

UNIVERSITE DE NANTES

ECOLE DOCTORALE

SCIENCES POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURE

DE NANTES

Année 2008

Thèse de DOCTORAT

Discipline : Sciences pour l'Ingénieur

Spécialité : Thermique

En vue d'une soutenance publique par

EL LABBAN Abdulrahman

Le 5 Novembre 2008

à l'Institut Universitaire de Technologie de Nantes

**OPTIMISATION DU CYCLE DE CUISSON D'UNE PIECE MOULÉE EN
ÉLASTOMERE**

Jury :

Y. JARNY	Professeur EPUN, LTN UMR CNRS 6607	Examineur
M. VINCENT	Directeur de recherche CNRS, CEMEF UMR 7635	Rapporteur
E. ARQUIS	Professeur ENSCPB, TREFLE UMR 8508	Rapporteur
Ph. LE MASSON	Professeur UBS Lorient, LET2E UMR EA 3373	Examineur
Ph. DABO	Directeur adjoint du LRCCP et Directeur de l'IFOCA	Examineur
P. MOUSSEAU	Maître de conférences IUT de Nantes, OPERP ERT 1086	Examineur
J-L. BAILLEUL	Maître de conférences IUT de Nantes, LTN UMR 6607	Examineur
G. GALLAS	Anciennement Directeur du LRCCP-IFOCA	Invité

Directeur de thèse : R. DETERRE, Professeur à l'IUT de Nantes, OPERP ERT 1086

Laboratoire : OPERP ERT 1086, GEPEA UMR 6144

Adresse: 2, avenue du professeur Jean Rouxel

BP 539 44475 Carquefou Cedex

N° ED 498 -

ECOLE DOCTORALE

SCIENCES POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURE

LISTE DES DIRECTEURS DE RECHERCHE

AMBIANCES ARCHITECTURALES ET URBAINES

Michel	BERENGIER	HDR	DR LCPC	LCPC	Division Exploitation Entretien Acoustique Routière	
Gérard	HEGRON		PR	Ecole Architecture Nantes	CERMA Nantes	UMR 1563
Jean-Pierre	PENEAU		PR émérite		CERMA Nantes	UMR 1563

DYNAMIQUE DES FLUIDES ET DES TRANSFERTS

Bertrand	ALESSANDRINI	HDR	IR	Ecole Centrale de Nantes	L. M. F.	UMR 6598
Jacques	ASTOLFI	HDR	MC	Ecole Navale de Brest	IRENAV Brest	EA 3634
Jean-Yves	BILLARD		PR	Ecole Navale de Brest	IRENAV Brest	EA 3634
Alain	CLEMENT	HDR	IR	Ecole Centrale de Nantes	L. M. F.	UMR 6598
Gérard	DELHOMMEAU	DE	IR	Ecole Centrale de Nantes	L. M. F.	UMR 6598
Henda	DJERIDI	HDR	MC	Ecole Navale de Brest	IRENAV Brest	EA 3634
Pierre	FERRANT	HDR	MC	Ecole Centrale de Nantes	L. M. F.	UMR 6598
Jean-François	HETET		PR	Ecole Centrale de Nantes	L. M. F.	UMR 6598
Dominique	MARICHAL		PR	Ecole Centrale de Nantes		
Patrice	MESTAYER		DR CNRS	Ecole Centrale de Nantes	L. M. F.	UMR 6598
Jean	PIQUET		PR	Ecole Centrale de Nantes	L. M. F.	UMR 6598
Jean-Michel	ROSANT	DE	CR CNRS	Ecole Centrale de Nantes	L. M. F.	UMR 6598
Jean-François	SINI		PR	Ecole Centrale de Nantes	L. M. F.	UMR 6598
Michel	VISONNEAU		DR CNRS	Ecole Centrale de Nantes	L. M. F.	UMR 6598

GENIE CIVIL

Alain	ALEXIS		PR	IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GeM	UMR 6183
Guy	BASTIAN		PR émérite	IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GeM	UMR 6183
Pierre	CHAMBON	HDR	MC	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	GeM	UMR 6183
Francis	DE LARRARD	HDR	Pr. Ag.	LCPC	Division Technologies du GC et de l'Environnement	
Jacques	GARNIER	HDR	DR LCPC	LCPC	Division Reconnaissance et Mécanique des Sols	
Pierre-Yves	HICHER		PR	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Agnès	JULLIEN	HDR	DR LCPC	LCPC	Division Technologies du GC et de l'Environnement	
Abdelhafid	KHELIDJ		PR	IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GeM	UMR 6183
Van Anh	LE		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	GeM	UMR 6183
Ahmed	LOUKILI	HDR	MC	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Gilles	PIJAUDIER-CABOT		PR	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Abdul-Hamid	SOUBRA		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	GeM	UMR 6183
Philippe	TAMAGNY	HDR	DR LCPC	LCPC	Division Mécanique et Structure des Chaussées	
Pierre	THOMAS		PR	IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GeM	UMR 6183
Christian	WIELGOSZ		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	GeM	UMR 6183

GEOSCIENCES

Odile	ABRAHAM	HDR	IDTPE	LCPC	Division Reconnaissance et Mécanique des Sols	
Véronique	CARRERE	HDR	MC	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112
Philippe	CÔTE	DE	DR LCPC	LCPC	Division Reconnaissance et Mécanique des Sols	
Hervé	DIOT		PR	Univ. La Rochelle	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112
Patrick	GENOT		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112
Jacques	GIRARDEAU		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112
Olivier	GRASSET		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112
Eric	HUMLER		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112
Richard	LAGABRIELLE	DE	DR LCPC	Directeur Technique - LCPC		
Bernard	LASNIER		PR émérite	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112
Patrick	LAUNEAU		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112
Daniel	MEGE	HDR	MC	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112
Eric	MERCIER		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112
Antoine	MOCQUET		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112
Martin	SANCHEZ	HDR	MC	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112
Christophe	SOTIN		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	Lab. Planét. et Géodyn.	UMR 6112

GENIE MECANIQUE

Fouad	BENNIS		PR	Ecole Centrale de Nantes	IRCCyN	UMR 6597
Alain	BERNARD		PR	Ecole Centrale de Nantes	IRCCyN	UMR 6597
Christian	BURTIN	HDR	MC	Ecole Centrale de Nantes		
Patrice	CARTRAUD		PR	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Pascal	CASARI	HDR	MC	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	GeM	UMR 6183
Patrick	CHEDMAIL		PR	Ecole Centrale de Nantes	IRCCyN	UMR 6597
Chi Yuen	CHIEM		PR	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Philippe	DEPINCE	HDR	MC	Ecole Centrale de Nantes	IRCCyN	UMR 6597
Benoît	FURET		PR	IUT Nantes - Univ. Nantes	IRCCyN	UMR 6597
Laurent	GORNET	HDR	MC	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Ronald	GUILLEN		PR	IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GeM	UMR 6183
Jean-Yves	HASCOËT		PR	Ecole Centrale de Nantes	IRCCyN	UMR 6597
Frédéric	JACQUEMIN	HDR		IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GeM	UMR 6183
Bernard	LAMY		PR	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Donatien	LE HOUËDEC		PR émérite	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Surandar	MARYA		PR	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Nicolas	MOES		PR	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Pascal	MOGNOL	HDR	MC	ENS CACHAN	IRCCyN	UMR 6597
Bernard	PESEUX		PR Emérite	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Jean-François	PETIOT		PR	Ecole Centrale de Nantes	IRCCyN	UMR 6597
Arnaud	POITOU		PR	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Guillaume	RACINEUX		PR	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Erwan	VERRON	HDR	MC	Ecole Centrale de Nantes	GeM	UMR 6183
Philippe	WENGER		DR CNRS	Ecole Centrale de Nantes	IRCCyN	UMR 6597

THERMIQUE, ÉNERGÉTIQUE ET GÉNIE DES PROCÉDÉS

Yves	ANDRES	HDR	MA	Ecole des Mines de Nantes	GEPEA	UMR 6144
Hervé	ANDRIEU	HDR	IDTPE	LCPC	Division Eau	
Marie	DELABALLERIE	HDR	PR	ENITIAA Nantes	GEPEA	UMR 6144
Marc	ANTON		DR	INRA Nantes	Unité BIA	
Abdellah	ARHALIASS		PR	IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GEPEA	UMR 6144
Jean-Pierre	BARDON		PR Emérite	Ecole Polytechnique - Univ. Nantes	Lab. Thermocinétique	UMR 6607
Jérôme	BELLETRÉ	HDR	MA	Ecole des Mines de Nantes	Dép. Syst. Energ & Environnement	UMR 6144
Lionel	BOILLEREAUX		PR	ENITIAA Nantes	GEPEA	UMR 6144
Brahim	BOUROUGA		PR	Ecole Polytechnique - Univ. Nantes	Lab. Thermocinétique	UMR 6607
Jacques	COMITI		PR	IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GEPEA	UMR 6144
Didier	DELAUNAY		DR CNRS	Ecole Polytechnique - Univ. Nantes	Lab. Thermocinétique	UMR 6607
Arnaud	DELEBARRE		PR	Ecole des Mines de Nantes	GEPEA	UMR 6144

Guy	DELLA VALLE	HDR	IR	INRA Nantes	Unité BIA	
Anne	DESRUMAUX	HDR	MC	ENITIAA Nantes	GEPEA	UMR 6144
Rémi	DETERRE		PR	IUT Nantes - Univ. Nantes	OPERP	
Jean-Louis	DOUBLIER		DR	INRA Nantes	Unité BIA	
Louis	DOUBLIEZ		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	GEPEA	UMR 6144
Francine	FAYOLLE	HDR	MC	ENITIAA Nantes	GEPEA	UMR 6144
Alain	FOUCAULT	HDR	IR CNRS	CRTT Saint-Nazaire	GEPEA	UMR 6144
Bertrand	GARNIER	HDR	CR	Ecole Polytechnique - Univ. Nantes	Lab. Thermocinétique	UMR 6607
Jean-Luc	ILARI	HDR	PR	ENITIAA Nantes	GEPEA	UMR 6144
Pascal	JAOUEN		PR	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	GEPEA	UMR 6144
Yvon	JARNY		PR	Ecole Polytechnique - Univ. Nantes	Lab. Thermocinétique	UMR 6607
Abdeljalil	LAHMAR		PR	IUT La Roche/Yon - Univ. Nantes	Lab. Thermocinétique	UMR 6607
Alain	LE BAIL	HDR	PR	ENITIAA Nantes	GEPEA	UMR 6144
Laurence	LE COQ	HDR	MA	Ecole des Mines de Nantes	Dép. Syst. Energ & Environnement	UMR 6144
Olivier	LE CORRE	HDR	MA	Ecole des Mines de Nantes	Dept Syst.Energet. et Environnement	
Yves	LECOINTE		PR	Ecole Polytechnique - Univ. Nantes	Lab. Thermocinétique	UMR 6607
Patrick	LEGENTILHOMME		PR	IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GEPEA	UMR 6144
Jack	LEGRAND		PR	IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GEPEA	UMR 6144
Michel	LEGRET	HDR	DR LCPC	LCPC	Division Eau	
Denis	LOURDIN		CR	INRA Nantes	BIA	
Agnès	MONTILLET	HDR	MC	IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GEPEA	UMR 6144
Ahmed	OULD EL MOCTAR	HDR	MC	Ecole Polytechnique - Univ. Nantes	Lab. Thermocinétique	UMR 6607
Hassan	PEERHOSSAINI		PR	Ecole Polytechnique - Univ. Nantes	Lab. Thermocinétique	UMR 6607
Denis	PONCELET		PR	ENITIAA Nantes	GEPEA	UMR 6144
Jérémy	PRUVOST	HDR	MC	Fac. Sc. et Techn - Univ. Nantes	GEPEA	UMR 6144
Francis	QUEMENEUR		PR Emérite	IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GEPEA	UMR 6144
Véronique	RUBAN	HDR	DR LCPC	LCPC	Division Eau	
Jean-Pierre	SCHLUMPF	HDR	MC	IUT Saint-Nazaire - Univ. Nantes	GEPEA	UMR 6144
Camille	SOLLIEC	HDR	MA	Ecole des Mines de Nantes	GEPEA	UMR 6144
Mohan	TAZEROUT	HDR	MA	Ecole des Mines de Nantes	Dép. Syst. Energ & Environnement	

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire OPERP « Outillage et Procédés d'Elaboration Réactifs des Polymères » ERT 1086 de l'Université de Nantes.

