet de contourner la difficulté de variation de la sensibilité du capteur en fonction de la température. La Figure 242 montre un exemple d'étalonnage à tension constante aux bornes du capteur. Malgré le fait que les courbes d'étalonnage soient linéaires pour les trois températures, on remarque la variation nette de la sensibilité du capteur mise en évidence par la variation des pentes des courbes d'étalonnage.



Figure 242. Courbe d'étalonnage à tension imposée

La Figure 243 présente la courbe d'étalonnage d'un des capteurs réalisé, à quatre niveaux de températures représentatives des températures de mise en œuvre (injection – moulage): 100°C, 120°C, 140°C et 160°C. Les courbes d'étalonnage montrent, d'une part, une parfaite linéarité des mesures de la tension délivrée par le capteur en réponse à la variation du flux thermique qui le traverse, et d'autre part, que la sensibilité du capteur est indépendante de la température de mesure.



Figure 243. Exemple de courbe d'étalonnage alimentation courant imposé

2.6 Tests du capteur

2.6.1 Réponse à une excitation périodique

Dans le but d'étudier le comportement et la réponse du capteur réalisé, nous avons procédé à une série de tests qui consistent à mesurer la réponse du capteur pour diverses excitations thermiques. La configuration utilisée lors des mesures est présentée dans la Figure 244. La résistance utilisée pour l'étalonnage est placée dans l'empreinte du moule. Pour les simulations, cette résistance est assimilée à une plaque de cuivre (*2mm* de cuivre entourant une résistance d'épaisseur *0,2 mm*)



Figure 244. Configuration de test du capteur

La Figure 246 présente la réponse du capteur à une excitation périodique en flux thermique. Le flux thermique périodique est obtenu en maintenant le bloc supérieur à une température de 141°C (T°_{sup} (Figure 244)) et de faire varier la température du bloc inférieur de ±5°C (T°_{inf} (Figure 244)) autour de cette température (Figure 245). On définit ΔT comme la différence entre ces deux températures $\Delta T = T_{sup} - T_{inf}$. Le but de ce premier test est l'étude de la réponse du capteur en fonction du sens du flux thermique qui le traverse.



Figure 245. Cycles de températures pour test d'hystérésis

La Figure 246 montre que le capteur de flux revient à sa situation initiale à flux nul et que la valeur du flux thermique mesurée est indépendante du sens du flux traversant le capteur.



Figure 246. Etude de l'hystérésis

La Figure 248 présente la réponse du capteur à une excitation périodique triangulaire. Pour obtenir un flux thermique périodique nous procédons avec le même principe utilisé dans le cas précédent en faisant varier la température du bloc inférieur avec un signal triangulaire d'amplitude $5^{\circ}C$ (Figure 247).



Figure 247. Températures programmées pour l'obtention d'un flux thermique périodique.



Figure 248. Réponse du capteur de flux à une excitation périodique en triangle

2.6.2 Réponse à une impulsion thermique

La méthode d'estimation que nous avons adopté met en jeu des impulsions de flux thermique pour l'estimation des paramètres en régime transitoire.

La Figure 249 montre la réponse du capteur à des impulsions de flux thermique d'une durée $t_{pulse}=10s$. La tension d'alimentation de la résistance d'étalonnage variant de 10 V à 18 V.

La Figure 250 montre la réponse du capteur à des impulsions de même amplitude de durées allant de 5 s à 20 s.

Les deux figures montrent que la réponse du capteur est sensible aux variations de la puissance et de la durée de l'impulsion thermique.



Figure 249. Réponse du capteur à des excitations de même durée et de différentes amplitudes



Figure 250. Réponse du capteur à des excitations de même puissance et de différentes durées

2.6.3 Réponse à un échelon de flux

La réponse à une excitation thermique en échelon permet d'établir l'équation différentielle qui régit le fonctionnement du capteur. La Figure 251 présente la réponse de capteur à l'échelon de flux thermique imposé. On remarque que la réponse à l'échelon du capteur est caractéristique d'un système de premier ordre.



Figure 251. Réponse du capteur à un échelon de flux thermique

Un système de premier ordre est caractérisé par la relation entre le signal d'entrée E(t) et le signal de sortie S(t)



Figure 252. Système de premier ordre

La réponse du capteur du capteur, assimilé à un système de premier ordre, à un échelon de flux thermique est donnée par la relation (96):

$$S(t) = K\left(1 - e^{\left(-t/\tau\right)}\right) \tag{96}$$

Où *K* est la valeur maximale de la réponse du système.

Pour $t = \tau$, la réponse du système est $S(\tau) = K(1-e^{-1}) = 0,63 K$. Dans le cas présent (Figure 251) la valeur maximale du signal de sortie délivré par le capteur est $K = 1,36.10^{-2}V$, soit $\tau = 2,7s$.

Or, d'après l'étalonnage, la sensibilité du capteur testé est $42989 Wm^{-2}V^{-1}$.

$$2,7\frac{dS(t)}{dt} + S(t) = 42989E(t)$$
(97)

Conclusion

Ce chapitre est dédié au développement et la réalisation de l'instrumentation thermique permettant la mesure des températures et des flux de chaleur mis en jeux lors des procédures d'estimation des propriétés thermiques. La revue bibliographique au début de ce
chapitre a montré que les capteurs de flux commerciaux ainsi que la plupart des techniques de mesure des flux de chaleur ne sont pas adaptés à notre application à cause de leur fragilité dans les conditions de mise en œuvre, de leur manque de sensibilité ou de leur encombrement. Nous présentons une solution de mesure constituée d'un capteur de flux thermique composé d'un pont de Wheatstone formé par quatre résistances en platine, de faible encombrement, de forte sensibilité et avec un impact minimal sur le transfert thermique dans le moule. Le dimensionnement thermique et mécanique ainsi que l'étude électrique de ce capteur font l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

L'étalonnage des capteurs est réalisé dans le moule, et dans les conditions thermiques de mise en œuvre. L'étude des réponses des capteurs à divers types d'excitations thermiques fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

Chapitre 5 Résultats expérimentaux

Introduction

Le moule Caracther, dont la conception est la réalisation ont fait l'objet du Chapitre 4, permet des mesures de températures et de flux de chaleur en régimes stationnaire et transitoire dans les conditions de mise en œuvre.

Ce chapitre est dédié à l'exploitation des résultats des mesures issues du dispositif expérimental dans le but de déterminer les propriétés thermiques du mélange Thermel en fonction des paramètres de mise en œuvre. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température et de la pression à partir de mesures en régime stationnaire. La deuxième partie traite le problème de la détermination des propriétés thermiques, conductivité thermique et chaleur spécifique, en régime thermique transitoire. Cette partie débute par le développement de la méthode d'estimation des paramètres basée sur une procédure inverse. Les résultats d'estimations des propriétés thermiques et discutés.

Nous rappelons que pour alléger la rédaction, la 'densité de flux thermique' mesurée sera notée 'flux thermique'.

1 Mesures en régime stationnaire

Les mesures en régime stationnaire permettent de déterminer la conductivité thermique. Les mesures se font sur des paliers de température stationnaires.

Dans le cas général l'équation de transfert de chaleur peut s'écrire sous la forme :

$$\rho(p,T,\alpha)C_p(p,T,\alpha)\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha_d T \frac{\partial P}{\partial t} = \vec{\nabla} \Big(\lambda(p,T,\alpha)\vec{\nabla}T\Big) + \rho(p,T,\alpha)\Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$
(98)

Dans cette partie, on s'intéresse uniquement aux transferts thermiques, l'équation de la cinétique de vulcanisation n'est pas prise en compte. De plus, les mesures se font sur des isobares, l'équation qui régit les transferts de chaleur dans chacun des éléments (plaque caoutchouc, plaque capteur et plaque empreinte) se réduit à l'équation(99).

$$\rho_i(T)C_{pi}(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_i(T)\Delta T$$
(99)

1.1 Validation de l'hypothèse du transfert unidirectionnel

Les mesures de la conductivité thermique en régime stationnaire à partir de mesures de l'écart de température sur les faces de la pièce et le flux thermique qui la traverse, nécessitent un transfert monodimensionnel de chaleur dans la pièce et dans les blocs centraux du moule. Ce transfert 1D a été une des contraintes à respecter lors du dimensionnement et de la conception du moule et de l'instrumentation thermique présentés dans les chapitres 3 et 4. Le transfert 1D est obtenu en grande partie par l'utilisation des résistances de garde qui permettent de compenser les pertes thermiques.

Pour vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons procédé à la mesure des températures sur la plaque empreinte du bloc inférieur en imposant un écart de température de part et d'autre d'une pièce caoutchouc placée dans l'empreinte du moule (Figure 253).



Figure 253. Configuration de validation du transfert thermique 1D

La Figure 254 présente les températures mesurées sur la plaque empreinte sans garde latérale. Les mesures montrent que l'écart de température sur la plaque empreinte⁴ est important et avoisine *2 K*. Cet écart se réduit à *0,5 K* sur la zone de mesure, mais reste important comparé aux variations de températures que nous souhaitons détecter. Un tel écart de température sur une plaque en acier de forte conductivité se traduit inévitablement par des pertes thermiques latérales importantes.



Figure 254. Températures sur la plaque empreinte sans gardes latérales

⁴ Le lecteur pourra se reporter au chapitre 3 pour les détails de la conception des blocs centraux.

En activant les gardes latérales (Chapitre 2 §2.2.3.3), l'écart de température sur toute la plaque se réduit à 0,06 K et ne dépasse pas 0,04 K sur la zone de mesure. Ce faible écart de température permet de valider l'hypothèse d'un transfert de chaleur mono dimensionnel suivant l'axe z dans le moule.



Figure 255. Températures sur la plaque empreinte avec gardes latérales

1.2 Effet de la température sur la variation de la conductivité thermique

Dans cette partie, les mesures sont faites sur un échantillon de caoutchouc Thermel complètement cuit ($\alpha = 1$). Ceci permet d'étudier l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température indépendamment de l'avancement de la réaction.

L'échantillon étudié est un disque de 2 mm d'épaisseur et 120 mm de diamètre. L'échantillon est placé dans l'empreinte du moule et un écart de température est imposé entre ses deux faces. Les températures chaude et froide sont imposées respectivement par les blocs supérieur et inférieur du moule. Les mesures des températures et du flux sont faites en respectant la configuration présentée sur la Figure 256.



Figure 256. Configuration des mesures en régime stationnaire

Les conditions aux limites T_{chaude} (bloc supérieur) et T_{froide} (bloc inférieur) sont imposées via les régulateurs qui commandent les circuits de chauffage et de refroidissement. Les températures utilisées pour le calcul de la conductivité thermique, T_{sup} et T_{inf} , sont mesurées par les thermocouples placés sur les faces supérieures des plaques empreinte⁵. Nous notons $\Delta T = T_{sup} - T_{inf}$, l'écart de température.

Trois séries de mesures sont réalisées sur des isothermes allant de 40 °C à 160 °C : une série de mesure avec un écart de température $\Delta T = 5 K$ entre les faces de l'échantillon, une série avec un écart $\Delta T = 2 K$ et une troisième avec un écart de température $\Delta T = 1 K$. La Figure 257 présente un exemple de mesure en régime stationnaire. Les températures de consignes sont $T_{chaude} = 105^{\circ}C$ et $T_{froide} = 100^{\circ}C$ respectivement pour les bloc supérieur et inférieur. La mesure débute par une période de stabilisation thermique avec des températures de consigne $T_{chaude} = T_{froide} = 100^{\circ}C$.