Mes remerciements vont tout d'abord à Monsieur le professeur R. DETERRE pour m'y avoir accueilli, je le remercie de m'avoir fourni les meilleures conditions possibles pour la réalisation de ce travail.

Que Monsieur P. MOUSSEAU trouve ici l'expression de mes remerciements les plus vifs. Par sa grande compétence et ses remarquables qualités humaines il m'a prodigué un soutien scientifique déterminant pour la réalisation de cette étude.

Je tiens à remercier Monsieur J-L. BAILLEUL et Monsieur A. SARDA pour leurs supports scientifiques. J'ai pu apprécier leurs nombreux conseils, toujours utiles pour l'orientation de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus grande reconnaissance.

Je remercie Messieurs les professeurs M. VINCENT et E. ARQUIS de faire partie du jury et d'avoir accepté les lourdes tâches de rapporteurs. Je remercie également Messieurs les professeurs Y. JARNY et Ph. LE MASSON d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis reconnaissant à Monsieur G. GALLAS et Monsieur Ph. DABO qui ont initié le projet Thermel et dont leurs conseils m'ont permis de mieux cerner l'aspect pratique ainsi que le côté industriel de cette étude. Je les remercie également d'être membre du jury.

Je remercie également Monsieur Ph. SCHILL, Monsieur P. HYGOUNENC et Madame C. BILLERAULT pour les intéressants conseils et discussions que nous avons eues.

Mes meilleurs remerciements s'adressent aux industriels qui ont supporté financièrement et techniquement ce travail : Messieurs S. GILLET et D. GUYOMARD de la société *SPBT*, Messieurs V. ZARIFÉ, B. BUJEAU, S. KARAM et P. ROUYRRE de la société *HUTCHINSON*, Messieurs Ph. LALLEMENT et M. ESPINOUX de la société *MICHELIN*, Messieurs P. BRUNO et G. DUPUY DE LA GRAND'RIVE de la société *SACATEC*, Monsieur P. DUJON de la société *SACRED*, Monsieur C. AUBERT de la société *SDC* et Monsieur A. KAICHOUH de la société *GEFICCA*.

Les conseils techniques de Messieurs M. CARVALHO, D. KESSAB, N. GAUTIER, Y. BORJON-PIRON et J. GRISON ainsi que leur disponibilité pour répondre à mes questions m'ont permis de mener à bien mon travail. Je les en remercie.

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire, à Madame C. NICOLASO et Monsieur Ph. VACHOT pour les discussions fructueuses.

Je tiens à exprimer ma sympathie envers les enseignants et les chercheurs du département SGM de l'IUT de Nantes, Mesdames S. QUILLARD et L. ATHOUËL et Messieurs F. BASTIANELLI, E. DUMONT, D. BRUNELLIÈRE, D. MARQUET, Y. OLIVIER pour les bonnes relations ainsi que leur extrême gentillesse.

Résumé

Les propriétés des pièces en caoutchouc moulées dépendent fortement du niveau de vulcanisation qui règne au sein du matériau. Le champ de vulcanisation est issu de la cinétique chimique engendrée par l'histoire thermique imposée au matériau lors du processus de moulage. L'évolution du champ de température au sein de la matière moulée est dictée par la régulation thermique des outillages et par l'aptitude du mélange à transmettre la chaleur et éventuellement à absorber ou générer de l'énergie lors de la réaction de vulcanisation.

Les professionnels du caoutchouc ont besoin d'améliorer leur maîtrise des phénomènes thermiques lors du moulage et de la prédiction des champs de vulcanisation. Pour cela, l'objectif de ce travail est la création d'un outil de prédiction fiable de l'état de vulcanisation et l'optimisation des conditions thermiques de moulage en vue d'obtenir un état qualifié des pièces épaisses en caoutchouc.

Nous présentons dans un premier chapitre une description du contexte industriel suivie d'une brève description des élastomères, leur mise en œuvre et les étapes principales de leur cuisson. Ce chapitre se termine par le positionnement du problème et l'approche scientifique du travail.

La prédiction du champ de vulcanisation nécessite le développement d'un outil de simulation des échanges thermiques couplés à l'évolution chimique du caoutchouc au sein de l'outillage. Ceci fait l'objet du chapitre II dans lequel nous présentons aussi la caractérisation de la thermique et de la cinétique de vulcanisation du mélange.

Pour valider la pertinence de la prédiction numérique, nous avons conçu et réalisé un outillage thermiquement contrôlé. Nous présentons la conception de cet outillage dans le chapitre III et nous montrons la précision de la régulation thermique et le contrôle des échanges thermiques qu'il permet d'obtenir.

Les mesures du comportement thermique du moule et des pièces moulées ainsi que celles du taux de vulcanisation permettent de valider la modélisation numérique. Nous présentons dans le chapitre IV des confrontations de mesures avec des résultats numériques.

La maîtrise de la distribution de l'état de vulcanisation dans l'épaisseur de la pièce nécessite de trouver des cycles thermiques optimaux utilisés comme conditions aux limites durant la mise en œuvre. Le problème d'optimisation est décrit et résolu au chapitre V.

Mots clés

Caoutchouc Naturel
Modélisation
Transfert thermique
Métrologie thermique

Vulcanisation
Simulation
Expérimentation
Méthodes inverses

Abstract

Moulded rubber part properties depend strongly on the vulcanization level within the material. The vulcanization field comes from chemical kinetics caused by the thermal history imposed on the material during moulding process. The temperature field evolution within the moulded material depends on the mould boundary conditions and on the compound attitude to transmit heat and possibly absorb or generate energy during the vulcanization reaction.

Rubber professionals need to improve their mastery of thermal phenomena during moulding process in addition to the vulcanization fields' prediction. To do this, the objective of this work is the creation of a reliable tool for predicting the state of cure and optimizing thermal moulding conditions in order to obtain a qualified thick rubber parts.

We present in the first chapter a description of the industrial context followed by a brief description of rubber, their implementation and the main curing stages. This chapter concludes with the problem position and the scientific approach of this work.

Vulcanization field assessment requires to develop a heat transfer model, which would be coupled to the rubber chemical history within the mould. This is discussed in Chapter II in which we also present the kinetic and thermal characterization of the compound.

In order to validate the digital model, we have developed temperature-controlled moulding device. We present the design of this device in Chapter III, we also show the accuracy of the thermal control and the supervision of heat transfers it allows.

State of cure and thermal behaviour measurements within the moulded part can validate the numerical modeling. We present in Chapter IV comparisons between experimental and numerical results.

Controlling the state of cure distribution in the part thickness needs to find optimal thermal cycles used as the boundary conditions during implementation. The optimization problem is described and solved in Chapter V.

Keywords

Natural Rubber
Modelling
Heat Transfer
Thermal metrology

Vulcanization
Simulation
Experimentation
Inverse Methods

Table des matières

Nomenclature.....	9
CHAPITRE I.....	11
INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLEME	11
1. Contexte industriel et objectifs de la thèse.....	13
2. Généralités.....	14
3. Position du problème et démarche scientifique.....	30
CHAPITRE II.....	32
CARACTERISATION ET MODELISATION DE LA VULCANISATION DU	
CAOUTCHOUC.....	32
1. Introduction	34
2. Mesure de l'évolution de la vulcanisation.....	34
3. Lois de comportement cinétique du mélange NR	41
4. Loi de comportement thermique de la vulcanisation	51
5. Mesure des propriétés thermo-physiques	51
6. Modélisation du comportement thermo-cinétique du caoutchouc moulé	54
7. Conclusion.....	58
CHAPITRE III.....	59
ETUDE EXPERIMENTALE.....	59
1. Introduction	61
2. Conception de l'outil de moulage et de son instrumentation thermique.....	61
3. Conclusion.....	78
CHAPITRE IV	79
VALIDATION DU MODELE THERMIQUE ET CINETIQUE.....	79
1. Introduction	81
2. Validation du modèle thermique	81
3. Validation du modèle cinétique.....	94
4. Conclusion.....	105
CHAPITRE V.....	106
OPTIMISATION DU CYCLE DE CUISSON	106
1. Introduction	108
2. Résolution du problème direct	108
3. Optimisation des niveaux des températures des cycles de cuisson.....	117
4. Optimisation simplifiée (couple : temps et température)	133
5. Critères industriels et analyse des méthodes d'optimisation.....	141
6. Conclusion.....	147
CONCLUSION.....	148
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	150
ANNEXES.....	154

Nomenclature

Notations grecques:

α	:	taux d'avancement de la réaction de vulcanisation.
β	:	facteur intervenant dans l'expression de la direction de descente.
$\delta\alpha$	:	sensibilité du schéma à l'avancement.
δT	:	sensibilité du schéma à la température (K).
ΔH	:	variation d'enthalpie (J/g).
ΔT	:	variation de température (K).
ε	:	précision utilisée dans le gradient du critère d'arrêt.
$\Phi(t)$	:	flux de chaleur échangé (W).
Γ	:	frontière du domaine Ω .
∇J	:	gradient du critère.
λ	:	conductivité thermique (W/m.K).
μ	:	profondeur de descente.
θ	:	température (K).
Ω	:	domaine d'étude.
ρ	:	masse volumique du matériau (Kg/m ³).

Notations latines:

A	:	intermédiaire de la réaction de vulcanisation.
B	:	intermédiaire de la réaction de vulcanisation.
B*	:	intermédiaire de la réaction de vulcanisation.
Cp	:	capacité spécifique massique du matériau (J/kg.K).
D	:	produit final de la réaction de vulcanisation.
d	:	direction de descente.
E	:	Energie d'activation (J/mol). Constante des gaz parfaits
e	:	épaisseur de l'échantillon (m).
F	:	fonction cinétique dépendant de l'avancement de la réaction.
h	:	coefficient d'échange global (convectif et radiatif) (W/m ² .K).
J	:	critère du problème inverse.
K	:	fonction cinétique dépendant de la température (s ⁻¹).
L	:	Lagrangien du problème direct.
m	:	Exposant de la fonction cinétique.
n	:	Exposant de la fonction cinétique.
NR	:	caoutchouc naturel
P _G	:	poids de l'échantillon gonflé (mg).
P _{SEC}	:	poids de l'échantillon après séchage (mg).
P _{orig}	:	poids de l'échantillon à l'origine (mg).
Q _T	:	enthalpie totale dégagée (J/g).
R	:	constante des gaz parfaits (J/mol.K).
RV	:	fonction cinétique dépendant de la réversion.
r	:	direction d'espace (m).
S	:	surface (m ²).
S'	:	module élastique (dN.m).
S''	:	module visqueux (dN.m).
S*	:	module complexe (dN.m).

t	:	temps (s).
t'	:	temps à l'éjection de la pièce(s).
t_f	:	durée de l'expérience (s).
t_i	:	temps d'induction (s).
$\tilde{t}$	:	fonction du temps d'induction anisotherme.
t_0	:	temps d'induction isotherme de référence (constante propre à une formulation caoutchouc) (s).
t_{dis}	:	temps à partir duquel l'ordre de la réaction devient égal à 1 (s).
T	:	température (K ou °C).
T_0	:	température de référence de la fonction d'inhibition (K ou °C)
V_u	:	vulcanisat de la réaction de vulcanisation.
W	:	fonction cinétique dépendant de l'avancement de la réaction.
z	:	direction d'espace (m).

Indices:

a	:	Ampco-alloy.
c	:	caoutchouc.
CN	:	convection naturelle
is	:	isolant.
k	:	indice de position dans le temps.
m	:	moule.
ru	:	caoutchouc.

CHAPITRE I

INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLEME

CHAPITRE I.....	11
INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLEME.....	11
1. Contexte industriel et objectifs de la thèse	13
2. Généralités	14
2.1. Les élastomères.....	15
2.1.1. Les différentes familles d'élastomères, structures et classification.....	15
2.1.2. Le comportement mécanique des élastomères : l'élasticité caoutchoutique	17
2.2. Généralités sur la mise en œuvre	19
2.2.1. Le mélangeage des produits secs	20
2.2.2. La mise en forme des élastomères secs.....	22
2.3. Vulcanisation, étapes principales de la réaction	25
2.3.1. Degré de vulcanisation.....	25
2.3.2. Étapes principales de la réaction.....	28
2.3.3. Influence su système chimique de vulcanisation	28
2.3.4. Influence des conditions de mise en œuvre sur le degré de vulcanisation....	29
3. Position du problème et démarche scientifique	30
3.1. Création d'un outil de prédiction fiable.....	31
3.2. Création d'un dispositif expérimental pour la validation de l'outil numérique....	31
3.3. Optimisation des cycles de cuisson.....	31

1. Contexte industriel et objectifs de la thèse

Les objectifs de ce travail de thèse qui s'inscrit au sein du programme de recherches industrielles appelé « Thermel¹ », sont la maîtrise du processus de vulcanisation et l'optimisation de la fabrication des pièces épaisses en élastomères. Nous cherchons d'une part à réduire les coûts de production en optimisant le temps de fabrication et la dépense énergétique, et d'autre part à assurer une qualité définie des pièces en contrôlant l'état de vulcanisation du caoutchouc lors du moulage.