⁵ Le lecteur pourra se référer au détail de l'instrumentation Chapitre 4.



Figure 257. Exemple de mesures en régime stationnaire ($\Delta T=5\,K$)

Nous remarquons un décalage de 0,75 K entre les consignes et les températures mesurées. Ceci est dû principalement, d'une part, aux erreurs de mesure des températures des références froides au niveau des régulateurs et, d'autre part, au fait que les températures de consignes sont mesurées à des points différents. Ce décalage n'est pas gênant tant qu'il est pris en compte lors des calculs.

Les dépassements observés sur les deux thermocouples (0,9 K et 0,33 K) après les montées en température proviennent des réglages PID des régulateurs. Nous avons préféré des réglages qui conduisent à une 'parfaite' stationnarité des températures, au détriment de ces faibles dépassements (over shoot).

La Figure 258 représente le flux et l'écart de température mesurés pour $\Delta T = 5 K$ autour de 100°C. Pour une température supérieure consigne $T_{sup} = 105^{\circ}C$ et une température inférieure consigne $T_{inf} = 100^{\circ}C$. L'écart de température moyen mesuré est $\Delta \overline{T} = 4,97 K$ avec un écart type $\sigma_{\Delta \overline{T}} = 0,06 K$, soit une différence entre l'écart de température consigne et l'écart de température mesuré qui ne dépasse pas 0,5%.



Figure 258. Flux thermique et écart de température

Le signal du flux thermique est proportionnel à l'écart de température mais présente des fluctuations absentes sur la mesure de l'écart de température ΔT . Ces fluctuations sont pourtant d'origine thermique. En effet, la sensibilité importante du capteur de flux se traduit par la détection de toutes les fluctuations thermiques, notamment celles dues au système de régulation et observées sur la Figure 258. La Figure 259 compare le signal de flux thermique et la température mesurée par le thermocouple B7, thermocouple situé au plus près de la régulation (Figure 274). On constate que les deux signaux sont sensibles aux variations de la régulation. Ces fluctuations sont très fortement amorties au niveau des autres thermocouples.

La Figure 260 présente un exemple de mesure de flux thermique « à froid » sans régulation thermique. Cette mesure nous permet de caractériser le bruit de mesure intrinsèque à l'ensemble capteur/chaîne d'acquisition hors régulation thermique. L'écart type du bruit du signal enregistré est de 1,73 Wm⁻², une valeur qui reste faible comparée aux flux thermiques mis en jeux lors des mesures.

Le bruit de mesure combine le bruit électrique (alimentation du capteur et de la chaîne d'acquisition) et l'effet de l'auto-échauffement du capteur dû à l'effet joule.



Figure 259. Comparaison entre le flux thermique et la température de régulation



Figure 260. Signal du capteur de flux en l'absence de régulation thermique

Les mesures des températures et du flux thermique sont faites après un temps de stabilisation permettant l'établissement du régime stationnaire. Les conductivités thermiques sont calculées à partir de la loi de Fourier en utilisant les températures et le flux moyennés sur la partie stationnaire du signal (200s – 800s).

Les mesures effectuées avec un écart de température $\Delta T = 1K$ entre les deux faces de l'échantillon ne sont pas exploitables pour les basses et hautes températures. En effet, ces deux configurations (basses et hautes températures) correspondent à une intensification des fluctuations thermiques dues à la régulation, ce qui rend difficile le traitement des signaux

de flux thermique. Une régulation des paramètres P.I.D des régulateurs est nécessaire pour avoir un système « moins réactif ».

| | 40°C | 60°C | 80°C | 100°C | 120°C | 130°C | 140°C | 160°C |
|---------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|-------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| $\lambda(\Delta T = 5 \circ C)$ | 0,223 | 0,218 | Non effectuée | 0,207 | 0,202 | 0,199 | 0,182 | 0,176 |
| $\lambda(\Delta T=2^{\circ}C)$ | 0,214 | 0,218 | 0,210 | 0,204 | Non effectuée | Non effectuée | 0,188 | Non exploitable |
| $\lambda(\Delta T=1^{\circ}C)$ | Non exploitable | Non exploitable | 0,215 | 0,206 | Non exploitable | 0,200 | Non exploitable | Non exploitable |

Les résultats des mesures sont regroupés dans le Tableau 8

Tableau 8. Conductivité thermique en W.m⁻¹.K⁻¹en fonction de la température. Mesure en régime stationnaire

La Figure 261 et la Figure 262 présentent la variation de la conductivité thermique du mélange Thermel 1 cuit en fonction de la température entre 40 °C et 160 °C.



Figure 261. Variation de la conductivité thermique en fonction de la température ($\Delta T = 5 K$)



Figure 262. Variation de la conductivité thermique en fonction de la température

Les résultats des mesures montrent une diminution régulière de la conductivité thermique du mélange étudié en fonction de la température. Cette diminution est caractéristique des polymères et est en accord avec les mesures sur des mélanges caoutchoucs présentées par Hands et Horsfall [61] et Dashora [81]. Les résultats montrent une variation importante de la conductivité thermique de mélange étudié qui atteint 21% sur la plage de température 40°C à 160°C.

Nous ne disposons pas de mesures de référence de la variation de conductivité thermique du mélange Thermel en fonction de la température. Cependant, les conductivité calculées à 40° C ($\lambda = 0,223Wm^{-1}K^{-1}$ pour $\Delta T = 5K$ et $\lambda = 0,214Wm^{-1}K^{-1}$ pour $\Delta T = 2K$) sont en accord avec la conductivité thermique mesurée par le système Hot Disk pour un échantillon Thermel cuit dans le ($\lambda = 0,211Wm^{-1}K^{-1}$ Chapitre 2).

Les résultats présentés dans la Figure 261 et la Figure 262, montrent un changement de pente aux alentour de 130°C. A ce stade de l'étude, nous ne disposons pas d'un nombre suffisant de mesures pour confirmer cette tendance. Cependant, nous avons effectué des mesures d'Analyse Thermogravimétrique sur chacun des composants du mélange Thermel et nous avons observé que la température de changement de pente correspond avec la température de fusion du soufre. Cet aspect fera l'objet de plus amples analyses.

1.3 Effet de la pression sur la variation de la conductivité thermique

Dans cette partie, nous nous intéressons aux premiers essais réalisés pour étudier l'effet de la pression sur la variation de la conductivité thermique du mélange étudié.

L'étude porte sur un échantillon cuit réalisé dans le moule avec le mélange Thermel. La pièce est cuite à 150 °C sous une pression de 20 bars (pour compacter le mélange et éviter les porosités).

Après cuisson complète, nous avons procédé à la variation de la pression dans l'empreinte par le déplacement du vérin qui induit la compression de la matière. La Figure 263 présente la variation de la pression en fonction du déplacement du vérin. La variation de la pression est proportionnelle au déplacement du vérin.



Figure 263. Variations de la pression matière et du déplacement du vérin

La Figure 263 montre une bonne régulation en position de la tête du vérin ((a) Figure 264). Cependant, on remarque une difficulté au niveau de la stabilisation de la pression et ce malgré la stabilisation de la position du vérin ((b) Figure 264). La variation de la pression à volume constant peut être attribuée à un phénomène de relaxation au sein de l'élastomère. Lors du déplacement du vérin l'augmentation de la pression dans la matière est instantanée ((c) Figure 264).



Figure 264. Phénomène de relaxation ((a) Figure 263)



Figure 265. Stabilisation en pression ((b) Figure 263)

Pour l'étude de l'effet de la pression sur la conductivité thermique, nous avons imposé un écart de température entre les faces de la pièce élastomère et nous avons fait varier la pression de la matière dans l'empreinte en modifiant la position de la tête du vérin. La Figure 266 montre la variation de l'écart de température sur trois isobares. Les isothermes ((a), (b) et (c) Figure 266) sont difficiles à obtenir à cause du phénomène du relaxation.



Figure 266. Effet de la variation de la pression sur l'écart de température entre les faces de la pièce

La Figure 267 présente la variation de la conductivité thermique en fonction de la pression dans l'empreinte. La figure présente trois points de mesure à cause de la difficulté d'obtenir des isothermes exploitables lors de nos premières mesures.

Les mesures montrent une augmentation de la conductivité thermique en fonction de la pression. Cette évolution est en accord avec l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la pression montré par d'autres études que nous avons présentées dans la partie bibliographique.

A ce stade de l'étude nous nous ne pouvons pas tirer plus de plus amples conclusions sur l'effet de la pression, d'autres mesures sont en cours de réalisation.



Figure 267. Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression

2 Mesures en régime transitoire

Les propriétés thermiques en régime transitoire sont identifiées par inversion des mesures de températures.

2.1 Problème inverse et méthodologie de résolution

Dans cette partie, nous présentons un aperçu sur les problèmes inverses, leur type ainsi que leur caractère mal posé. Ensuite, nous présentons des généralités sur la méthodologie de résolution d'un problème inverse de conduction de la chaleur. Nous présentons brièvement les différents critères d'estimation, les estimateurs correspondants et les algorithmes de minimisation les plus utilisés.

2.1.1 Généralités sur les problèmes inverses

Un problème est dit « inverse » par opposition à un problème direct. Le problème direct consiste à formuler le système d'équations, qui régit le phénomène physique étudié et à le résoudre, analytiquement ou numériquement, en supposant que tous les paramètres entrant en jeux sont connus. Le problème ainsi formulé fournit une réponse Y à une excitation X (Y = f(X)). Pour un problème de conduction de la chaleur, X et Y peuvent être des températures ou des flux thermiques.

Cependant, la formulation directe s'avère insuffisante dès que les propriétés du milieu étudié ou les conditions aux limites du problème physique sont inconnues. On a alors recours à la résolution du problème inverse qui permet de remonter aux grandeurs inconnues. Le problème inverse consiste alors à reconstruire le vecteur X (vecteur d'entrée) connaissant le vecteur de sortie Y : $X = f^{-1}(Y)$.

Un problème inverse est dit bien posé s'il répond aux trois critères suivants :

- le système d'équations admet une solution
- la solution de ce système est unique
- la solution de ce système est stable

Si l'une de ces conditions n'est pas vérifiée, le problème est dit mal posé [168].

En général, la résolution d'un problème de transfert de chaleur nécessite la connaissance de la géométrie du système, des propriétés thermo-physiques des matériaux mises en jeu, des conditions initiales, des conditions aux limites et des éventuelles sources thermiques. Lorsqu'une ou plusieurs de ces quantités sont inconnues le problème direct est impossible à résoudre. La résolution du problème inverse permet de remonter à ces inconnues.

Les problèmes inverses sont rencontrés dans de nombreux domaines et peuvent être classés en deux grandes familles :

- Les problèmes d'inversion de mesures permettant de remonter à l'état initial, à l'estimation des paramètres physiques, à l'estimation des sources et des conditions aux limites [169-171].
- Les problèmes de conceptions optimales d'expérience (position des capteurs, nature des matériaux...) et le déroulement des mesures (nature de la source, durée de l'excitation, fréquence d'échantillonnage, durée de l'acquisition...) [172].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des problèmes inverses de la conduction de chaleur en l'absence de sources internes.