L'avancement de la vulcanisation est directement lié à l'histoire thermique du mélange caoutchouc et donc aux transferts thermiques durant la mise en œuvre [BAT 63]. En effet, pour que le caoutchouc atteigne des vitesses de réactions chimiques de vulcanisation suffisamment rapides, il faut lui fournir de l'énergie sous forme de chaleur (Figure 1). Les transferts de chaleur jouent ainsi un rôle prépondérant dans la mise en œuvre des caoutchoucs. Ce rôle apparaît de façon évidente pour les pièces épaisses. C'est ainsi que les processus chimiques, dont le caoutchouc est le siège, sont responsables de la distribution de l'état de cuisson dans les pièces [GAR 90].

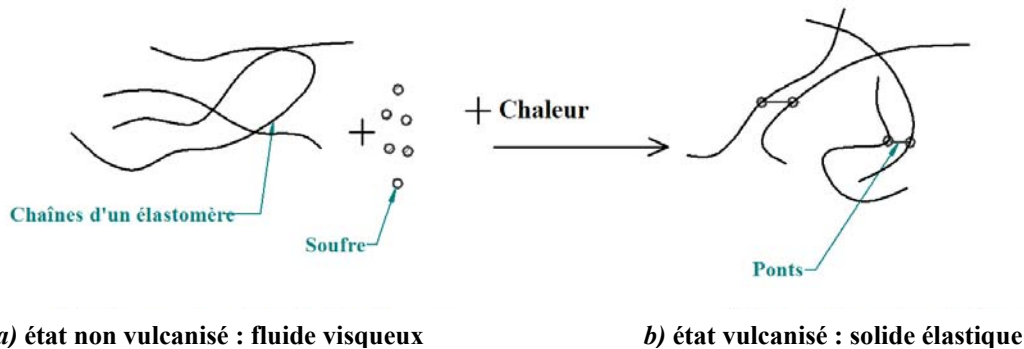


Figure 1 : Pontage des chaînes d'élastomères sous l'effet de la chaleur [OUD 93]

L'état de vulcanisation du caoutchouc en fin de cuisson détermine l'essentiel des propriétés des pièces moulées [CHE 06]. L'élastomère est constitué principalement de longues chaînes macromoléculaires de polymères conformées en pelotes (a)-Figure 1). A l'état cru (non vulcanisé), lorsque le matériau est soumis à une sollicitation mécanique (i.e. traction), le glissement relatif des chaînes est possible, ce qui donne un état plastique à la matière. On crée des liaisons entre les macromolécules (b)-Figure 1), de manière à former un réseau tridimensionnel qui permet d'éviter le glissement tout en permettant l'étirement et en gardant la flexibilité des chaînes. Cette transformation conduit à l'état élastique du caoutchouc vulcanisé [TRE 58], [FLO 69], [MAR 94]. Le modèle d'un réseau macromoléculaire permet d'expliquer le comportement élastique du caoutchouc vulcanisé, ainsi que la forte dépendance des propriétés mécaniques avec l'état de vulcanisation [TRE 58].

Dans le cas des mélanges de caoutchouc le processus de vulcanisation comporte de nombreuses réactions dont les mécanismes chimiques sont très divers (induction, réaction principale, réversion ... [DIN 96]). Ces réactions sont basées sur des phénomènes chimiques complexes et propres à chaque type de mélange d'élastomère [BAT 63]. La maîtrise des

¹ Les travaux de thèse faisant l'objet de ce rapport sont inscrits dans un programme appelé « THERMEL », (thermique des élastomères). Initié en octobre 2005 par le LRCCP (Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques) [Rapport d'activité LRCCP 05], [Journée Technique LRCCP-Bordeaux 05]. Ce programme est cofinancé par un consortium d'industriels composé de sept entreprises : LRCCP, Michelin, Hutchinson, GEFICA, SPBT, SACATEC et SACRED. Une suite de ce programme est prévue, notamment dans le cadre du pôle de compétitivité « Elastopôle » qui a été labellisé en juillet 2007 [www.lecaoutchouc.com/fr/doc/Elastopole.pdf ; www.competitivite.gouv.fr].

propriétés des objets moulés nécessite le contrôle de l'histoire thermique en tout point du caoutchouc moulé, et ce tout au long du processus de mise en œuvre. Les élastomères sont des matériaux thermiquement isolant, siège d'une réaction chimique exothermique. Les pièces industrielles en caoutchouc ont souvent des formes complexes avec des épaisseurs fortes qui entraînent la présence de forts gradients thermiques et donc des hétérogénéités de l'état de vulcanisation. Le contrôle de l'histoire thermique subie par la matière lors du processus de moulage de ces objets demeure un défi scientifique et technologique [GAR 90].

Des travaux antérieurs [BAI 97] ont montré qu'il est possible de modéliser la cuisson de polymères thermodurcissables de type polyester ou époxyde qui, comme les élastomères, sont le siège d'une réaction chimique exothermique qui modifie les propriétés thermiques et mécaniques du matériau. Les travaux de Bailleul sur les thermodurcissables ont permis de proposer une méthode de pilotage et d'optimisation de la cuisson lors du moulage de thermodurcissables à base de résine époxy.

Les industriels du consortium « Thermel » ont besoin d'améliorer la maîtrise des phénomènes thermiques lors du moulage et la prédiction des champs de vulcanisation. Pour atteindre l'objectif industriel, il est nécessaire d'étendre l'approche d'optimisation de Bailleul au cas des élastomères. L'objectif du travail de thèse est donc la création d'un outil de prédiction fiable de l'état de vulcanisation et d'optimisation des conditions thermiques du moulage en vue d'obtenir un état qualifié des pièces épaisses en caoutchouc.

Pour valider la pertinence de cet outil, il est nécessaire de concevoir et de réaliser un outillage expérimental qui permet le contrôle des conditions aux limites du moulage ainsi que la mesure de la température au sein de la pièce moulée durant la mise en œuvre.

2. Généralités

Les règles de mise en œuvre des élastomères sont longtemps restées empiriques, elles étaient même restées secrètes pour ce qui concerne la fabrication des pièces en caoutchouc naturel, le caoutchouc le plus anciennement connu [CHE 06]. Aujourd'hui, la mise en œuvre des caoutchoucs tend à passer du stade empirique au stade scientifique, et fait l'objet de nombreux travaux de recherches qui traitent les différents aspects de celle-ci. Des travaux récents présentent l'étude des propriétés mécaniques, physiques et des lois de comportement associées [DIM 03], [AND 05]. Ils permettent la modélisation des différentes phases des procédés d'élaboration des élastomères la mise en œuvre [KOS 03].

2.1. Les élastomères

Les mélanges à base de caoutchouc sont des systèmes réactifs polymères chargés qui doivent subir une transformation chimique pendant leur mise en forme pour leur permettre d'atteindre le niveau de propriétés requis pour leur utilisation finale. En effet, avant la transformation chimique appelée vulcanisation, ces matériaux ont une faible résistance à la déformation à température ambiante [OUD 93]. Les élastomères sont des matériaux amorphes dont la température de transition vitreuse est nettement inférieure à la température ambiante (de -110°C à -20°C selon le type d'élastomère) [IFO 84]. Ils font partie de substances appelées hauts polymères dont la principale caractéristique est la grande longueur des chaînes moléculaires qu'ils les constituent. Les élastomères possèdent une haute élasticité, déformables jusqu'à plus de 500% d'allongement tout en reprenant leur forme d'origine lorsque la contrainte appliquée disparaît [OUD 93]. Cette propriété est présente dans une large gamme de température (de -50°C à 150°C), ce qui explique leur dénomination d'élastomères [IFO 84].

La transformation chimique appelée vulcanisation consiste à créer des liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires. Ces ponts améliorent les propriétés physiques et

mécaniques des élastomères et donnent une véritable cohésion au produit fini. Le matériau ne peut plus s'écouler si bien que les produits finis gardent la forme dans laquelle ils ont été mis en œuvre et ce, de manière irréversible [DET 97].

2.1.1. Les différentes familles d'élastomères, structures et classification

L'histoire des élastomères commence par celle du « caoutchouc naturel ». Le mot caoutchouc est issu du mot indien *caao-chu* ou *cahutchu* qui signifie l'arbre qui pleure [WAR 80]. Elle commence par la découverte et l'observation d'une substance compacte, souple et résistante, issue de la sécrétion d'un arbre (Hévéa Brasiliensis) : le latex [SER 93]. L'Hévéa Brasiliensis, originaire du bassin de l'Amazonie, est maintenant implanté essentiellement en Asie du Sud Est (Malaisie, Indonésie, Thaïlande,...), mais également en Afrique (Libéria, Cameroun,...). Le latex est obtenu en pratiquant des saignées en spirale sur le tronc de l'Hévéa Brasiliensis (Figure 2). Il était vraisemblablement connu des Mayas et utilisé comme imperméabilisant des vêtements et chaussures ainsi que comme balle à jouer [IFO 84].



Figure 2 : la récolte du caoutchouc

D'un point de vue chimique, le caoutchouc naturel que nous avons utilisé lors de cette étude, est composé à 99% de poly-isoprène dont la formule générale est donnée sur la Figure 3 :

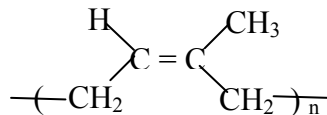


Figure 3 : Formule du poly-isoprène

Les propriétés intéressantes du caoutchouc sont : une haute élasticité, une résistance à la traction élevée, ainsi qu'au déchirement et à la fatigue dans une large gamme de duretés. L'ensemble de ces propriétés permet de l'utiliser dans de multiples applications, en particulier les pneumatiques (poids lourds) et les pièces mécaniques anti-vibratoires (supports moteurs, étanchéité de véhicules de transport...) [IFO 84]. La consommation du caoutchouc naturel représente environ 42 % du marché mondial du caoutchouc pour l'année 2005 [SNC 06]. Notons que le caoutchouc naturel possède deux atouts environnementaux puisqu'il est

constitué d'une matière naturelle renouvelable et que ses plantations constituent des puits de CO₂, principal gaz à effet de serre.

L'expansion rapide des besoins industriels actuels et en particulier les pneumatiques et les pièces automobiles, fait que la production de caoutchouc naturel ne suffit plus à la demande. Le recours au caoutchouc de synthèse, fabriqué à partir d'hydrocarbures, est donc nécessaire et représente 58% du marché mondial du caoutchouc [SNC 06]. Il existe une grande variété d'élastomères de synthèses qui possèdent des propriétés complémentaires de celles du caoutchouc naturel. Parmi les plus courants, on peut citer :

- Les copolymères butadiène-acrylonitrile ou caoutchouc nitrile (NBR), utilisés pour leur résistance aux huiles, solvants et graisses qui dépend de leur teneur en nitrile acrylique.
- Les copolymères d'éthylène et de propylène (EPM et EPDM), utilisés pour leur résistance au vieillissement.
- Les copolymères butadiène-styrène (SBR), utilisés pour leurs propriétés de résistance à la traction et à l'abrasion.
- Les polybutadiènes (BR), utilisés pour leur tenue remarquable dans les applications mécaniques à très basses températures. Les pneus, courroies, joints ainsi que d'autres pièces automobiles sont faits à partir de celui-ci.
- Les caoutchoucs butyl (IIR) et butyl-halogènes, en raison de leurs excellentes caractéristiques d'imperméabilité, sont utilisés en particulier pour les chambres à air et les pneus sans chambres. Ils sont également résistants à la chaleur, aux intempéries et à certains produits chimiques.
- Les polychloroprènes (CR), sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques et leur tenue au vieillissement, aux flexions répétées et aux huiles aliphatiques [IFO 84].