2.1.2 Méthodologie de résolution

La résolution d'un problème inverse de conduction de chaleur débute par le développement du modèle direct reliant l'excitation à la réponse avec la prise en compte des conditions initiales et aux limites. La détermination des paramètres est effectuée par la minimisation de l'écart entre les mesures expérimentales et la réponse du modèle direct.

L'étape de construction du modèle thermique direct est suivie de l'étude de sensibilité du modèle par rapport aux divers paramètres, notamment les paramètres que nous souhaitons estimer.

Enfin nous pouvons estimer les paramètres inconnus par la minimisation du critère basé sur l'écart entre les mesures et la réponse du modèle thermique.

Le principe très classique de résolution du problème inverse est représenté sur la Figure 268. L'estimation des paramètres est le résultat de la minimisation de l'écart entre les mesures expérimentales du système physique en réponse à une excitation connue et la réponse d'un modèle numérique, décrivant le système physique, à la même excitation. La minimisation de l'écart est généralement le résultat d'une procédure itérative. La minimisation débute par l'introduction d'un vecteur paramètres aléatoire (paramètres initiaux) qui est ajusté à chaque itération.



Figure 268. Principe de l'estimation des paramètres

Les mesures expérimentales sont définies par la relation (100):

$$Y = [Y_1, \dots, Y_i, \dots, Y_n]^T$$
(100)

Et la réponse calculée par le modèle direct donnant le vecteur des températures calculées par la relation:

$$T\left(t,\beta_{1},\ldots,\beta_{m}\right)=\left[T_{1},\ldots,T_{i},\ldots,T_{n}\right]^{T}$$
(101)

Où β_i représentent les propriétés thermo-physiques.

Généralement, les mesures expérimentales sont entachées de bruit de mesures (équation (102)) :

$$T = Y + \eta \tag{102}$$

Avec η un bruit de mesure additif, Gaussien et d'écart type constant.

2.1.3 Sensibilités

L'identification d'un paramètre n'est possible que si la réponse du modèle thermique est sensible à sa variation. Plus le modèle est sensible à la variation du paramètre plus sa détermination est aisée et précise.

Les coefficients de sensibilité X_{ij} sont définis comme la dérivée première de la température $T_{ij}(Q)$ à l'instant transport ou population Q_{ij}

 $T_i(eta)$ à l'instant t_i par rapport au paramètre eta_i :

$$X_{ij} = \frac{\partial T_i(\beta)}{\partial \beta_i}$$
(103)

Ainsi, la matrice de sensibilité X est définie comme suit :

$$X = \begin{bmatrix} X_{11}, \dots, X_{1m} \\ X_{21}, \dots, X_{2m} \\ \vdots \\ \vdots \\ X_{n1}, \dots, X_{nm} \end{bmatrix}$$
(104)

Où *m* et *n* représentent respectivement le nombre des paramètres inconnus et le nombre des mesures effectuées. En pratique, nous procédons au calcul des coefficients de sensibilité par la méthode des différences finies :

$$X_{ij} = \frac{T_i(\beta_1, \dots, \beta_j + \delta\beta_j, \dots, \beta_m) - T(\beta_1, \dots, \beta_j, \dots, \beta_m)}{\partial\beta_i}$$
(105)

Pour pouvoir comparer ces coefficients X_{ij} , qui n'ont pas forcément les mêmes dimensions, on introduit les coefficients de sensibilités réduits définis par:

$$\bar{X}_{ij} = \beta_j \, \frac{\partial T_i(\beta)}{\partial \beta_j} \tag{106}$$

L'analyse des coefficients de sensibilité permet l'optimisation de la procédure de détermination des paramètres inconnus. Si l'un de ces coefficients est de valeur plus faible (voire nulle) que les autres, le paramètre correspondant est dit non actif. La procédure d'estimation peut alors être simplifiée en fixant la valeur de ce paramètre. Si la variation de deux ou plusieurs paramètres engendre le même effet sur la réponse du modèle, les deux paramètres sont dits corrélés et leur estimation simultanée est difficile voire impossible (Figure 269 et Figure 270). Ce problème est généralement résolu en fixant de l'un des paramètres ou le développement de nouveaux groupements de paramètres qui sont non corrélés.



Figure 269. Exemple d'une forte corrélation

Figure 270. Exemple d'une faible corrélation

2.1.4 Critères de minimisation

L'identification des paramètres se fait en minimisant un critère J. Plusieurs critères sont utilisés lors des procédures de minimisation (critère des moindres carrés ordinaire, critère des moindres carrés pondérés, critère du maximum de vraisemblance, critère du Maximum A Posteriori ...). Cependant les deux critères les plus communément utilisés sont les critères des moindres carrés ordinaires (Ordinary Last Squares OLS) et celui des moindres carrés pondérés (Weighted Least Squares WLS) [173].

Le critère des moindres carrés ordinaires (OLS) consiste à minimiser l'écart quadratique entre les mesures et la réponse du modèle direct :

$$J_{OLS}(\beta) = \sum_{i=1}^{n} (Y_i - T_i(\beta))^2$$
(107)

Soit, sous sa forme matricielle :

$$J_{OLS}\left(\beta\right) = \left(Y - T\left(\beta\right)\right)^{T} \left(Y - T\left(\beta\right)\right)$$
(108)

Le critère des moindres carrés pondérés (WLS) est souvent utilisé lorsque la matrice de covariance est inconnue et si on veut donner des informations générales sur les erreurs de mesure. Ce critère permet d'attribuer des poids spécifiques aux différentes mesures. Il est défini par :

$$J_{WLS} = (Y - T)W (Y - T)$$
(109)

Où *W* est une matrice de pondération diagonale pouvant être définie par l'inverse de la matrice des variances- covariances.

$$J_{WLS} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\left(Y_{i} - T_{i}(\beta)\right)^{2}}{\sigma_{1}^{2}}$$
(110)

2.1.5 Algorithme d'estimation

En pratique, il n'est pas possible de minimiser analytiquement l'écart entre les mesures et la réponse du modèle direct pour remonter aux propriétés thermiques inconnues. Diverses techniques itératives sont développées dont les plus connues sont [174]:

- Méthode de Levenberg-Marquardt ;
- Méthode du gradient conjugué ;
- Méthode de la plus forte pente ;
- Méthode de Gauss-Newton.

Toutes ces techniques reposent sur un même principe qui consiste à approcher pas à pas, au moyen d'itérations, la valeur minimale de la fonction.

Dans ce travail, nous avons choisi la méthode de Gauss-Newton (Figure 271). Cette méthode consiste en une succession d'étapes de calcul du vecteur paramètre β vers le minimum.



Figure 271. Organigramme de Gauss-Newton

Considérons le critère des moindres carrés ordinaires (équation (111)):

$$J(\beta) = \sum_{i=1}^{n} (Y_i - T_i(\beta))^2$$
(111)

Où Y_i et T_i sont respectivement les températures mesurées et celles calculées avec le modèle direct.

La minimisation du critère se traduit par :

$$\nabla J(\beta) = 0 \tag{112}$$

Soit, en tenant compte de l'équation (111) :

$$2\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial T}{\partial \beta_{i}} \left(T_{i}\left(t_{i},\beta\right) - Y_{i} \right) = 0$$
(113)

En introduisant la définition de la sensibilité $X_{ij} = \frac{\partial T}{\partial \beta_i}$, l'équation (113) s'écrit :

$$2X^{T}\left(T\left(\beta\right)-Y\right)=0$$
(114)

A ce stade on introduit le compteur du nombre d'itérations k:

$$2\left(X\left(\beta^{k}\right)\right)^{T}\left(T\left(\beta^{k+1}\right)-Y\right)=0$$
(115)

De plus, si on suppose que la température évolue linéairement autour de la solution, un développement de Taylor au premier ordre permet d'écrire :

$$T\left(\beta^{k+1}\right) = T\left(\beta^{k}\right) + X\left(\beta^{k}\right)\left(\beta^{k+1} - \beta^{k}\right)$$
(116)

En tenant compte de l'équation (116), l'équation (115) s'écrit sous la forme (équation (117))

$$2(X^{k})^{T}(T(\beta^{k}) + X^{k}(\beta^{k+1} - \beta^{k}) - Y) = 0$$
(117)

Soit finalement

$$\beta^{k+1} = \beta^{k} + \underbrace{\left(\left(X^{k}\right)^{T} X^{k}\right)^{-1} \left[\left(X^{k}\right)^{T} \left(Y - T\left(\beta^{k}\right)\right)\right]}_{\Delta \beta_{GN}^{k}}$$
(118)

 $\Delta\beta_{GN}^k$ est défini comme le pas de Gauss-Newton, c'est la variation des paramètres à l'itération k.

2.2 Estimation des paramètres

2.2.1 Modèle mathématique direct

2.2.1.1 Modèle thermique réduit

Comme nous l'avons présenté au Chapitre 3 et vérifié au début de ce chapitre, le dimensionnement thermique du dispositif expérimental permet d'obtenir un transfert de chaleur monodimensionnel dans les blocs centraux. Ceci permet de simplifier le modèle thermique direct 2D et d'utiliser un modèle thermique 1D (Figure 272).



Figure 272. Modèle 1D

(a) isolant, (b) plaque de refroidissement, (c),(d) plaques intermédiaires, (e) plaque capteur, (f) plaque empreinte, (g) pièce caoutchouc

Le modèle 1D est construit avec le module transfert de chaleur du logiciel Comsol Multiphysics[®].

Pour avoir la même configuration pour toutes les mesures, l'impulsion énergétique est générée systématiquement par la résistance d'impulsion du bloc supérieur. La configuration de mesure des températures et du flux thermique est présentée sur la Figure 273. Les températures, de part et d'autre de la pièce, sont mesurées par les deux thermocouples (6H) et (6B) situés sur les faces supérieures des plaques empreintes (Figure 274). Le flux thermique est mesuré par le capteur de flux de la plaque capteur dans le bloc inférieur.

Les thermocouples restant sont utilisés pour le contrôle des températures et les régulations thermiques⁶.

⁶ Les détails de l'instrumentation thermique sont présentés dans le Chapitre 4.



Tenant compte de la configuration présentée sur la Figure 273, le modèle d'étude 1D se réduit au modèle présenté sur la Figure 275.



Figure 275. Domaine d'étude

Dans le but de valider le modèle thermique 1D développé, la Figure 276 présente une comparaison entre la mesure expérimentale de la température calculée T_{inf} (Figure 275) et le calcul au même point sur la face arrière d'une pièce caoutchouc de 2 mm d'épaisseur ($\lambda = 0, 22Wm^{-1}K^{-1}$; $C = 2000 Jkg^{-1}K^{-1}$; $\rho = 1000 kgm^{-3}$). Les conditions aux limites sont une température imposée sur la face avant (T_{sup}) et un flux de chaleur imposé sur la face arrière de la plaque capteur, ces deux conditions aux limites sont issues de mesures expérimentales (Figure 277 et Figure 278).

Le résultat montre un bon accord entre les mesures et le calcul issu du modèle 1D, l'écart noté sur la Figure 276 est du à l'erreur sur les propriétés thermiques utilisées pour la simulation.



Figure 276. Comparaison entre la température mesurée et la température simulée avec le model Comsol 1D.



Figure 277. Condition limite en température



Figure 278. Condition limite en flux thermique

2.2.1.2 Paramètres numériques de résolution du modèle thermique

En utilisant le logiciel Comsol Multiphysics, l'équation (99) est résolue par la méthode des éléments finis. Le modèle est composé de trois domaines d'études maillés avec un pas d'espace uniforme. Les calculs effectués avec 33, 129, 257, 513 et 2049 points de calcul sur l'ensemble des trois domaines ont montré que le modèle direct développé est insensible à la variation du pas d'espace.