Les industriels du consortium «Thermel » ont choisi de travailler sur un mélange représentatif de leurs produits, le caoutchouc naturel :

- Le caoutchouc naturel (Natural Rubber : NR) est choisi comme mélange principal de cette étude puisqu'il est utilisé par la quasi totalité des industriels du consortium et il est représentatif du marché du caoutchouc notamment les pièces épaisses moulées. Enfin ses propriétés thermo-cinétiques, notamment sa forte aptitude à la réversion², le distingue des autres mélanges.

2.1.2. Le comportement mécanique des élastomères : l'élasticité caoutchoutique

Un élastomère qui subit une sollicitation mécanique possède une réponse viscoélastique qui lui est propre. La Figure 4 représente une courbe de traction mesurée pour un mélange à base de NR, chargé avec 50% de noir renforçant [CHE 06].

² Les courbes thermo-cinétiques du mélange et notamment la phase de réversion sont détaillées dans le chapitre II.

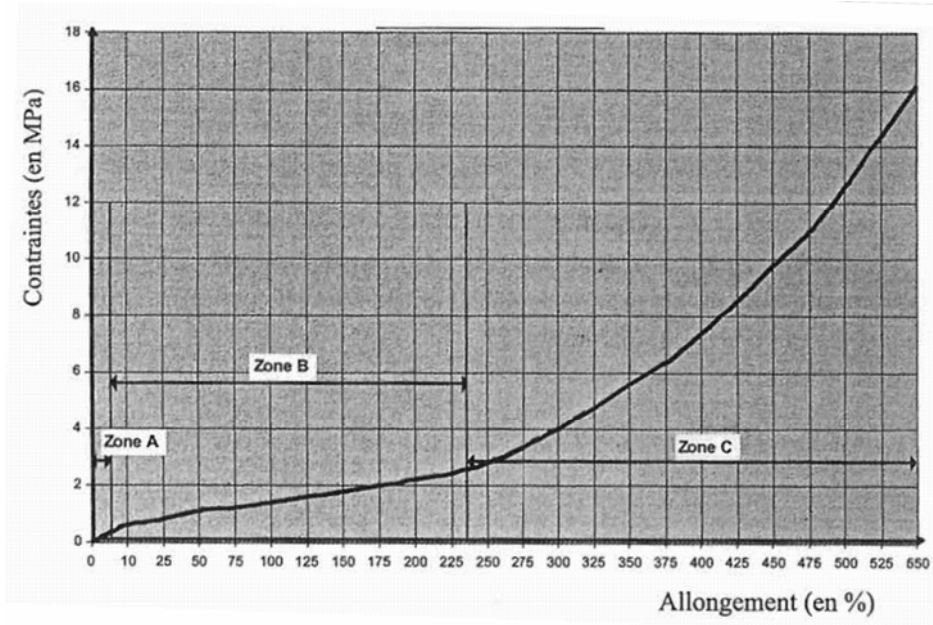


Figure 4 : Courbe de traction d'un mélange à base de NR [CHE 06]

On distingue trois régions de déformation :

- La zone A qui représente moins de 10% d'allongement. Dans cette zone la contrainte est proportionnelle à l'allongement. Pour les petites déformations (<10%) le comportement de l'élastomère est linéaire et le module est indépendant de la contrainte appliquée [LEB 96]. L'annexe 1 rappelle quelques notions de rhéologie que nous utilisons.
- La zone B dans laquelle le matériau présente un caractère viscoélastique et ne reprend sa forme initiale que lentement et partiellement lorsque la contrainte cesse d'être appliquée.
- La zone C qui correspond à un fort accroissement de la contrainte par rapport à l'extension. Cette dernière zone est marquée par une désorganisation du réseau aboutissant à sa rupture.

La Figure 5 montre le comportement typique d'un élastomère lors d'une sollicitation dynamique à fréquence constante en fonction de la température.

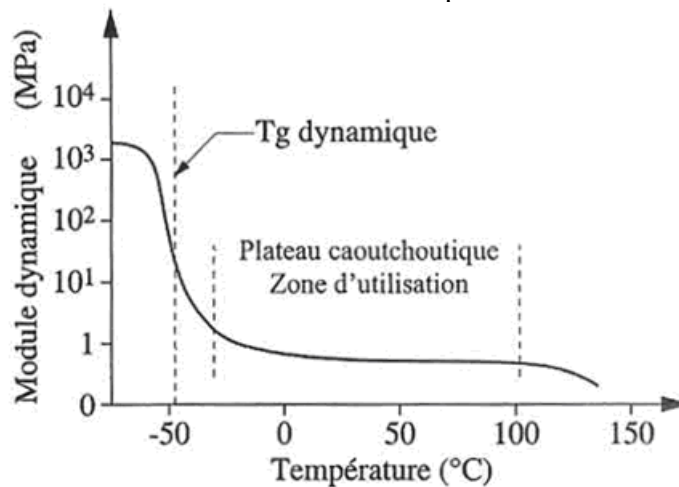


Figure 5 : Evolution du module dynamique en fonction de la température pour un mélange NR vulcanisé [CHE 06]

A basse température, (T inférieure à T_g) l'élastomère est à l'état vitreux (dur et cassant [OUD 93]). Quand la température augmente, on observe une diminution brutale du module élastique pour une température appelée température de transition vitreuse (T_g) de l'élastomère. Au delà de cette température le matériau présente un plateau caoutchoutique jusqu'à une température de 100°C environ. Dans cette plage d'utilisation le module est de l'ordre de 0,1 et 1 MPa [PER 98]. L'élasticité caoutchoutique se modélise en considérant que la conformation des macromolécules dans l'espace obéit à un modèle gaussien [FLO 53]. Ce modèle considère les chaînes de polymères comme un assemblage de segments libres en rotation tel que Treloar [TRE 58] le représente sur la Figure 6.

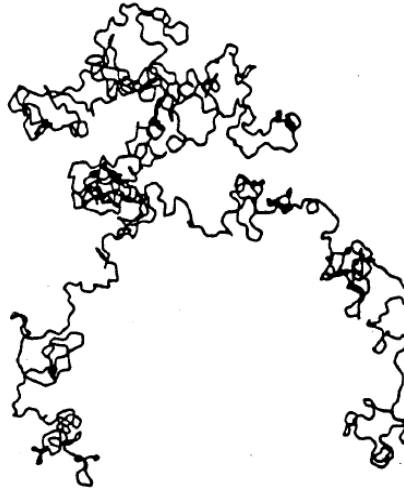


Figure 6 : Forme des chaînes de polymère [TRE 58]

L'élasticité d'un polymère est directement liée à la longueur de ses chaînes, à leurs enchevêtrements (chaînes piégées entre des points d'ancrage comme des nœuds ou des points de vulcanisation (Figure 7)) ainsi qu'à la densité des pontages obtenus par la vulcanisation [FLO 53], [TRE 58], [GEN 78].

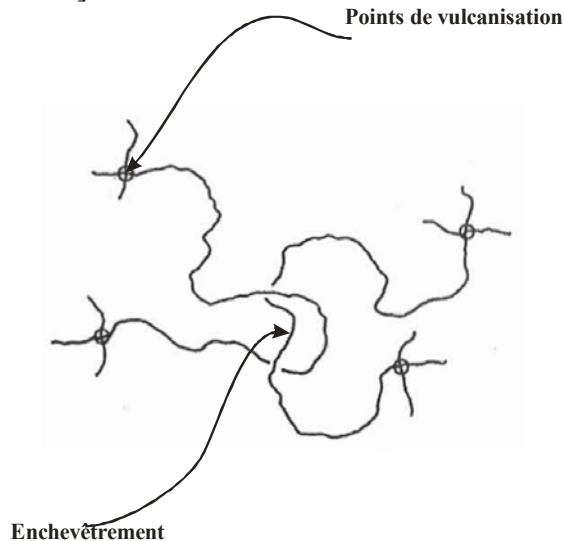


Figure 7 : Représentation schématique d'un enchevêtrement et de points de vulcanisation [GEN 78]

Flory [FLO 53] décrit l'expression de la contrainte σ en fonction de la déformation λ lors de l'extension d'un réseau de chaînes gaussiennes sans prendre en considération la présence d'enchevêtrements (Equations 1).

$$\sigma_{vraie} = NkT \times \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)$$

$$\sigma_{nominale} = \frac{\sigma_{vraie}}{\lambda} = NkT \times \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \text{Equations 1}$$

Dans ces expressions, N est le nombre de chaînes entre points de vulcanisation par unité de volume, k la constante de Boltzman, T la température et λ l'allongement qui est égal au rapport entre la longueur de l'échantillon L sous contrainte et sa longueur initiale L_0 sans contrainte.

2.2. Généralités sur la mise en œuvre

Les élastomères purs (non chargés) présentent des propriétés mécaniques médiocres, mais leur utilisation sous forme de mélanges permet d'améliorer leurs performances et leur durabilité. Ces mélanges se présentent sous forme de pâte comprenant des réactifs susceptibles de créer des pontages inter-chaînes. La résistance au vieillissement est améliorée par des charges, des adjuvants, ainsi que par différents produits de mise en œuvre. Le comportement des élastomères est déterminé par la densité de réticulation des chaînes macromoléculaires, qui confère les propriétés élastiques et fixe la forme définitive du produit fini. Les interactions entre les polymères et les différentes charges et additifs modifient également les propriétés mécaniques et physico-chimiques du mélange [GEN 99].

La mise en œuvre d'un élastomère est donc celle d'un mélange, et comprendra trois grandes étapes :

- la réalisation du mélange (dosage des ingrédients, opération de mélangeage...),
- la mise en forme du mélange par déformation ou écoulement (moulage, extrusion...),
- la vulcanisation, qui fixe la forme définitive de l'objet fabriqué.

Nous distinguons trois familles d'élastomères selon l'état de la matière première (en émulsion, en solution et produits secs) :

1. **Les latex** qui sont des dispersions colloïdales, dont les applications principales sont des articles creux de faible épaisseur de paroi (gants, préservatifs, ballons, etc.) et des mousses déposées sur des supports variés (textiles, moquettes, etc.) ou utilisées dans le domaine de la literie (matelas) [GUI 84].
2. **Les dissolutions** d'élastomères qui représentent le résultat de la mise en solution d'un mélange à base d'élastomères dans un solvant. Dans les applications des dissolutions on trouve les adhésifs qui sont utilisés pour la formulation des colles et les enductions utilisées sous forme de dépôts sur tissus [CHE 06].
3. **Les produits secs** d'élastomères dont les techniques de mise en forme, après le mélangeage, principalement l'extrusion, le calandrage et le moulage (qui fait objet de notre étude).

2.2.1. Le mélangeage des produits secs

Cette opération est la base de la mise en œuvre. Les élastomères n'étant pas utilisés purs (gomme de base), mais sous forme de mélanges [CHE 06, IFO 84]. Il est nécessaire de procéder à l'incorporation dans l'élastomère de différents ingrédients (Figure 8) : système de

réticulation, charges, plastifiants, ainsi que divers agents, dont la masse totale est souvent supérieure à celle de l'élastomère.



Figure 8 : Aspect des principaux constituants d'un mélange [KOS 03]

La fonction de ces ingrédients est décrite dans les paragraphes suivants :

- **Les élastomères de bases** (NR, SBR, EPDM, NBR ...) sont livrés en général sous forme de balles compactées, de granulés ou de feuilles empilées. Le plus souvent, les élastomères alimentent directement le mélangeur dans leur forme de livraison.
- **Les charges** (essentiellement les noirs de carbone et charges claires telles que la silice et le kaolin) ont pour rôle d'améliorer les propriétés mécaniques et de diminuer le prix de revient du produit fini (le prix de ces charges est généralement inférieur à celui du caoutchouc). Elles sont généralement livrées en poudre qui s'accompagne d'une quantité de fines particules qui agissent comme un lubrifiant dans le mélangeur.
- **Les plastifiants** (huiles minérales ou synthétiques) diminuent la viscosité des mélanges non vulcanisés et facilitent l'introduction des autres ingrédients ainsi que les opérations de mise en œuvre ultérieures (calandrage, moulage, extrusion...). Ils sont directement injectés dans le mélangeur. Leur absorption par le polymère varie selon le type de ce dernier. Cette étape est facilitée par l'utilisation des charges, dont une des caractéristiques est d'absorber les huiles.
- **Les additifs** (agents de protection, colorants, ignifugeants,...) peuvent être incorporés dans la machine sous forme de poudres, de granulés, de gel, ou apportés prémélangés à des polymères à basse température de ramollissement.
- **Les agents de vulcanisation** (agents à base de soufre ou de peroxyde organique), sous l'action de la chaleur, provoquent des réactions de pontage entre les chaînes d'élastomère formant ainsi des réseaux tridimensionnels qui permettent au matériau d'acquérir les caractéristiques de l'état élastique (Figure 1). La vulcanisation nécessite : un apport d'énergie sous forme de chaleur, un agent de vulcanisation qui crée les ponts et quelquefois un activateur dont le rôle est de faciliter la réaction. Un inhibiteur peut parfois être additionné pour retarder le départ de la réaction de vulcanisation.