Nous présentons sur la Figure 279 le calcul de la température en face arrière avec quatre pas de temps $\Delta t = 0.01s$, $\Delta t = 0.05s$, $\Delta t = 0.1s$ et $\Delta t = 0.5s$.



Figure 279. Effet du pas de temps sur la réponse thermique du modèle 1D en régime transitoire

Les résultats montrent que l'effet du pas de temps sur le résultat du calcul est très faible.

2.2.2 Estimation des paramètres avec mesures simulées

2.2.2.1 Principe de la procédure d'estimation

Pour valider la méthode, l'estimation des paramètres est testée avec des mesures issues d'un calcul numérique. Cette étape permet de tester la faisabilité de la procédure d'identification et d'évaluer l'effet des différents paramètres sur les résultats d'estimation. Pour se rapprocher au mieux des conditions expérimentales, aux températures obtenues numériquement par le problème direct est ajouté un bruit de mesure, aléatoire, gaussien et d'écart type constant (Figure 280). On obtient alors les températures dites « simulées » qui serviront à la résolution du problème inverse.



Figure 280. Principe d'obtention des mesures simulées

Pour reproduire numériquement un bruit de mesure fidèle à celui que l'on peut observer expérimentalement, un enregistrement des températures est effectué sur *58,1 s* avec un pas de temps de *0,1 s* (Figure 281). Cette expérience est réalisée en imposant une température uniforme dans le moule.



Figure 281. Signal de température isotherme

Une analyse statistique de ce bruit de mesure expérimental conduit à écart type $\sigma_b = 0.0285 K$ autour de la valeur moyenne $T = 77,639 \degree C$. L'écart type est donné par :

$$\sigma_{b} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} b_{yi}^{2}\right]^{1/2}$$
(119)

Où *N* est le nombre de points de mesure et $b_y(t)$ est le bruit de mesure enregistré.

La Figure 282 présente l'histogramme du bruit de mesure qui permet de vérifier la densité de probabilité gaussienne du bruit.



Figure 282. Histogramme du bruit mesuré

Le principe d'obtention des mesures simulées, présenté sur la Figure 280, nécessite une réponse thermique du modèle direct ((a) Figure 283). Cette réponse directe est calculée avec un jeu de paramètres exacts (paramètres à estimer) présentés dans le Tableau 9

| | Conductivité thermique (Wm ⁻¹ K ⁻¹) | Chaleur massique (Jkg ⁻¹ K ⁻¹) | Masse volumique (kg m ⁻³) |
|-------------------|--|---|---|
| Plaque capteur | 20,6 | 460 | 7850 |
| Plaque empreinte | 20,6 | 460 | 7850 |
| Plaque caoutchouc | 0,2 | 2000 | 1000 |

Tableau 9. Paramètres utilisés pour l'obtention des mesures simulées

Un bruit de mesure est généré numériquement selon l'équation (120) ((b) Figure 283):

$$bruit = \sigma_b * \mathbf{G}(1, N) \tag{120}$$

 σ_b est l'écart type du bruit. G(1, N) est une distribution normale d'entiers aléatoires d'écart type et de variance égale à l'unité. L'écart type du bruit utilisé est celui mesuré sur le bruit expérimental $\sigma_b = 0.0285^{\circ}C$.



Figure 283. Principe d'obtention des mesures simulées

La distribution du bruit de mesure généré est présentée sur la Figure 284.



Figure 284. Distribution de bruit de mesure généré

La mesure simulée (Figure 285) est obtenue par l'addition du bruit de mesure ((b) Figure 283) à la réponse thermique du modèle directe ((a) Figure 283).



Figure 285. Exemple de mesures simulées

L'estimation des paramètres est effectuée par minimisation de l'écart entre les mesures et les températures calculées ((a)Figure 286) en utilisant l'algorithme de Gauss-Newton. Les paramètres thermiques initiaux utilisés sont ceux présentés dans le Tableau 9.



Figure 286. comparaison entre la mesure simulée et la température calculée avec les paramètres initiaux

L'algorithme du programme que nous avons mis en place est présenté sur la Figure 287. Il est composé d'un programme principal et de quatre fonctions :

- Lecture des mesures : cette fonction permet la lecture des fichiers de mesure récupérés en format « texte » (.txt) et fournit au programme principal la température mesurée sous forme d'une matrice (N x 2), où N est le nombre de points de mesure, ainsi que le vecteur « temps » ([temps initial:pas de temps:temps final])
- Modèle direct : Le modèle direct est développé sous Comsol[®] et généré en fichier Matlab[®]. L'utilisation de l'application « Comsol with Matlab » developpée par Comsol[®] permet d'utiliser les solveurs et les modèles Comsol à partir de fonctions écrites sous Matlab[®]. Le programme principal fournit au modèle direct les

paramètres thermiques et le vecteur temps et reçoit la réponse thermique calculée avec ces paramètres.

- Calcul des sensibilité : cette fonction permet, à partir du signal de température et des propriétés thermiques fournies par le programme principal de calculer la sensibilité de la réponse thermique aux paramètres à identifier.
- Fonction de minimisation : l'algorithme de Gauss Newton permet la minimisation de l'écart entre les températures mesurées et les réponses thermiques du modèle direct.

Ces quatre fonctions sont totalement indépendantes et sont gérées par le programme principal.



Figure 287. Algorithme du programme d'estimation

2.2.2.2 Analyse des sensibilités

Les deux paramètres thermiques à estimer sont la chaleur massique (C) et la conductivité thermique (λ) du caoutchouc. Deux cas de figure sont étudiés :

- identification de la capacité calorifique avec une conductivité thermique fixée
- identification simultanée des deux paramètres (λ et C)

Le modèle direct utilisé pour le calcul de la réponse thermique est présenté sur la Figure 288.



Figure 288. Modèle utilisé pour l'estimation

Pour se positionner dans les conditions des mesures réelles, les conditions aux limites utilisées lors de ces simulations sont issues de mesures expérimentales:

- T_{sup} : Température imposée en face avant
- φ : Flux de chaleur imposé en face arrière de la plaque capteur

Tout au long de la mesure, nous imposons un écart de température $\Delta T = 1K$ entre les deux surfaces de la pièce. L'impulsion thermique se superpose à cet écart. La Figure 289 représente les signaux de température et de flux thermique utilisés comme conditions aux limites pour la procédure d'identification. L'estimation des paramètres thermiques présentée dans ce qui suit est faite sur une partie du signal total ((a) Figure 289).



Figure 289. Mesure expérimentale

Les Figure 290 et Figure 291 présentent donc respectivement la température et le flux de chaleur utilisés comme conditions aux limites.



Figure 290. Condition limite en température (T_{sup}) mesure expérimentale



Figure 291. Condition limite en Flux de chaleur mesure expérimentale

Les propriétés thermiques des plaques (plaque capteur et plaque empreinte) ainsi que la masse volumique du caoutchouc sont fixes pour toutes les estimations, Tableau 9. La conductivité thermique et la chaleur spécifique du caoutchouc λ et C sont les paramètres à estimer.

Pour cette étude de sensibilité, la conductivité thermique et la chaleur massique sont fixées à $\lambda = 0, 2Wm^{-1}K^{-1}$ et $C = 2000 Jkg^{-1}K^{-1}$.

Pour faciliter la comparaison des sensibilités nous nous intéressons aux sensibilités réduites. Ces sensibilités sont calculées avec l'équation (106).



Figure 292. Sensibilités réduites

On constate que le modèle est plus sensible à la variation de la conductivité thermique qu'à celle de la capacité calorifique sur toute la durée de la mesure, dans les conditions définies (conditions aux limites, durée de l'expérience). De plus, la Figure 292 montre que les deux paramètres ne sont pas fortement corrélés.

Au début de l'impulsion, l'écart de température imposé sur les faces de la pièce se traduit par une sensibilité réduite nulle de la capacité calorifique contrairement à la sensibilité réduite de la conductivité thermique (Figure 293).



Figure 293. Sensibilités réduites à l'origine

2.2.2.3 Résultats d'estimations avec mesures simulées

Nous avons testé la procédure d'identification dans trois cas de figure :

- Estimation de la chaleur spécifique, la conductivité thermique étant fixée à une valeur nominale.

- Estimation de la conductivité thermique, la capacité calorifique étant maintenue fixe
- Estimation simultanée de la capacité calorifique et de la conductivité thermique.

<u>Les résultas de l'estimation de la chaleur massique</u> sont présentés dans le Tableau 10. La valeur de la conductivité thermique est fixé à $\lambda = 0, 2 Wm^{-1}K^{-1}$.

| <i>Cp_{exact}</i> [Jkg ⁻¹ K ⁻¹] | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 |
|--|------|------|------|------|------|--------|
| $Cp_{initial}$ [Jkg ⁻¹ K ⁻¹] | 1800 | 1600 | 1400 | 1200 | 1000 | 800 |
| $Cp_{estimée}$ [Jkg ⁻¹ K ⁻¹] | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 1997,4 |
| N itération | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 5 |

Tableau 10. Résultats de l'estimation de C à λ fixée

Nous remarquons que l'estimation de la capacité calorifique est possible même si sa valeur initiale est éloignée de la solution ($C = 800 Jkg^{-1}K^{-1}$).

Le calcul converge en un nombre réduit d'itérations (cinq itérations pour le cas le plus défavorable). L'évolution du critère d'arrêt est présentée sur la Figure 294.



Figure 294. Variation du critère en fonction du nombre d'itérations

On constate que le critère de convergence stabilise sur une valeur qui doit théoriquement être liée à l'écart type du bruit de mesure. En effet, le critère J converge vers une valeur qui ne peut pas être inférieure au bruit de mesure (équation (121)):

J

$$I \ge \sum b_{yi}^2 \tag{121}$$

Ce qui permet d'écrire, en introduisant l'écart type du bruit σ_b :

$$J \ge N\sigma_b^2 \tag{122}$$

Où N est le nombre de mesure

Dans le cas de l'estimation présentée ci-dessus, $N\sigma_b^2 = 0,4881$ pour un critère en fin de calcul J = 0,4902.

La Figure 295, présente une comparaison entre la température calculée avec le paramètre initial ($T_{initial}$) et la mesure simulée ($T_{mesurée}$).



Figure 295. Comparaison entre $T_{mesur\acute{e}}$ et $T_{initial}$ ($C=800~Jkg^{-1}K^{-1}$)

La Figure 296 montre une comparaison entre la température calculée avec le paramètre estimé ($T_{estimée}$) et la mesure simulée ($T_{mesurée}$). On constate une bonne correction apportée par l'algorithme.



Figure 296. Comparaison entre les températures mesurée et estimée

Cette qualité d'inversion peut-être évaluée en observant le résidu au point de mesure. Le résidu est défini comme la différence, point par point, entre la température mesurée et la

température calculée, après convergence. Le résidu entre les deux températures est présenté sur la Figure 297.



Figure 297. Résidu au point de mesure (estimation de C à λ fixées)

Nous remarquons que le résidu est aléatoire, bien centré sur zéro et ne présente ni de dérivations, ni d'oscillations. L'estimation est donc de bonne qualité.

<u>La deuxième série d'estimations</u> avec des mesures simulées concerne l'estimation de la conductivité thermique, la capacité calorifique étant fixée à $C = 2000 Jkg^{-1}K^{-1}$. Les résultats des estimations sont présentés dans le Tableau 11.

| λ_{exact} [Wm ⁻¹ K ⁻¹] | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\lambda_{initial}$ [Wm ⁻¹ K ⁻¹] | 0,18 | 0,16 | 0,14 | 0,12 | 0,10 | 0,08 |
| $\lambda_{estim \acute{e}e}$ [Wm ⁻¹ K ⁻¹] | 0,200 | 0,200 | 0,200 | 0,200 | 0,199 | 0,199 |
| Nitération | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 |

Tableau 11. Résultats de l'estimation de λ à C fixée

Les résultats de l'estimation montrent une bonne estimation de la conductivité thermique à chaleur massique fixe même pour une valeur intiale éloignée de la valeur exacte.

Les Figure 298, Figure 299 et Figure 300 montrent respectivement une comparaison entre $T_{initial}$ et $T_{mesurée}$, une comparaison entre $T_{estimée}$ et $T_{mesurée}$ et le résidu. Ces figures témoignent d'une estimation de bonne qualité.


Figure 298. comparaison entre $T_{mesurée}$ et $T_{initial}$ ($\lambda = 0,08 Wm^{-1}K^{-1}$)







Figure 300. Résidu au point de mesure (estimation de λ à *C* fixée)

La troisième partie des estimations avec des mesures simulées consiste en l'estimation simultanée de la conductivité thermique et de la capacité calorifique.

| $\lambda_{exact} [Wm^{-1}K^{-1}]$ | 0,200 | 0,200 | 0,200 | 0,200 | 0,200 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| $Cp_{exact} [Jkg^{-1}K^{-1}]$ | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 |
| $\lambda_{initial} \left[Wm^{-1} \mathcal{K}^{1} ight]$ | 0,18 | 0,16 | 0,14 | 0,10 | 0,08 |
| $Cp_{initial} \left[Jkg^{-1} \mathcal{K}^{1} ight]$ | 1800 | 1600 | 1400 | 1000 | 800 |
| $\lambda_{estimée} [Wm^{-1} \kappa^{-1}] \ \mathcal{Cp}_{estimée} [Jkg^{-1} \kappa^{-1}]$ | 0,200 | 0,200 | 0,200 | 0,200 | 0,200 |
| | 1989,1 | 1989,1 | 1989,1 | 1989,1 | 1988,7 |
| N _{itération} | 2 | 3 | 4 | 4 | 4 |

Tableau 12. Résultats de l'estimation de λ et C simultanément

Les résultats de l'estimation montrent que l'estimation simultanée des deux paramètres est possible et ce malgré la corrélation entre les paramètres. Les erreurs d'estimation sur la capacité calorifique restent plus importantes que celles sur la conductivité thermique. Ceci est dû à la faible sensibilité de la conductivité thermique comparée à celle de la chaleur massique.

Les erreurs sur l'estimation des paramètres restent faibles et sont inférieures à 1% pour la conductivité thermique et inférieurs à 5% pour la chaleur massique.

2.2.3 Exploitation des mesures expérimentales

Nous présentons dans ce qui suit un exemple d'estimation des paramètres avec des données expérimentales. Les conditions aux limites en température et en flux sont les mesures expérimentales présentées sur la Figure 301 et la Figure 302. La mesure de température utilisée pour les estimations est présentée sur la Figure 303.





Figure 301. Condition limite en temérature

Figure 302. Condition limite en flux de chaleur



Figure 303. Mesure de températures en face arrière

2.2.3.1 Estimation de la chaleur massique à conductivité thermique fixée

Pour cette série d'estimation, la valeur de la conductivité thermique est fixée à la valeur calculée à partir des mesures stationnaires ($\lambda = 0,215 \ Wm^{-1}K^{-1}$). Les mesures transitoires sont utilisées pour remonter à la valeur de la chaleur massique en utilisant la procédure de minimisation. Les résultats des estimations en partant de différentes valeurs initiales de la chaleur massique sont présentés dans le Tableau 13

| $Cp_{initale}$ [Jkg ⁻¹ K ⁻¹] | 2600 | 2000 | 1600 | 1400 | 1200 | 1000 | 800 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $Cp_{estimée}$ [Jkg ⁻¹ K ⁻¹] | 1771,2 | 1771,2 | 1771,2 | 1771,2 | 1771,2 | 1771,2 | 1771,2 |
| Nitération | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| Err [%] | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 |

Tableau 13. Estimation de la chaleur massique à conductivité thermique fixée



Figure 304. Comparaison mesures, température initiale et température simulée

2.2.3.2 Estimation de la conductivité thermique à chaleur massique à fixée

Dans ce cas, la valeur de la chaleur massique est fixée à la valeur identifiée dans le paragraphe précédent ($C = 1772, 1 J k g^{-1} K^{-1}$). Les résultats des estimations en partant de différentes valeurs initiales de la chaleur massique sont présentés dans le Tableau 14.

| $\lambda_{initale} [Wm^{-1}K^{-1}]$ | 0,20 | 0,18 | 0,16 | 0,14 | 0,12 | 0,10 | 0,08 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\lambda_{estim \acute{e}e}$ [Wm ⁻¹ K ⁻¹] | 0,214 | 0,214 | 0,214 | 0,214 | 0,214 | 0,214 | 0,214 |
| N itération | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| Err [%] | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 |

Tableau 14. Estimation de la conductivité thermique à chaleur massique fixée

2.2.3.3 Estimation simultanée de la conductivité thermique et de la chaleur massique

L'étude de sensibilité réalisée plutôt montre que le modèle thermique, dans les conditions de mesure, est plus sensible à la conductivité thermique qu'à la chaleur massique. Une erreur sur la valeur de conductivité thermique fixée lors de l'estimation peut engendrer une erreur d'estimation sur la chaleur massique. Pour cela, nous présentons dans le Tableau 15 les résultats des estimations simultanées des deux propriétés thermiques.

| $\lambda_{initial}$ [Wm ⁻¹ K ⁻¹] | 0,3 | 0,18 | 0,16 | 0,12 | 0,08 |
|---|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| $Cp_{initial}$ [Jkg ⁻¹ K ⁻¹] | 3000 | 1800 | 1600 | 1200 | 800 |
| $\lambda_{estimée} [Wm^{-1}K^{-1}] \ \mathcal{Cp}_{estimée} [Jkg^{-1}K^{-1}]$ | 0, 210 1534,5 | 0, 210 1534,3 | 0, 210 1534,3 | 0,210 1534,3 | 0,210 1534,3 |
| N itération | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| <i>Err</i> (λ) [%] <i>Err</i> (Cp) [%] | 0,80 5,94 | 0,80 5,90 | 0,80 5,90 | 0,80 5,90 | 0,80 5,90 |

Tableau 15. Résultats de l'estimation simultanée de λ et C

Cette série d'estimations montre que la procédure d'estimation converge vers les mêmes valeurs de λ et Cp et ce, pour des valeurs initiales allant de 0,08 à 0,3 Wm⁻¹K⁻¹ pour une conductivité thermique estimée de 0,210 Wm⁻¹K⁻¹, et des valeurs initiales allant de 800 à 3000 Jkg⁻¹K¹ pour une chaleur massique estimée de 1534,3 Jkg⁻¹K¹.

Nous remarquons que la conductivité thermique estimée est égale à celle mesurée en régime stationnaire avec un gradient de température $\Delta T = 2^{\circ}C$ (Tableau 8).

D'autre part, la chaleur massique estimée est en accord avec la capacité calorifique mesuré en DSC avec la technique TOPEM présenté dans la Figure 103 ($Cp = 1590 Jkg^{-1}K^{-1}$).

La Figure 305 présente une comparaison entre la température mesure ($T_{mesurée}$), la température calculée avec les valeurs initiales de λ et C ($T_{initiale}$) et la température calculée avec les valeurs estimées de λ et Cp ($T_{estimée}$).



Figure 305. Comparaison mesures, température initiale et température simulée

Le résidu entre la température mesurée et la température estimée est présenté dans la Figure 306. Le résidu présenté est signe d'une bonne estimation malgré de légères déviations au début et à la fin du signal.



Figure 306. Résidus

Conclusion

Tout au long de ce chapitre, nous nous sommes intéressés au développement de la procédure d'estimation des propriétés thermiques en régime transitoire et à l'exploitation des mesures expérimentales pour l'estimation de ces propriétés en régimes stationnaire te transitoire.

Nous avons présenté dans la première partie l'exploitation des meures des températures et des flux de chaleur en régime stationnaire. Ces mesures permettent de remonter à la conductivité thermique. Les résultats obtenus montrent une diminution significative de la

conductivité thermique du mélange en fonction de la température en accord général avec les résultats bibliographiques présentés dans le premier chapitre.

Malgré quelques contraintes expérimentale en cours de résolution, les premières mesures de la variation de la conductivité thermique en fonction de la pression montrent une augmentation en accord avec les résultats présentés par d'autres auteurs. D'autre mesure viendront compléter et approfondir l'étude de l'effet de la pression.

Les mesures en régime transitoire montrent les possibilités offertes par le dispositif expérimental en mesures fines des températures et de flux thermiques. L'exploitation de ces mesures permet de valider la faisabilité de la procédure d'estimation et permet d'ouvrir des perspectives sur l'estimation des paramètres pendant le cycle de cuisson.

Conclusion générale

A l'issu de ce travail, nous avons fourni un outil original destiné à la mesure des propriétés thermiques des mélanges caoutchoucs dans les conditions de mise en œuvre industrielle. L'outil développé est un moule à injection instrumenté installé sur une presse industrielle. Contrairement à un moule traditionnel, l'outil développé permet de contrôler, indépendamment de la presse sur laquelle il est monté, les températures de cuisson sur les deux faces de la pièce ainsi que la pression et le volume de l'empreinte avec précision durant le cycle de cuisson. De plus, le moule présenté offre la possibilité de mesures fines de températures et de flux thermiques et ce malgré les conditions de mise en œuvre (en température et en pression). Les mesures de flux thermiques sont réalisées avec un capteur de flux original que nous avons développé et réalisé et qui nous a permis de dépasser les contraintes, de sensibilité et de conditions d'utilisation, imposées par la plupart des capteurs de flux commercialisés.

La procédure d'identification basée sur les mesures issues du dispositif expérimental est complétée par une procédure d'identification en régime stationnaire, se basant sur la loi de Fourier, et en régime transitoire, avec une méthode inverse basée sur l'algorithme de minimisation de Gauss-Newton.

Les premières exploitations des mesures effectuées à l'aide de notre dispositif nous ont permis d'étudier la variation de la conductivité thermique d'un caoutchouc vulcanisé en fonction de la température. Les résultats trouvés sont en accord avec les résultats publiés dans la bibliographie. De plus, les mesures en régime stationnaire ont permis d'aborder l'étude de l'effet de la pression sur la variation de la conductivité thermique. Les premiers résultats montrent une évolution en accord général avec les évolutions présentes dans la bibliographie, mais nous ne pouvons pas tiré de plus amples conclusions à ce stade.

Nous avons testé la faisabilité de la procédure d'identification des propriétés thermiques en régime transitoire que nous avons développée. Les résultats montrent la possibilité de l'identification simultanée de la conductivité thermique et de la chaleur massique sur des mesures de faible amplitude. Les résultats obtenus sont en accord avec les mesures effectuées par les appareils de caractérisation de laboratoire.