L'ensemble, élastomère plus ingrédients constitue le mélange.

L'opération du mélangeage exige de forts taux de déformation (élongation, cisaillement,...) indispensables à une bonne dispersion des charges. Ces déformations peuvent entraîner une forte élévation de température qui doit être maîtrisée afin d'éviter tout risque de démarrage de la vulcanisation. L'opération de mélangeage se fait la plupart du temps, sur deux types de mélangeurs dont nous présentons le principe :

- **Les mélangeurs internes** (Figure 9), se composent d'une chambre dans laquelle tournent deux rotors en forme d'hélice, la chambre est fermée par un obturateur mû par un piston ; ce dispositif appelé « poids flottant » a pour effet de tasser les différents ingrédients et maintenir constante la charge dans le champ d'action des rotors [IFO 84].

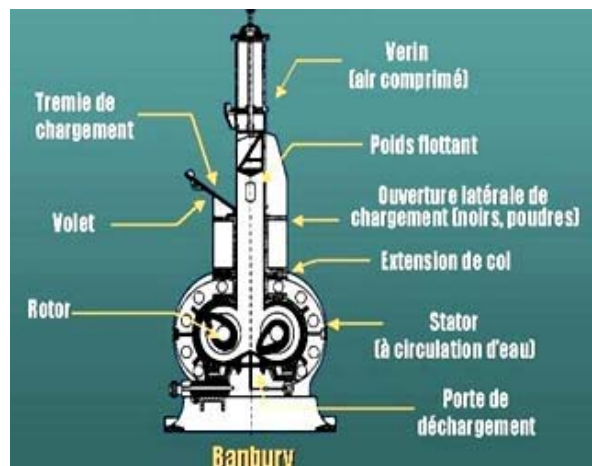


Figure 9 : Schéma principe du mélangeur interne [www.caoutchouc.qc.ca]

- **Les mélangeurs externes à cylindres** (Figure 10) sont des machines comportant deux cylindres parallèles et horizontaux tournant en sens inverse à des vitesses différentes de l'ordre de 10 à 20 tours/min. Le mélange est entraîné entre les deux cylindres.



Figure 10 : Mélangeur externe [www.caoutchouc.qc.ca]

Dans un premier temps, à l'aide du mélangeur interne on réalise le mélange maître (*master batch*) qui contient tous les ingrédients, à l'exception des agents de vulcanisation. Une fois ce mélange terminé, il est stocké et refroidi. Dans une seconde étape, le mélange maître est réintroduit dans un mélangeur externe pour y incorporer les agents de vulcanisation.

Dans le cadre de notre étude, le mélange à base du caoutchouc naturel, est réalisé dans un mélangeur interne d'une capacité de 2 litres de la marque BANBURY. L'accélération des mélanges et le calandrage sont réalisés sur un outil à cylindre. La formulation utilisée pour le mélange est indiquée dans le Tableau 1.

Ingrédients	Parts (pce) ^a
NR (gomme de base)	100
Noir de carbone (charges)	25
Huile (plastifiant)	5
ZnO (agent de vulcanisation)	4
Soufre (agent de vulcanisation)	3
Acide Stéarique (agent de vulcanisation)	2
Octamine (agent de protection)	2

^a pce : pour cent d'élastomère en masse

Tableau 1: Formulation du mélange NR Thermel

Le mélangeage commence par la plastification de la gomme durant une minute dans le mélangeur interne chauffé à 50°C et dont les rotors tournent à une vitesse de 50 tours/min. L'incorporation du noir de carbone, de l'oxyde de zinc (ZnO), de l'acide stéarique et de l'Octamine, se fait successivement après la phase de plastification. Le mélangeage se déroule jusqu'à atteindre le temps d'incorporation du noir de carbone (BIT : Black Incorporation Time) après lequel l'huile est incorporée. Le déchargement du mélange est fait une minute après le temps d'incorporation de l'huile (OIT : Oil Incorporation Time).

Le temps de dispersion des agents du système de vulcanisation est de cinq minutes dans un mélangeur externe dont les cylindres sont chauffés à 50°C et tournent à 18 et 24 tours/min.

2.2.2. La mise en forme des élastomères secs

L'extrusion, le calandrage et le moulage (compression, transfert, injection) constituent les trois techniques principales de mise en forme des élastomères secs. Ces trois techniques peuvent servir à alimenter des opérations complémentaires, en particuliers des confections pour obtenir des objets finis complexes comme les pneumatiques automobiles.

Nous présentons successivement dans la suite les procédés de mise en œuvre usuels en détaillant plus particulièrement le procédé de moulage, celui-ci faisant l'objet de notre étude.

- 1. L'extrusion** est un écoulement forcé, par la rotation d'une vis sans fin, d'un mélange au travers d'une filière servant à lui donner sa forme. L'extrusion permet la fabrication des semi-produits, tels les profilés (tuyau, câbles électriques, fils élastiques...) qui seront vulcanisés par la suite. Cette technique permet également de fabriquer des ébauches pouvant être destinées :
 - au moulage direct (joints toriques de grandes dimensions...),
 - à la vulcanisation sur forme (raccords coudés),
 - à la confection de pièces plus élaborées (bandes de roulement...) [KOS 03].
- 2. Le calandrage** permet de fabriquer, en continu, des feuilles de caoutchouc minces (3 mm maximum) dont la largeur et l'épaisseur sont constantes [CHE 06]. Il permet aussi de recouvrir de caoutchouc divers supports : nappes ou fils textiles, fils métalliques (pour la confection des pneumatiques, par exemple), feuilles composites, etc. La calandre repose sur le même concept que celui du mélangeur à cylindres : l'écrasement d'une masse de

mélange dans l'entrefer de cylindres tournant en sens opposé. C'est un outil composé de cylindres à axes parallèles, fixés sur un bâti susceptible de supporter sans déformation des efforts importants et de permettre le réglage de leur écartement. Les calandres se différencient par leurs nombre de cylindres (2, 3 ou 4).

3. **Le moulage** est la technique de mise en œuvre des caoutchoucs la plus utilisée puisqu'elle représente 75% du tonnage des produits finis [CHE 06]. Elle assure quasi simultanément la mise en forme et la vulcanisation des pièces fabriquées. Cette technique permet d'obtenir, à l'aide d'une presse et d'un moule, un grand nombre de formes des pièces. Elle permet également l'insertion de supports ou renforts métalliques ou textiles dans les pièces moulées. Le temps de moulage dépend non seulement de la formulation du mélange mais aussi de la régulation thermique des presses.

Lors de l'opération de moulage, la forme de la pièce est donnée par l'empreinte du moule dans laquelle le mélange est déposé, transféré ou injecté. Le moule comporte au minimum deux parties (*a*) et (*b*) Figure 11), qui s'accostent selon un plan de joint (*c*) Figure 11). La presse fournit la pression nécessaire à la mise en forme. La chaleur permettant la vulcanisation est apportée, soit par transfert conductif à partir des plateaux thermorégulés de la presse, soit par un système de chauffage intégré au moule. Le remplissage du moule peut alors s'effectuer selon trois méthodes :

- moulage par compression,
 - moulage par transfert,
 - moulage par injection.
- **Le moulage par compression** est le procédé le plus ancien et le plus répandu. Il se caractérise par les opérations suivantes : dans l'empreinte du moule, on place manuellement ou mécaniquement l'ébauche (*d*) Figure 11), dont le volume excède très légèrement celui de l'empreinte. Ainsi la matière va fluer et prend la forme de l'empreinte. Le moule est ensuite entrouvert pour permettre un dégazage de la matière. La vulcanisation s'effectue sous forte pression pour deux raisons : compacter le mélange et éviter que les volatils qui s'évaporent sous l'action de la chaleur ne rendent le produit poreux. Après la vulcanisation, l'ouverture du moule permet de récupérer le produit fini.

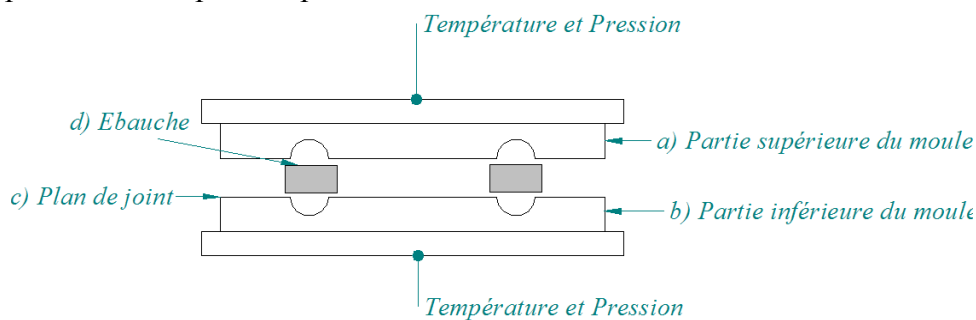


Figure 11 : Schéma du moulage par compression

L'énergie nécessaire à la vulcanisation est issue en grande partie du chauffage par contact de la matière avec les parois du moule.

- **Le moulage par transfert** utilise une chambre de transfert (*c*) Figure 12). C'est une cavité intermédiaire à partir de laquelle la quantité du mélange nécessaire (*a*) Figure 12) est déposée puis injectée par translation du piston (*d*) Figure 12). Le

caoutchouc flue alors à travers les buses (e) Figure 12), destinées à remplir l’empreinte du moule (b) Figure 12).

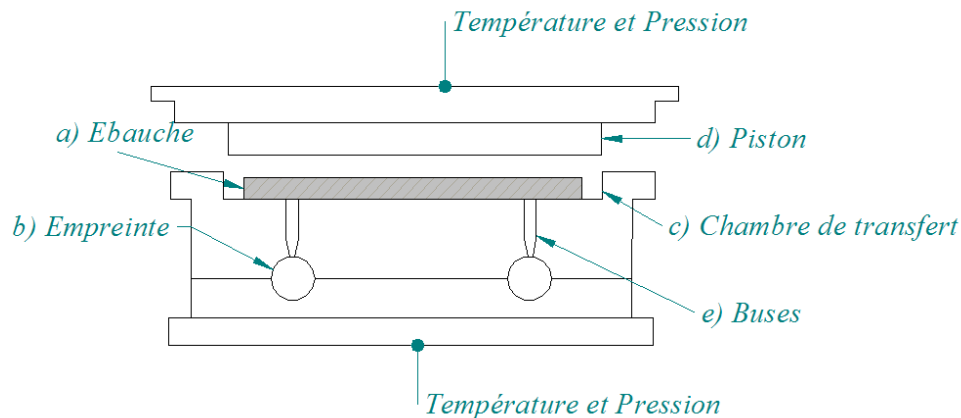


Figure 12 : Schéma du moulage par transfert

Comme dans le cas du moulage par compression, le chauffage du moule apporte en grande partie l’énergie nécessaire à la vulcanisation du mélange. Le cisaillement du mélange lors de l’écoulement au travers des buses entraîne un échauffement significatif par dissipation visqueuse. Le moulage par transfert permet de mouler des pièces différentes dans un même moule avec un nombre élevé d’empreintes. Il autorise également le moulage de pièces avec insert.

- **Le moulage par injection** consiste à introduire dans un moule fermé (a) Figure 13), maintenu à la température de vulcanisation, une quantité déterminée de mélange déjà plastifié à l’aide d’une extrudeuse (c) Figure 13). Une machine d’injection (d) Figure 13) comporte un moule, une unité de fermeture et une unité d’injection. C’est dans la conception de cette dernière que réside l’originalité du procédé. La mise en température du mélange se fait par le cisaillement du mélange injecté à une température voisine de celle de la vulcanisation et par la conduction thermique à partir des plateaux de presse thermorégulés. Pour les pièces de petites et moyennes tailles, le procédé permet des cycles de moulage très courts.