Le développement de la procédure d'identification des paramètres est précédé par une caractérisation d'un mélange à base de caoutchouc naturel de référence. Nous présentons également une étude originale traitant la mesure expérimentale de l'évolution de la conductivité thermique d'un élastomère en fonction du taux de vulcanisation.

Les perspectives scientifiques du travail réalisé sont nombreuses.

La validation de la méthode d'estimation des paramètres nous permet d'envisager l'exploitation généralisée des mesures sur une large gamme de températures. Des essais doivent être répétés pour vérifier et expliquer le comportement de la conductivité thermique avec la température. Les mesures sur d'autres mélanges caoutchouc contribueront également à expliquer ce comportement.

Un effort doit être porté sur la régulation en pression du moule pour permettre des mesures et l'estimation des paramètres dans des conditions de pressions élevées.

Les premiers résultats obtenus sont encourageants et nous invitent à mettre en œuvre la phase d'injection de la matière dans le moule. Ce travail nous permettra de caractériser le matériau lors du cycle du moulage, c'est à dire lors du passage du caoutchouc « cru » au caoutchouc « cuit ». Les mesures pourront alors être comparées avec celles obtenues avec le Hot Disc.

La mise en évidence de l'influence de tous ces paramètres sur les propriétés thermophysiques des mélanges caoutchouc permettra de concevoir et de mettre au point un dispositif de mesure simplifié, utilisable par les partenaires industriels.

Références bibliographiques

- 1. **El Labban A.**, *Optimisation du cycle de cuisson d'une pièce moulée en élastomère*. 2008, Thèse. Université de Nantes: Nantes.
- 2. **Treloar L.R.G.**, *The Physics of Rubber Elasticity*. 1958, Oxford: Clarenton Press.
- 3. **Gent A.N.**, the science and technology of rubber: Elsevier acedemic press.
- 4. **Claxton N.E.** and **Liska J.W.**, *Calculation of state of cure in rubber under variable time temperature conditions*. Rubber Age, 1964. 9: p. 237-244.
- 5. **Isayev A.** and **Deng J.**, *Nonisothermal vulcanization of rubber compounds*. Rubber chemistry and technology, 1987. 69: p. 277-312.
- 6. **Sezna J.A.**, *Rubber processing prediction by modelling*, in *The Energy Rubber Group Meeting*. 1984: Houston, Texas.
- 7. **Ghosh P.** et **al.**, *Kinetic model for sulfur vulcanisation for naturel rubber*, in 156th ACS *Rubber Division Meeting*. 1999: Orlando.
- 8. **Ding R., Lenov I.**, and **Coran Y.**, *A study of the vulcanization kinetics of an accelerated sulfur SBR compounds.* Rubber chemistry and technology, 1996. 69: p. 81-91.
- 9. **Skinner T.D.**, *The CBS accelerated sulfuration of natural rubber and cis-1,4polybutadiene*. Rubber chemistry and technology, 1972. 45: p. 182-192.
- 10. **Talma A.G.**, et **al.**, *Reversion chemistry: Compensation of reversion and application possibilities by using 1,3-biscitraconimidomethylbenzene*, in *148th ACS Rubber Division*. 1995: Cleveland. p. 1-21.
- 11. www.caoutchouc.qc.ca.
- 12. www.wikimedia.org.
- 13. **Koscher M.**, *Etude de l'extrusion monovis de mélanges d'élastomères. Approche expérimentale et simulation numérique*. 2003, Thèse. Ecole Nationale des Mines de Paris.
- 14. **Cheymol A.**, *Mise en œuvre des élastomères*. Série polymères, ed. T. MIM. 2006: Hermès Lavoisier.
- 15. **Czichos H., Saito T.**, and **Smith L.E.**, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, ed. Springer. 2006. 1208.
- 16. **Dickinson H.C.**, and **Dusen M.S.V.**, *The Testing of Thermal Insulators*. ASRE J, 1916. 3(2): p. 5-25.
- 17. **Salmon D.**, *Thermal conductivity of insulations using guarded hot plates, including recent developments and sources of reference materials.* Meas. Sci. Technol., 2001. 12: p. R89-R98.
- 18. **Longo G.A.**, *A Steady-State Apparatus to Measure the Thermal Conductivity of Solids.* International Journal of Thermophysics, 2008. 29: p. 664-677.
- 19. **Norme BS**, determining thermal insulating properties., in Section 2.1: guarded hotplate method. BS 874:1973.
- 20. **Norme ISO**, Détermination de la résistance thermique et des propriétés connexes en régime stationnaire -- Méthode de la plaque chaude gardée, in ISO 8302:1991. 1991.
- 21. **Lees C.H.**, On the thermal conductivity of single and mixed solids and liquids and their variation with temperature,. Proc. R. Soc., 1898. A191: p. 339-440.
- 22. **Poensgen R.**, *Ein technisches Verfahren zur Ermittlung der Warmeleitfahigkeitstoffen.* Z. VDI, 1912. 56: p. 1653-8.

- 23. **Sombatsompop N.** and **Wood A.K.**, *Measurement of Thermal Conductivity of Polymers using an Improved Lee's Disc Apparatus.* Polymer Testing 1997. 16: p. 203-223.
- 24. **Pricea D.M.** and **Jarratt M.**, *Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites*. Thermochimica Acta, 2002. 392-393 p. 231-236.
- 25. **Hind S.** and **Robitaille F.**, *Measurement, Modeling, and Variability of Thermal Conductivity for Structural Polymer Composites.* Polymer composites, 2010. 31(5): p. 847-857.
- 26. **JURKOWSKI T., JARNY Y.**, and **DELAUNAY D.**, *Estimation of thermal conductivity of thermoplastics under moulding conditions : an apparatus and an inverse algorithm.* J. Hear Mass Transfer. , 1997. 40(17): p. 4169-4181.
- 27. **Goff R.L.**, et **al.**, *On-line temperature measurements for polymer thermal conductivity estimation under injection molding conditions*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009. 52: p. 1443-1450.
- 28. **RICHARDS J.M.**, et **al.**, *Thermal properties of carbon-filled silicone rubbers for use in thermal expansion moulding* JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1990 25: p. 721-724.
- 29. Kline D.E., *Thermal conductivity studies of polymers*. Journal of Polymer Science, 1961. 50(154): p. 441-450.
- 30. Schieirmacher A.L. and Ann W., Phys., 1888. 34.
- 31. **D'Eustachio D.** and **Schreiner R.E.**, *A study of a transient heat method for measuring thermal conductivity.* Journal of American Society of Heating and Ventilating Engineers, 1952. 58: p.311–342
- 32. **Vos B.H.**, *Measurement of thermal conductivity by a non-steady-state method.* Applied Science Research Section, 1956. A 5: p. 425–438.
- 33. **Watanabe H.**, Further examination of the transient hot-wire method for the simultaneous measurement of thermal conductivity, thermal diffusivity. Metrologia, 2002. 39: p. 65-81.
- 34. **Sandberg O. and G. Bäckström**, *Thermal properties of natural rubber versus temperature and pressure.* Journal of Applied Physics, 1979. 50: p. 4720-4724.
- 35. **Andersson A.**, *Thermal conductivity of some rubbers under pressure by the transient hot-wire method.* Journal of Applied Physics, 1976. 47:p.2424-2427.
- 36. **Carslaw H.S.** and **Jaeger J.C.**, *Conduction of Heat in Solids*. 1959, London: Oxford University Press.
- 37. **Harmathy T.Z.**, *Variable-State Methods of Measuring the Thermal Properties of Solids.* Journal of Applied Physics, 1964. 35(4): p. 1190 1200.
- 38. **Steere R.C.**, *Thermal Properties of Thin-Film Polymers by Transient Heating*. Journal of Applied Physics, 1966. 37(9): p. 3338 3344.
- 39. **Steere R.C.**, *Detection of polymer transitions by measurement of thermal properties.* Journal of Applied Polymer Science, 1966. 10(11): p. 1673-1685.
- 40. Andersson P. and Sundqvist B., Pressure Dependence of the Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat of Some Polymers. Journal of Polymer ScienceE:Polymer Physics Edition, 1975. 13: p. 243-251.
- 41. Anderson D.R., Thermal Conductivity of Polymers. Chem. Rev., 1966. 66: p. 677-690.
- 42. **Dawson A., Rides M.**, and **Nottay J.**, *The effect of pressure on the thermal conductivity of polymer melts*. Polymer Testing, 2006. 25: p. 268-275

- 43. **Ronchi C.**, et **al.**, *Thermal conductivity of uranium dioxide up to 2900 K from simultaneous measurement of the heat capacity and thermal diffusivity*. J. Appl. Phys., 1999. 85: p. 776-790.
- 44. Andre S. and Degiovanni A., Extension of the flash technique in the 300K to 800K temperature range: application to thermal diffusivity measurement of semitransparent materials, in 3rd UK National Conference incorporating 1st European Conference on Thermal Sciences. 1992: p. 1197-1203.
- 45. Andre S. and Degiovanni A., *Experimental measurements of the phonic diffusivity of semitransparent materials up to 800 K.* Deutsche Glastechnische Gesellschaft, 1993. 66(11): p. 291-298.
- 46. **Gaal P.S.**, **Thermitus M.A.**, and **D.E. Stroe**, *Thermal conductivity measurements using the flash method.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005. 78: p. 185-189.
- 47. **Parker W.J.**, et **al.**, *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity.* Journal of Applied Physics, 1961. 32(9): p. 1679 1684.
- 48. **Cheheb Z., Albouchi F.**, and **Nasrallaha S.B.**, *Measurement of thermal radiative and conductive properties of semitransparent materials using a photothermal crenel method.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2008. 109(4,): p. 620-635.
- 49. **Shinzato K**. and **Baba T.**, *A Laser Flash Apparatus for Thermal Diffusivity and Specific Heat Capacity Measurements*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001. 64(1): p. 413-422.
- 50. **Gwaily S.E.**, et **al.**, *Thermal properties of ceramic-loaded conductive butyl rubber composites.* Polymrr Degradatron and Stability 1995. 47: p. 391-395.
- 51. **Agari Y., Ueda A.**, and **Nagai S.**, *Measurement of Thermal Diff usivity and Specific Heat Capacity of Polymers by laser Flash Method* Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1995. 33: p. 33-42.
- 52. **Agari Y.**, et **al.**, *Thermal diffusivity and conductivity of PMMA/PC blends*. Polymer Testing 1997. 38(4): p. 801-807.
- 53. **Silva, S.L.e., M. Duarte**, and **G. Guimaraes**, *A correlation function for thermal properties estimation applied to a large thickness sample with a single surface sensor.* Review of Scientific Instruments 1998. 69(9): p. 3290 - 3297
- 54. **Dos Santos W.N., Mummery P.**, and **Wallwork A.**, *Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique*. Polymer Testing, 2005. 24: p. 628-634.
- 55. **C.Y. Iguchi**, **Dos Santos W.N.**, and **Gregorio R.**, *Determination of thermal properties of pyroelectric polymers, copolymers and blends by the laser flash technique.* Polymer Testing, 2007. 26: p. 788-792.
- 56. **Dos Santos W.N.**, *Thermal properties of polymers by non-steady-state techniques.* Polymer Testing, 2007. 26: p. 556-566.
- 57. **Gembarovic J**. and **Taylor R.E.**, *A Method for Thermal Diffusivity Determination of Thermal Insulators.* International Journal of Thermophys, 2007. 28(6): p. 2164-2175.
- 58. **Rooke S.P. and Taylor R.E.**, *Transient experimental technique for the determination of the thermal diffusivity of fibrous insulation.* J. Heat Transfer-Trans. ASME, 1988. 110(1): p. 270-273.
- 59. **Taylor R.E.**, in *Thermal Conductivity 22*, L. Technomic Pub. Co., Pennsyl-vania, Editor. 1994. p. 567-578.
- 60. **Ladbury J.E.S.D.**, et **al.**, *Thermal Conductivity of Elastomeric Materials*. Thermochimica Acta, 1990. 169: p. 39-45.

- 61. **Hands D.** and **Horsfall F.**, *The thermal diffusivity and conductivity of natural rubber compounds.* Rubber Chemistry and Technology, 1977. 50: p. 253-265.
- 62. **Camano E.**, et **al.**, *Evaluation of the Thermal Diffusivity of Rubber Compounds Through the Glass Transition Range.* Journal of Applied Polymer Science, 1997. 63: p. 157-162.
- 63. **Goyanes S.**, et **al.**, *Influence of Carbon Black Dispersion on the Thermal Diffusivity of an SBR Vulcanizate.* Journal of Applied Polymer Science, 1999. 72: p. 1379-1385.
- 64. **Goyanes S.**, et **al.**, *Thermal properties in cured natural rubber/styrene butadiene rubber blends.* European Polymer Journal, 2008. 44: p. 1525-1534.
- 65. **Ghoreishy, M.H.R**. and **Naderi G.**, *A New Method for the Determination of the Thermal Conductivity of Rubber Compounds*. Iranian Polymer Journal, 2001. 10: p. 5.
- 66. **Angström A.J**., *A new method of determining the thermal conductivity of bodies.* Phil. Mag., 1863. 25: p. 130.
- 67. **Boudenne A.**, et **al.**, *A simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method.* J. Phys. D: Appl. Phys., 2004. 37: p. 132-139.
- 68. **Mattei S.** and **Kwor E.T.**, *A new Periodic Technique for Thermal Conductivity Measurement.* High Temperatures High Pressures, 2000. 32: p. 3-8.
- 69. **Maillet D.**, et **al.**, *Thermal Quadrupoles: Solving the Heat Equation through Integral Transforms*. 2000: Wiley editions.
- 70. **Dos Santos W.N.**, et **al.**, *Thermal diffusivity of polymers by modified angström method*. Polymer Testing, 2010. 29: p. 107-112.
- 71. **Dos Santos W.N.**, et **al.**, *Thermal diffusivity of polymers by modified angström method*. Polymer Testing 2010. 29: p. 107-112.
- 72. **ZHANG X.** and **FUJI M.**, *Measurements of the Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Polymers.* POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 2003. 43(11): p. 1755-1764.
- 73. **Morikawa J.,** et **al.**, *Thermal diffusivity of thermosetting materials by temperaturewave analysis.* Thermochimica Acta, 1997. 299(1-2): p. 95-100.
- 74. **Choy C.L., Leung W.P.,** and **Ng Y.K.**, *Thermal diffusivity of polymer films by the flash radiometry method.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1987. 25(9): p. 1779-1799.
- 75. Eirmann K. and Hellwege K.H., J. Polym. Sci., 1962. 57(165): p. 99.
- 76. **Yen C.L.**, et **al.**, *Thermal conductivity of glass fiber reinforced polypropylene under high pressure.* Journal of Applied Polymer Science 1991. 42(5): p. 1179-1184.
- 77. **Lobo H.** and **Cohen C.**, *Measurement of thermal conductivity of polymer melts by the line-source method.* Polymer Engineering and Science, 1990. 30(2): p. 65-70.
- 78. **Underwood W.M.** and **McTaggart R.B.**, Heat Transfer (storrs), Chem Eng. Prog. Sym, 1960. 68(30): p. 261.
- 79. **Underwood W.M.** and **Taylor J.R.**, *The thermal conductivity of several plastics determined by an improved line-source apparatus.* Polymer Engineering and Science, 1978. 18(7): p. 556-563.
- 80. **Hands D.** and **Horsfall F.**, *A thermal conductivity apparatus for solid and molten polymers.* Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1975. 8: p. 687-690.
- 81. **Dashora P.**, *A study of variation of thermal conductivity of elastomers with temperature.* Physica Scripta, 1994 49: p. 611-614.

- 82. **Ziman J.M.**, *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. 2001, USA: Oxoford University Press.
- 83. **Bhowmick T.** and **Pattanayak S.**, *Thermal conductivity, heat capacity and diffusivity of rubbers from 60 to 300 K.* Cryogenics, 1989. 30(2): p. 116-121.
- 84. **Sandberg O.** and **Bäckström G.**, *Thermal properties of natural rubber versus temperature and pressure.* Journal of Applied Physics, 1979. 50(7): p. 4720 4724.
- 85. **ANDERSSON, P.** and **SUNDQVIST B.**, *Pressure Dependence of the Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat of Some Polymers* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1975. 13: p. 243-251.
- 86. **Andersson, P.** and **Bäckström G.**, *Pressure dependence of the thermla conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of polyethylene.* Journal of applied Physics, 1973. 44(6): p. 2601-2605.
- 87. **Chen R.Y.S.** and **Barker. R.E.**, *Effect of pressure on heat transport in polymers used in dentistry*. Journal of Biomedical Materials Research, 1972. 6(3): p. 147-154.
- 88. **Andersson P.** and **Bäckström G.**, *Pressure dependence of the thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of polyethylene.* Journal of applied Physics, 1973. 44(6): p. 2601-2605.
- 89. **Wang L., Li F.**, and **Su Z.**, *Effective Thermal Conductivity Behavior of Filled Vulcanized Perfluoromethyl Vinyl Ether Rubber.* Journal of Applied Polymer Science, 2008. 108: p. 2968-2974.
- 90. **Zhou W.**, et **al.**, *Effect of the Particle Size of Al*₂O₃ *on the Properties of Filled Heat-Conductive Silicone Rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. 104: p. 1312-1318.
- 91. http://www.netzsch-thermal-analysis.com
- 92. **Badawy M.M.**, Effect of Sulphur on Both Thermal and Dielectric Properties of *Pre-Compressed FEF Black-Loaded SBR Vulcanizates* Polymer Testing, 1996. 15: p. 507-515.
- 93. Lee G.W., et al., Compos A, 2006. 37.
- 94. Lin F., Bhatia G.S., and Ford J.D., *Thermal conductivities of powder-filled epoxy resins*. Journal of Applied Polymer Science, 1993. 49(11): p. 1901-1908.
- 95. **Markov A.V.**, *Thermal Conductivity of Polymers Filled with Dispersed Particles: A Model.* Polymer Science Ser. A, 2008. 50(4): p. 471-479.
- 96. **Russell H.W.**, *Principles of Heat Flow in Porous Insulators.* Journal of the American Ceramic Society, 1935. 18(1-12): p. 1-5.
- 97. **Cheng S.C.** and **Vachon R.I.**, *The prediction of the thermal conductivity of two and three phase solid heterogeneous mixtures.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 1969. 12(3): p. 249-264.
- 98. **Lewis T.B.** and **Nielsen L.E.**, *Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites*. Journal of Applied Polymer Science, 1970. 14(6): p. 1449-1471.
- 99. **Parrot J.E.** and **stuckes A.P.**, *Thermal conductivity of Solids*, ed. Pion. 1975, London.
- 100. Brailsford, A.D. and K.G. Major, *The thermal conductivity of aggregates of several phases, including porous materials.* British Journal of Applied Physics, 1964. 15 (3).
- 101. **Mamunya Y.P.**, et **al.**, *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders.* European Polymer Journal, 2002. 38(9): p. 1887-1897.
- 102. **Mu Q., Feng S.**, and **Diao G.**, *Thermal Conductivity of Silicone Rubber Filled With ZnO*. Polymer Composites, 2007. **28**(2): p. 125-130.

- 103. **Agari Y., Ueda A.**, and **Nacai S.**, *Measurement of Thermal Diff usivity and Specific Heat Capacity of Polymers by laser Flash Method* Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1995. 33: p. 33-42.
- 104. **Nielsen L.E.**, *The Thermal and Electrical Conductivity of Two-Phase Systems*. Ind. Eng. Chem. Fundamen., 1974. 13(1): p. 17-20.
- 105. **Saxena N.S.**, et **al.**, *Thermal conductivity of styrene butadiene rubber compounds with natural rubber prophylactics waste as filler.* European Polymer Journal, 1999. 35: p. 1687:1693.
- 106. **Suleiman B.M.,** *Thermal Conductivity of Saturated Samples Using the Hot-Disk Technique*. in *4th WSEAS Int. Conf. on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment*. 2006 Elounda, Greece.
- 107. **CORAN A.Y.**, *Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics.* Rubber Chemistry and Technology, 1964. 37: p. 689-697.
- 108. **Kamal M.E.** and **Sourour S.**, *Kinetics and thermal characterisation of thermoset cure*. Polymer Engineering Sciences, 1973. 13: p. 59-64.
- 109. **Brazier D.W.**, **Nickel G.H.**, and **Szentgyorghy Z.**, *Enthalpic analysis of vulcanization by calorymetry. Thiuram monosulfide /sulphur vulcanization of NR, BR, SBR.* Rubber Chemistry and Technology, 1980. 53: p. 160
- 110. Wong S.W. and Frisch K.C., Studies of catalysed isocyanate reactions by high performance liquid chromatography. Progress Rubber and Plastic technology, 1991.
 7: p. 243-270.
- 111. **Decker G.**, **Wise R.**, and **Guerry D.**, *An oscillating disk rheometre for measuring dynamic properties during vulcanization*. Rubber chemistry and technology, 1963. 36.
- 112. **Sobahine, M., J.S. Deng**, and **A.I. Isayev**, *Simulation and experimental studies of injection moulding of rubber compounds*, in *International Seminar on Elastomers Symposium Proceedings, Appl. Polym. Symp.* 1988: Akron. p. 115-165.
- 113. **Karam S.**, *Modélisation de l'injection des élastomères chargés : approche expérimentale et théorique*. 1995 Mines Paristech: Paris.
- 114. Arrillaga A., et al., *Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds*. European Polymer Journal, 2007. 43: p. 4783-4799.
- 115. **Dimier F.**, Injection de systèmes réactifs : Détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation, in *Cemef*. 2003, Mines Paristech: Sophia Antipolis.
- 116. **Baker J.W.** and. **Holdsworth J.B**, *The mechanism of aromatic side chain reactions* with special references to the polar effects of substituents. Part 8. Kinetic elimination of the reaction of aryl isocyanates with methyl alcohols. Journal of Chemical Society, 1947. 26: p. 713-726.
- 117. **Mori M.** and **Koenig J.L.**, *Solid state C-13 NMR studies of vulcanized elastomers*. Rub. Chem. Tech., 1995. 68: p. 551-562.
- 118. **SHEEHAN C.J.** and **BISIO A.L.**, *Polymer / solvent interaction parameters.* Rub. Chem. Tech., 1966. 39: p. 149-192.
- 119. **GARNIER B.**, Etude de couplage entre transferts thermiques et une réaction chimique. Application à la vulcanisation du caoutchouc, in *ISITEM*. 1990, Université de Nantes: Nantes.
- 120. Gent, A.N., J.Polym.Sci. Polym.Symp., 1974. 48.
- 121. **Mauro, P.D.**, in *Proc in International Rubber Conference Kyoto*. 1985, Japan Society of Rubber Industry Japan.
- 122. Sezna, J.A., in *Meeting of rubber division*. 1993, ACS: Denver, Colorado.