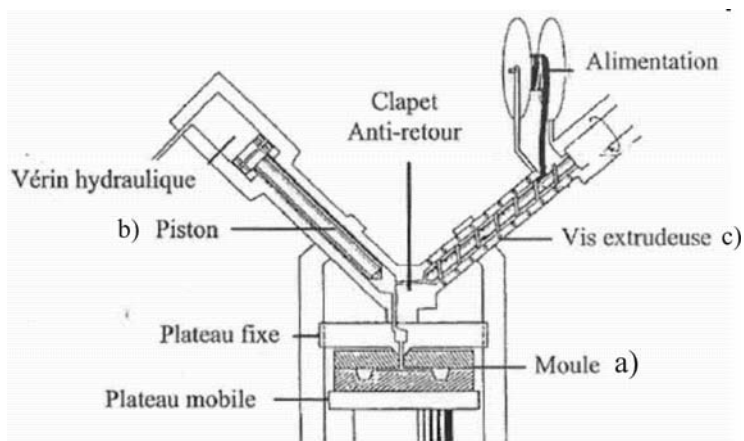


Figure 13 : Schéma du moulage par injection [CHE 06] ; Presse à injecter [IFO 84]

Après la phase de remplissage, la phase de vulcanisation dans le moule fermé est commune aux trois procédés de moulage présentés. La vulcanisation est contrôlée par trois paramètres essentiels : la température, le temps de séjour dans la cavité moulante et la pression à laquelle a lieu la vulcanisation [CHE 06]. Notre étude porte sur le contrôle de la vulcanisation lors des procédés de moulage par compression et par transfert.

2.3. Vulcanisation, étapes principales de la réaction

2.3.1. Degré de vulcanisation

Pour décrire l'avancement de la réaction de vulcanisation d'un caoutchouc, on utilise le terme *degré de vulcanisation* noté α . α n'est pas une grandeur déterminée directement lors de la réaction chimique de vulcanisation mais elle est déduite de la mesure de l'évolution d'une propriété physico-chimique dépendante de l'état de vulcanisation du caoutchouc. Cette propriété observable expérimentalement, peut être physico-chimique [WON 91], thermique [BRA 80] ou mécanique [DEC 63]. De nombreux chercheurs [COR 64], [SOB 88], [KAR 95], [ARI 07] préfèrent la mesure des propriétés mécaniques pour des raisons de simplicité et de précision.

Les élastomères, au-delà de leur température de transition vitreuse, présentent une réponse à la fois visqueuse et élastique lorsqu'ils sont soumis à une déformation. Ce comportement mixte est appelé viscoélastique [LEB 96]. Il peut se décrire à l'aide de modèle qui comporte un assemblage d'éléments constitué à la fois d'un ressort pour le comportement élastique et d'un amortisseur pour le comportement visqueux (Figure 14) [LEB 96].

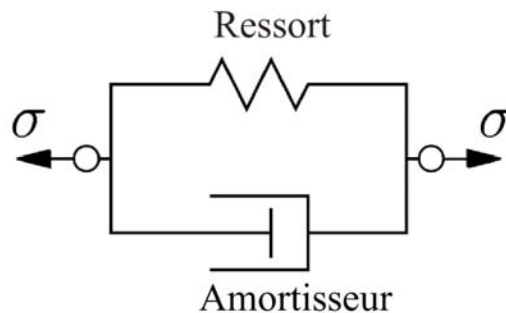


Figure 14 : Représentation du modèle viscoélastique [LEB 96].

D'après la théorie de l'élasticité, une des propriétés mécaniques qui permet d'évaluer le degré de vulcanisation est le module élastique [TRE 58], [COR 64], [AND 05]. C'est une propriété intrinsèque qui ne variera qu'avec l'avancement de la vulcanisation. La dépendance de l'évolution du module élastique avec la densité du pontage moléculaire est montrée par André [AND 05].

La rhéométrie dynamique³ est une technique adaptée pour la mesure de l'état de vulcanisation [AND 05]. L'appareil de rhéométrie dynamique que nous avons utilisé, RPA, mesure l'évolution du couple résistant du matériau « ζ » lorsqu'il est soumis à une contrainte créée par le mouvement de deux surfaces l'une par rapport à l'autre entre lesquelles le matériau est prisonnier (Figure 15) [DIC 95].

³ Le principe de l'analyse rhéométrique et les autres méthodes de mesure de l'évolution de la vulcanisation sont expliqués dans le chapitre II. Ce chapitre comporte également la description des appareils de mesure (tel que le rhéomètre RPA employé pour les mesures du couple élastique, Figure 18 (a)).

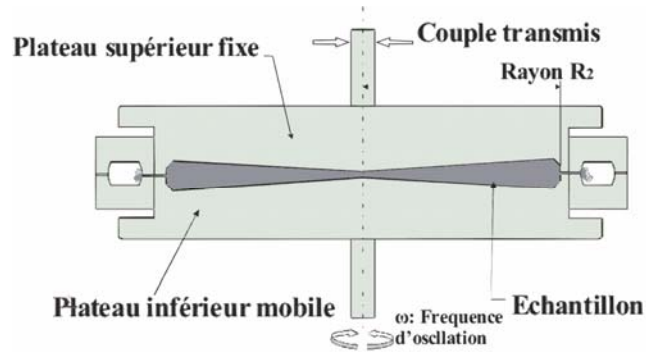


Figure 15 : Schéma de la chambre d'un RPA ou « Moving Die Rheometer »

L'appareil RPA (Rubber Process Analyser) permet de mesurer la composante réelle S' et la composante imaginaire S'' du module complexe S^* durant la vulcanisation.

$$S^* = S' + iS''$$

Equation 2

Le module élastique S' est en phase avec la contrainte appliquée. Le module visqueux S'' est en quadrature de phase avec la contrainte appliquée. Le module complexe S^* relie S' et S'' selon l'Equation 2 [LEB 96]. Cette relation est illustrée sur la Figure 16 :

Couple (s' , s'' , s^*) (dN.m)

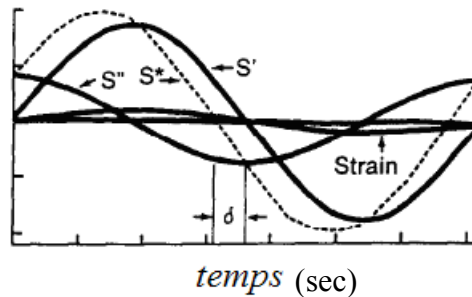


Figure 16 : Evolution des modules mesurés par l'appareil RPA, lors de l'application d'une contrainte sinusoïdale [DIC 95]

Durant le processus de vulcanisation, la viscosité de l'élastomère augmente progressivement, ce qui diminue sa capacité d'écoulement et le comportement du mélange devient élastique. La Figure 17 montre les modules élastique et visqueux, S' et S'' , mesurés par un rhéomètre oscillant de type RPA réglé à 170°C.

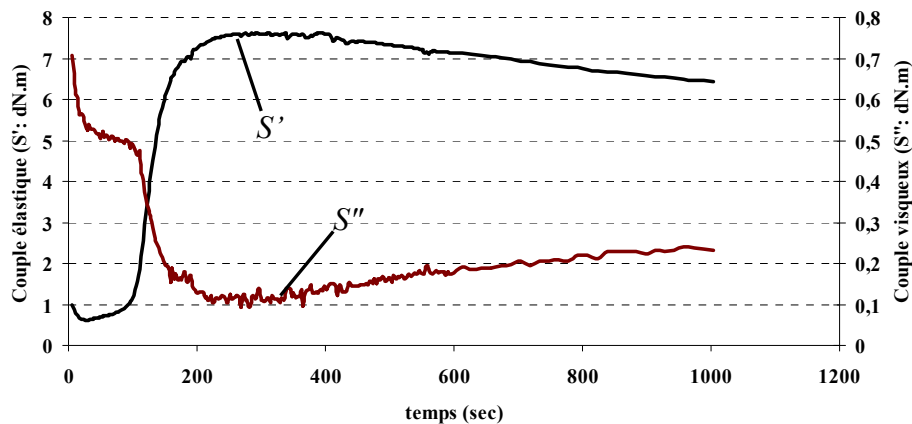


Figure 17 : Couples élastique et visqueux mesurés au cours d'une vulcanisation isotherme à 170°C du mélange du caoutchouc naturel étudié

Nous observons dans la Figure 17 trois étapes principales de l'évolution des couples S' et S'' . Sur la courbe du couple élastique on observe un palier suivi d'une augmentation rapide puis une légère diminution. Dans le même temps, sur la courbe du couple visqueux on observe un palier suivi d'une diminution rapide puis une légère augmentation.

L'évolution du degré de vulcanisation (α)-Figure 18) est calculée à partir des courbes du couple élastique S' [COR 64] normées entre zéro et un (Equation 3).

$$\alpha = \frac{S'(t) - S'_{\min}}{S'_{\max} - S'_{\min}} \quad \text{Equation 3}$$

Dans l'Equation 3, $S'(t)$ est le couple mesuré en fonction du temps (a)-Figure 18), $S'_{\max}$ est le couple maximal et $S'_{\min}$ est le couple minimal.

La Figure 18- a) montre une courbe rhéométrique type, obtenue à l'aide de l'appareil RPA, pour le mélange Thermel à base de caoutchouc naturel, à une température de 170°C.

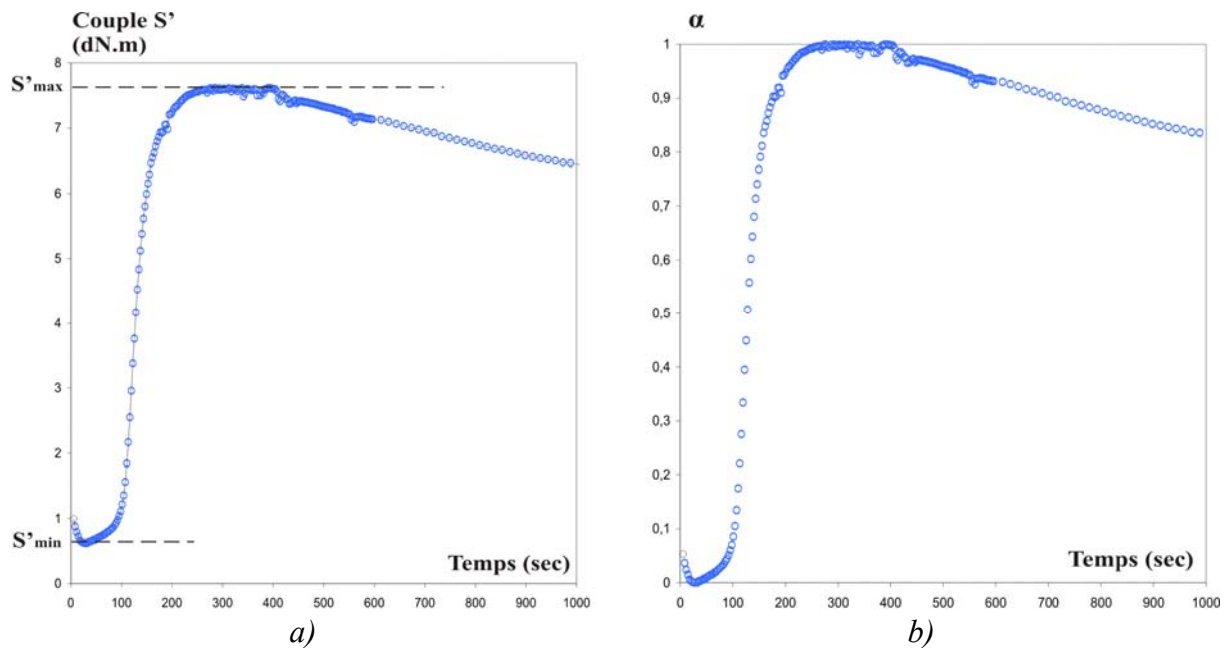


Figure 18 : a) Evolution du couple S' en fonction du temps à température constante ;
 b) Evolution de la vulcanisation correspondante en fonction du temps.

2.3.2. Étapes principales de la réaction

La vulcanisation se déroule généralement en trois étapes. Un certain temps est nécessaire avant que les réactions chimiques, qui conduisent à la formation du réseau tridimensionnel, changent significativement les propriétés physiques du mélange, cette étape est appelée *induction* [CLA 64], [SEZ 84], [ISA 87]. La durée de la période d'induction correspond à la partie a) de la Figure 19. Le mécanisme d'*induction* est dû à l'ajout d'inhibiteurs dans le mélange qui provoque la consommation des espèces réactives en vue d'éviter une vulcanisation prématurée lors de l'écoulement nécessaire à la mise en forme, qui peut causer un endommagement des propriétés de la pièce finie.

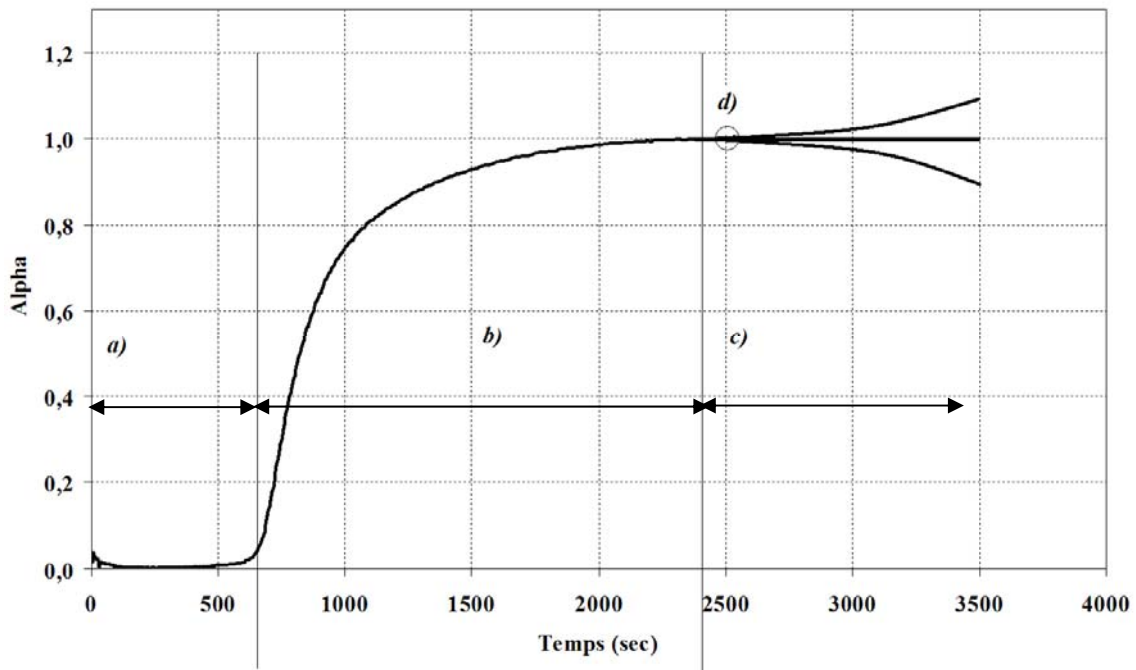


Figure 19 : Les étapes principales de la réaction de vulcanisation

a) Phase d'induction, b) Réaction principale, c) Réversion

Pendant la deuxième étape, *étape principale de la vulcanisation*, partie b) de la Figure 19, débute une transformation importante des caractéristiques de l'élastomère et les réactions évoluent fortement jusqu'à un degré maximal ($\alpha = 1$, d) Figure 19). C'est pendant cette étape que se forment les liaisons covalentes entre les différentes macromolécules [GHO 99]. Par la suite, le prolongement du séjour à la température de vulcanisation peut entraîner une dégradation des pontages formés, entraînant ainsi soit une augmentation, soit une diminution du couple élastique. Cette étape, partie c) de la Figure 19, est appelée *maturation* ou *réversion* [DIN 96], [SKI 72], [TAL 95].

2.3.3. Influence sur système chimique de vulcanisation

Pour une même gomme de base et à la même température de mise en œuvre, un changement du type ou de la teneur en charges, en plastifiants, en additifs, ou en agents de vulcanisation modifie la forme de la courbe de vulcanisation. Pour illustrer cette dépendance nous montrons sur la Figure 20 l'influence du taux de l'accélérateur CBS (N-Cyclohexyl Benzothiazyl Sulfénamide) sur l'évolution du couple élastique représentant la vulcanisation. Ces courbes sont mesurées à une température de 140°C par un rhéomètre RPA de type Monsanto [MON 92], [DIC 95].

Couple S' (dN.m)

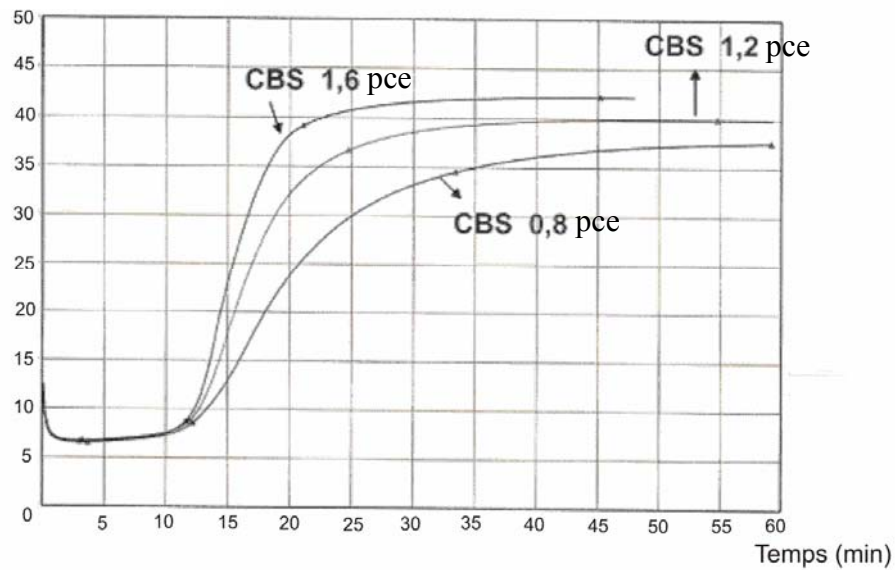


Figure 20 : Variation de couple élastique en fonction du taux d'accélérateur [MON 92]

Pour les mêmes types et taux d'ingrédients, un changement du taux d'accélérateur modifie la valeur du couple maximal et la vitesse de vulcanisation, tandis que la période d'induction et la valeur du couple minimal restent invariables.

2.3.4. Influence des conditions de mise en œuvre sur le degré de vulcanisation

L'évolution de la vulcanisation dépend fortement de la température de mise en œuvre. Pour illustrer cette dépendance nous comparons la courbe de vulcanisation mesurée à 170°C (a) Figure 21) avec une autre courbe mesurée à 140°C (b) Figure 21) pour le même mélange.

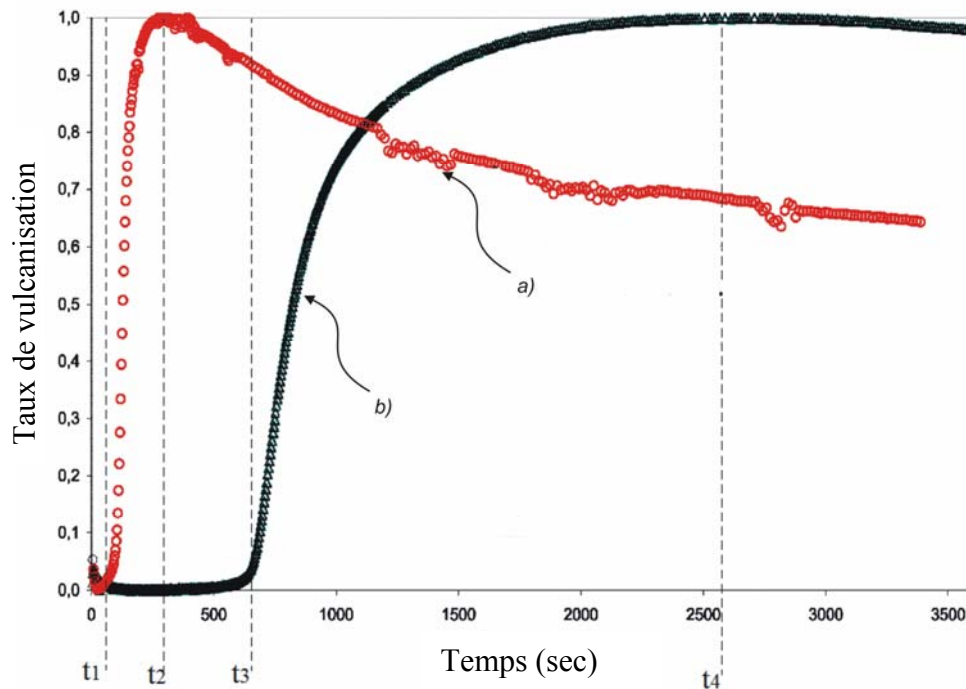


Figure 21 : Variation de l'évolution du degré de vulcanisation en fonction de la température
a)- 170°C ; b)- 140°C (Mélange NR Thermel).

A basse température (140°C) la réaction de vulcanisation est plus longue à démarrer qu'à haute température ($t_3 > t_1$ - Figure 21). De même, la durée nécessaire pour atteindre la valeur maximale de la vulcanisation ($\alpha = 1$) à basse température est nettement plus grande que celle à haute température ($t_4 > t_2$ - Figure 21).

3. Position du problème et démarche scientifique

Les conditions thermiques contrôlent la réaction de vulcanisation dans les procédés de moulage en compression et en transfert. Cette réaction nécessite l'apport d'énergie par conduction via le moule. Selon l'élastomère et le système de vulcanisation, elle n'est possible que dans une plage de température donnée, minimale pour le démarrage du processus de la vulcanisation et maximale pour éviter la dégradation de la matière par le mécanisme de réversion. C'est le système de vulcanisation employé qui fixe cette plage de température de vulcanisation.

Dans la pratique industrielle actuelle, le réglage des conditions thermiques sur le matériel de moulage utilisé impose une valeur compatible avec des exigences d'un compromis entre la qualité des pièces moulées et la productivité [CHE 06]. Le temps de moulage est évalué en moulant, à la température choisie et avec des temps différents, des échantillons témoins qui serviront à repérer le temps de moulage optimal. Ce temps de moulage doit permettre à la fois de limiter la dégradation de la matière causée par la réversion et d'éviter l'apparition de porosité causée par l'insuffisance de vulcanisation.

Dans la plupart des cas, on trace une courbe de vulcanisation avec un rhéomètre oscillant [MON 92], donnant pour la température choisie constante, le couple résistant en fonction du temps. Cette courbe permet de connaître le temps correspondant au début de la vulcanisation, la vitesse de la vulcanisation et le temps au bout duquel on obtient un pourcentage donné de vulcanisation. On utilise généralement, comme temps de vulcanisation, le temps correspondant à 90% de la valeur maximale du couple (t_{90} - Figure 22) [IFO 84].

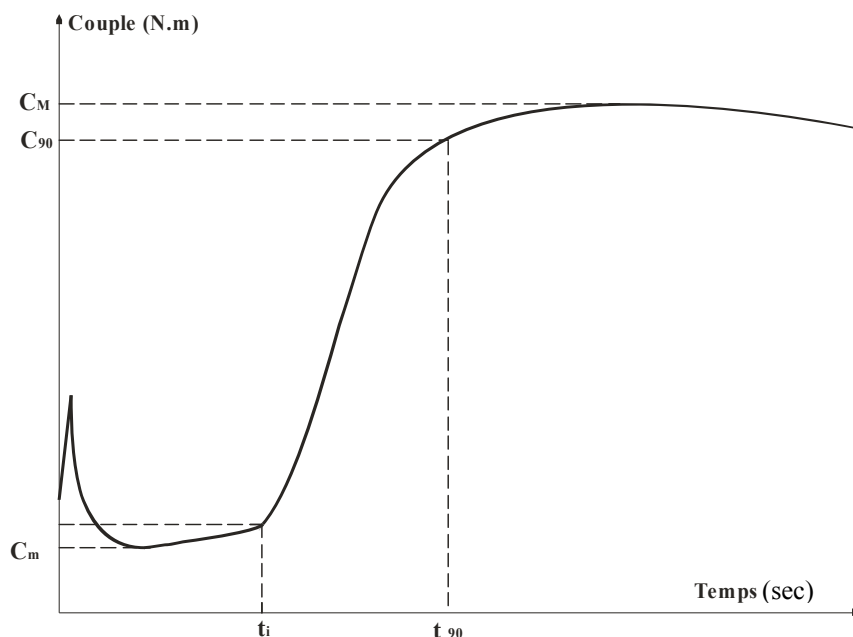


Figure 22 : Courbe type obtenue par un rhéomètre (type RPA)

Si le moule doit être maintenu à la température de vulcanisation durant tout le cycle, pour les petites pièces, il en va tout autrement pour les pièces épaisses, pour lesquelles il est nécessaire de procéder différemment si l'on veut éviter que la périphérie de la pièce soit en réversion alors que le cœur n'est pas encore vulcanisé. Notre travail va porter essentiellement sur la prédiction et la maîtrise de l'état de vulcanisation des pièces épaisses de caoutchouc moulées, ceci en optimisant et en contrôlant les conditions thermiques du moulage.