- 123. Chapelle, C.d.L., Développement d'une technique torsionnelle dynamique pour l'étude du comportement non-linéaire de matériaux élastomères non-vulcanisés.
 2004, Université Paris VI Pierre et Marie Curie: Paris.
- 124. Andersson, S.P. and Andersson O., Thermal Conductivity, Heat Capacity, and Compressibility of Atactic Poly(propylene) Under High Pressure Internationd Journal of Thermophysics, 1997. 18(3): p. 845-864.
- 125. **El Labban A.**, et **al.**, *Numerical natural rubber curing simulation, obtaining a controlled gradient of the state of cure in a thick-section part.* ESAFORM Conference on Material Forming, 10th, 2007: p. 921-926.
- 126. **El Labban A.**, et **al.** *Curing cycle optimization of a thick section rubber part*. 2009: American Chemical Society, Rubber Division.
- 127. **El Labban A., et al.**, *Optimization of thick rubber part curing cycles.* Inverse Probl. Sci. Eng., 2010. 18(3): p. 313-340.
- 128. **El Labban A.**, et **al.** *Numerical natural rubber curing simulation, obtaining a controlled gradient of the state of cure in a thick-section part.* in *Esaform 2007, The 10th International Conference on Material Forming.* 2007. Zaragoza, Spain American Institute of Physics.
- 129. **El Labban A.**, et **al.**, *Curing cycle optimization of a thick-section rubber part*. Rubber Chem. Technol., 2010. 83(4): p. 331-348.
- 130. **El Labban A.**, et **al**. *Contrôle et Optimisation de la cuisson des pièces moulées en caoutchouc*. in *Journées Techniques AFICEP CCG* 2008. Lyon, France.
- 131. **El Labban A.**, et **al**., *Optimization of thick rubber part curing cycles.* Inverse Probl. Sci. Eng. 18(3): p. 313-340.
- 132. **El Labban A.**, et **al**., *Temperature measurement and control within moulded rubber during vulcanization process.* Measurement, 2009. 42: p. 916-926.
- 133. **Deng J.S.** and **Isayev A.I.**, *Injection molding of rubber compounds: experimentation and simulation*. Rubber Chem. Technol., 1991. 64: p. 296-325.
- 134. http://www.perkinelmer.com
- 135. http://www.hotdisk.se
- 136. **Gustafsson S.E.**, **Karawacki E.**, and **Khan M.N.**, *Transient hot-strip method for simultaneously measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of solids and fluids.* Journal of Physics D: Applied Physics, 1979. 12(9): p. 1411
- 137. **Gustafsson S.E.**, *Transient hot strip techniques for measuring. Thermal conductivity and thermal diffusivity.* The Rigaku Journal, 1987. 4(1): p. 16-28.
- Gustafsson S.E., Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. Rev. Sci. Instrum., 1991. 62(3): p. 797
- 139. **Gustafsson S.E.** and et **al.**, *Thermal transport studies of electrically conducting materials using the transient hot-strip technique.* Journal of Physics D: Applied Physics, 1986. 19(5): p. 727.
- 140. **He Y.**, *Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 1. Theoretical considerations.* Thermochimica Acta, 2005. 436(1-2): p. 122-129.
- 141. **Höhne G., Hemminger W.**, and **Flammersheim H.J.**, *Differential scanning calorimetry*, ed. Springer. 2003.
- 142. **Watson, E.S.**, et **al.**, *A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis.* Anal. Chem., 1964. 36(7): p. 1233-1238.

- 143. *TOPEM® the new advanced multi-frequency TMDSC technique*. usercom. Available from www.mt.com
- 144. http://www.quiri.com
- 145. http://www.sensorex.fr
- 146. http://www.kistler.com
- 147. http://www.comsol.com
- 148. http://www.thermocoax.com
- 149. http://www.captec.fr
- 150. http://www.isovolta.com
- 151. http://usa.autodesk.com/moldflow
- 152. Hager Jr N.E., Thin foil heat meter. Rev. Scient. Instrum, 1965. 36(11): p. 1564-1570.
- 153. **Godefroy J.C.**, et **al.**, *Thin film temperature heat fluxmeters.* Thin Solid Films, 1990. 193/194: p. 924-934.
- 154. **Will H.A.**, *Fabrication of thin film heat flux sensors*. NASA Langley Measurement Technology Conference, 1992. 93N13667: p. 97-106.
- 155. Epstein A.H., et al., *High frequency response heat flux gauge.* Rev. Scient. Instrum., 1986. 57(4): p. 639-649.
- 156. **Terrell J.P.**, et **al.**, *Heat flux microsensor measurements and calibrations*. NASA CP3161, 1992: p. 69-80.
- 157. **Hager J.M.**, et **al.**, *In-situ calibration of a heat flux microsensor using surface temperature measurements.* Vatell Corporation, Christiansburg, Virginia, 1994. paper 0227-7576/94: p. 261-270.
- 158. **Wilson S.D.,** et **al.**, *Fabrication and Testing of a Thin-Film Heat Flux Sensor for a Stirling Convertor*. NASA/TM—2010-216063, 2010.
- 159. **Wrbanek J.D.**, et **al.**, *A Thin Film Multifunction Sensor for Harsh Environments*. NASA/TM-2001-211075. AIAA-2001-3315.
- 160. **Atkinson W.H.,** and **Strange R.R.**, *Development of advanced high temperature heat flux sensors*. NASA CR-165618, 1982.
- 161. **Lopata S.**, *Determination du flux de chaleur instantionnaire sur les surfaces cylindriques.* Int. J. Heat Mass Transfer, 1990. 33: p. 349-357.
- 162. **George A.H**. and **Smalley J.L.**, *An instrumented cylinder for the measurement of instantaneous local heat flux in high temperature fluidized beds.* Int. J. Heat Mass Transfer, 1991. 34: p. 3025-3036.
- 163. **Childs, P.R.N.**, **Greenwood J.R.**, and **Long C.A.**, *Heat flux measurement techniques*. Proc. Instn. Mech. Engrs. , 1999. 213(Part C): p. 655-677.
- 164. **Quilliet, S.**, *Transfert thermiques à l'interface polymère-métal dans le prcédé d'injection des thermoplastique*, in *ISITEM*. 1998, Université de Nantes: Nantes.
- 165. HROVAT, M., et al., *Thick-film materials for heat flux sensors* JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, 1992. 11 p. 89-90.
- 166. Lei, J.F. and Will H.A., *Thin-film thermocouples and strain-gauge technologies for engine applications* Sensors and Actuators A, 1998. 65: p. 187-193.
- 167. http://www.goodfellow.com/F/Alumine.html.
- 168. **Jarny Y.** and **Maillet D.**, eds. *Problèmes inverses et estimation des grandeurs en thermiques*. Métrologie thermique et techniques inverses, Ecole d'hiver Metti. 1999, Presses universitaires de Perpignan.

- 169. **Rouquette S.**, **Guo J.**, and **Le Masson P.**, *Estimation of the parameters of a Gaussian heat source by the Levenberg–Marquardt method: Application to the electron beam welding.* International Journal of Thermal Sciences, 2007. 46(2): p. 128-138.
- 170. **Guo J.**, et **al.**, *Estimation of a source term in a two-dimensional heat transfer problem: application to an electron beam welding.* Inverse Problems in Science and Engineering, 2006. 14(1): p. 21-38.
- 171. **Beck J.V**. and **Woodbury K.A.**, *Inverse problems and parameter estimation: integration of measurements and analysis.* Measurement Science and Technology, 1998. 9: p. 839
- 172. **Taktak R., Beck J.V.**, and **Scott E.P.**, *Optimal experimental design for estimating thermal properties of composite materials.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 1993. 36(12): p. 2977-2986.
- 173. **Beck J.V.,** and **K. Arnold**, *Parameter estimation in engineering and science*. 1977, John Wiley: New York.
- 174. **Albouchi, F.**, *Determination des propriétés thermophysiques des milieux granulaires*. 2007, Université de Monastir.

Annexe 1. Dimensionnement du circuit de refroidissement

Le dimensionnement du circuit de refroidissement concerne le calcul du cœfficient d'échange convectif et l'évaluation des pertes de charges dans le circuit.

A. Cœfficient d'échange convectif

Le circuit de refroidissement est présenté sur la Figure 1 et la Figure 2¹. Le refroidissement des blocs supérieur est inférieur est assuré le passage du fluide de refroidissement dans le canal rectangulaire usiné dans l'isolant et fermé par la plaque de refroidissement en acier. L'échange de chaleur se fait principalement sur la face de la plaque de refroidissement ((a) Figure 2). La conductivité thermique de l'isolant étant faible comparée à celle de l'acier, l'échange de chaleur entre le fluide et la face du circuit isolant ((b) Figure 2) peut être négligée.





Figure 1. Circuit de refroidissement

Figure 2. Détail circuit refroidissement (A)

Le coefficient d'échange convectif moyen (\overline{h}) peut être calculé à partir du nombre de Nusselt (équation ((1))):

$$\bar{N}_{uL} = \frac{\bar{h}L}{\lambda}$$
(1)

Où L est la longueur du circuit de refroidissement usinée dans l'isolant. Dans le cas d'un écoulement en régime turbulent, le nombre de Nusselt est calculé par l'équation (2):

$$\overline{N}_{uL} = 0,036 \left(R_{eL}\right)^{0.8} \left(Pr\right)^{0.33}$$
 (2)

Avec R_{eL} est le nombre de Reynolds et Pr est le nombre de Prandtl définis comme (équations (3) et (4)):

¹ Le lecteur pourra se référer au Chapitre 3 pour plus de détails.

$$R_{eL} = \frac{\rho U_m L}{\mu}$$
(3)

et

$$\Pr = \frac{\mu C}{\lambda} \tag{4}$$

 μ étant la viscosité dynamique du liquide de refroidissement, ρ sa masse volumique, C sa chaleur massique et U_m sa vitesse moyenne dans le circuit de refroidissement.

B. Pertes de charge

Deux types de perte de charge sont rencontré dans le circuit de refroidissement : des pertes de charge linéaires et des pertes de charge singulière. Les pertes de charge linéaires sont calculées par l'équation (5) :

$$\Delta P = \frac{\Lambda}{D} \times \frac{\rho \times V^2}{2} \times L \tag{5}$$

 ΔP est la perte de charge linéaire, ρ est la masse volumique du fluide de refroidissement, V est la vitesse d'écoulement, Λ est un coefficient de perte de charge (équation (6)), D et L sont respectivement le diamètre hydraulique et la longueur du tube.

$$\frac{1}{\sqrt{\Lambda}} = -2\log_{10}\left(\frac{2.51}{Re} \times \frac{1}{\sqrt{\Lambda}} + \frac{k}{3.7 \times D10^{-3}}\right)$$
(6)

k est un indice de rugosité qui dépend du matériau utilisé, et Re est le nombre de Reynolds. Les pertes de charges singulières sont exprimées en fonction d'un coefficient propre à chaque accident rencontré dans le circuit K (module de perte de charge) :

$$\Delta P = K \times \frac{\rho \times V^2}{2} \tag{7}$$