L'approche scientifique d'un tel problème comporte trois étapes principales :

- la création d'un outil numérique fiable qui permet de prédire l'évolution de l'état de la vulcanisation durant la mise en œuvre des pièces épaisses en élastomère,
- la conception et la réalisation d'un dispositif expérimental permettant de valider la pertinence de l'outil de prédiction numérique,
- l'optimisation des cycles de cuisson permettant d'obtenir des états de vulcanisation souhaités au sein des pièces.

3.1. Création d'un outil de prédiction fiable

La modélisation de la vulcanisation des pièces épaisses en élastomères nécessite un outil numérique fiable et complet pour pouvoir résoudre le couplage des différentes équations du problème physique du point de vue thermique et chimique. Ceci nécessite la description des transferts thermiques et de la source thermique due au caractère exothermique de la réaction d'une part et des variations des conditions aux limites et des propriétés thermo-physiques en fonction du temps et de la température d'autre part. L'optimisation des cycles de vulcanisation par des méthodes mathématiques nécessite la programmation d'algorithmes. L'outil de simulation doit être suffisamment convivial et explicite pour pouvoir être utilisé comme outil d'optimisation. La compatibilité avec les outils de modélisation utilisés dans l'environnement industriel nécessite un outil de calcul pouvant importer différents formats d'échange standard de géométries issus des logiciels actuels de CAO (Iges, STEP, SET, VDA...).

3.2. Création d'un dispositif expérimental pour la validation de l'outil numérique

Pour valider la pertinence de l'outil de prédiction de la vulcanisation nécessaire à l'optimisation des cycles de cuisson, nous devons réaliser un dispositif de moulage permettant de contrôler le transfert de chaleur au sein de l'empreinte et de la pièce. Ce dispositif doit également reproduire des vitesses de chauffage et de refroidissement proches de celles qui existent dans les conditions industrielles (chauffage conductif par les plateaux d'une presse, refroidissement par convection naturelle après démoulage...). Les propriétés thermiques des mélanges caoutchouc moulés dépendent des conditions de température et de pression subies lors du cycle de moulage [GRO 05]. Le dispositif expérimental doit permettre d'imposer, de contrôler et de mesurer les conditions de moulage en température, temps et pression et ceci durant la mise en œuvre, aux limites de l'outillage et au sein de la pièce moulée.

3.3. Optimisation des cycles de cuisson

Pour pouvoir contrôler localement la vulcanisation dans les pièces moulées, nous avons choisi et développé une méthode d'optimisation construite sur la minimisation d'un critère des moindres carrés [BAI 97]. Cette méthode doit permettre d'estimer les conditions thermiques optimales en température et en temps afin d'obtenir en fin de moulage un état de vulcanisation souhaité et stabilisé dans l'épaisseur des pièces.

CHAPITRE II

CARACTERISATION ET MODELISATION DE LA VULCANISATION DU CAOUTCHOUC

CHAPITRE II	32
CARACTERISATION ET MODELISATION DE LA VULCANISATION DU	
CAOUTCHOUC	32
1. Introduction.....	34
2. Mesure de l'évolution de la vulcanisation	35
2.1. Méthodes de caractérisation de la vulcanisation.....	36
2.1.1. Analyse chimique.....	36
2.1.2. Analyse thermique	36
2.1.3. Analyse mécanique	38
2.1.4. Conclusion et techniques de mesure choisies pour notre étude	40
2.2. Courbes rhéométriques mesurées sur le mélange NR Thermel	40
3. Lois de comportement cinétique du mélange NR.....	42
3.1. Lois de cinétique de vulcanisation des élastomères.....	42
3.1.1. Loi de CORAN, DING et LEONOV	42
3.1.2. Loi de KAMAL – SOUROUR	44
3.1.3. Loi d'ISAYEV ET DENG	44
3.1.4. Conclusion et choix de la loi.....	46
3.2. Détermination des paramètres de la loi de comportement cinétique	46
3.2.1. Détermination des paramètres du temps d'induction du mélange NR Thermel 46	
3.2.2. Détermination des paramètres de la loi d'Isayev et Deng pour le mélange NR Thermel 1	47
3.2.3. Amélioration de la loi de comportement cinétique : description de l'avancement de la réaction dans la période d'induction.....	49
3.2.4. Amélioration de la loi de comportement cinétique : description de la phase de réversion.....	50
4. Loi de comportement thermique de la vulcanisation.....	52
5. Mesure des propriétés thermo-physiques.....	52
5.1. Masse volumique	52
5.1.1. Méthode de mesure	52
5.1.2. Résultats de mesure.....	52
5.2. Conductivité thermique.....	52
5.2.1. Méthode de mesure	52
5.2.2. Résultats de mesure.....	53
5.3. Chaleur spécifique et enthalpie totale de la vulcanisation	53
5.3.1. Méthode de mesure	53
5.3.2. Résultats de mesure.....	54
6. Modélisation du comportement thermo-cinétique du moulage	55
6.1. Présentation du logiciel de simulation	55
6.2. Validation de la modélisation sur Comsol®	55
6.2.1. Description de l'étude d'Isayev et Wan.....	56
6.2.2. Résultats de l'étude d'Isayev et Wan.....	56
6.2.3. Simulation du problème d'Isayev et Wan [ISAYEV et al. 98] utilisant notre modélisation.....	57
6.2.4. Comparaison des résultats.....	58
6.2.5. Conclusion	59
7. Conclusion	59

1. Introduction

Lors de la mise au point des procédés de mise en œuvre des caoutchoucs, des essais de réglage des paramètres thermiques sont souvent utilisés afin d'atteindre la qualité et la productivité désirées des pièces moulées. La répétition de ces essais doit être réduite car elle engendre des délais et des coûts de conception et de production incompatibles avec l'attente des clients [CHE 06]. L'objectif de la modélisation et de la simulation numérique de la mise en œuvre est d'aider les industriels à réduire les problèmes de réglage et améliorer l'optimisation des processus de production.

La simulation numérique consiste à résoudre sur ordinateur un ensemble d'équations souvent couplées décrivant le problème physique. Ceci permet de prédire la réponse d'un procédé à un ensemble de conditions d'entrées (débit, conditions aux limites, conditions initiales...). Les avantages de la simulation sont incontestables et elle est devenue indispensable dans les bureaux d'études et centres de recherche pour réduire le temps de développement des projets [CHE 06]. Elle permet de tester virtuellement des solutions techniques novatrices puis de les optimiser, tout en s'affranchissant de la réalisation de prototypes souvent coûteux. La simulation numérique apporte des éléments de réponse à des situations industrielles difficiles où les conditions de moulage associées au comportement des matériaux sont complexes à traiter.

La modélisation permet la réalisation de plans d'expériences ou d'analyses de sensibilité autour d'une solution retenue, pour s'assurer de la fiabilité de cette solution. Par exemple, la connaissance des tolérances sur la régulation thermique ou sur le temps de cycle est nécessaire pour que la vulcanisation soit optimale. La simulation permet également l'accès à des informations locales et peut se substituer dans ce cas à des mesures délicates. Dans le cas du moulage du caoutchouc, nous pouvons tracer l'historique thermique subi par le mélange et calculer son état de vulcanisation en tout point de la pièce.

Dans le cadre de notre étude, la modélisation et la simulation numérique sont utilisées, dans un premier temps, pour la conception d'un outil expérimental de moulage et pour le dimensionnement de la régulation thermique. Dans un second temps, la simulation de la vulcanisation en cavité fermée, doit fournir des cartographies de températures, des flux de chaleur et des taux de vulcanisation en fonction du temps dans toute la pièce. Enfin, la simulation doit permettre l'optimisation des temps de cycles et des conditions thermiques de moulage nécessaires à l'obtention d'un état de vulcanisation désiré des pièces.

La simulation numérique de la vulcanisation du caoutchouc moulé nécessite la résolution d'un ensemble d'équations différentielles aux dérivées partielles décrivant le couplage de la thermique avec la cinétique de vulcanisation [ISA 87]. La résolution de ces équations nécessite des données décrivant le comportement du matériau d'un point de vue thermique et cinétique. Une caractérisation fine des propriétés thermo-physiques du caoutchouc doit être effectuée ainsi qu'une identification des paramètres de la loi cinétique de vulcanisation.

2. Mesure de l'évolution de la vulcanisation

Trois approches sont admises pour mesurer l'évolution de l'état de la vulcanisation. Elles peuvent être classées selon la méthode de caractérisation utilisée : analyse chimique, analyse thermique ou analyse mécanique. La mesure peut être utilisée pour caractériser un état de vulcanisation « stabilisé » ou pour caractériser une évolution continue de la vulcanisation. Dans notre étude nous avons besoin de mesures en continu de l'évolution de la vulcanisation durant la mise en œuvre dans des conditions isothermes afin de déterminer les paramètres de

la loi de cinétique de vulcanisation. Des mesures de l'état de vulcanisation stabilisé sont également nécessaires afin de valider expérimentalement la pertinence de la prédiction de l'outil de simulation numérique mis en place. Nous présentons dans cette partie de notre étude différentes méthodes de caractérisation afin d'en définir les limites et avantages. Nous présentons ainsi les mesures de l'évolution de la vulcanisation pour le mélange NR Thermel dont la formulation est présentée au chapitre I-2.2.

2.1. Méthodes de caractérisation de la vulcanisation

Les méthodes chimiques utilisées pour la caractérisation de l'état de vulcanisation sont en particulier le titrage des espèces chimiques [BAK 47] et les mesures de taux de gonflement de la matière dans un solvant [FLO 43]. L'analyse thermique différentielle et la calorimétrie différentielle à balayage sont les méthodes thermiques couramment employées pour évaluer la quantité de chaleur dégagée lors de la réaction de vulcanisation [BRA 80], [FAN 02], [ARR 07]. Par ailleurs, les mesures des déformations rémanentes à la traction (DRT) et à la compression (DRC), ainsi que les rhéomètres oscillants, ODR (Oscillating Disc Rheometer) et MDR (Moving Die Rheometer), sont des méthodes mécaniques qui permettent respectivement de mesurer les déformations liées à l'application de contraintes [MOO 40] et de suivre l'évolution du couple résistant en fonction du temps [DIC 95], [GRE 99] et [ARR 07]. Ces méthodes de caractérisation sont utilisées pour la mesure de l'évolution de la vulcanisation.

2.1.1. Analyse chimique

Les méthodes chimiques de caractérisation de la vulcanisation sont sensibles aux fonctions chimiques présentes (Résonance Magnétique Nucléaire [MOR 95] ou titrage des espèces chimiques [BAK 47]), [DIM 03]. Elles ne sont pas appropriées à la mesure du suivi de l'évolution de vulcanisation car ces méthodes sont spécifiques à certaines espèces chimiques et que la vulcanisation regroupe plusieurs types de ces espèces. Par ailleurs, il existe des méthodes chimiques qui consistent à mesurer le taux de gonflement de caoutchouc dans un solvant. Les élastomères crus sont solubles dans certains solvants. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de vulcanisation, les pontages créés rendent le vulcanisat insoluble. Le gonflement est relié aux propriétés physiques du matériau comme la masse entre les ponts covalents ou le module élastique à l'équilibre. Les relations entre le taux de gonflement et les propriétés physiques nécessitent de déterminer le coefficient d'interaction polymère-solvant. La difficulté de la détermination de ce coefficient réduit la précision des mesures de gonflement [SHE 66]. Cette méthode est une mesure destructive qui nous servira toutefois à la validation expérimentale de l'état de vulcanisation stabilisé calculé à partir des simulations numériques (cf. chapitre IV-3.2).

2.1.2. Analyse thermique

La réaction de vulcanisation du caoutchouc a un caractère exothermique. L'analyse thermique consiste à enregistrer la réponse en flux de chaleur et en température du matériau soumis à un chauffage ou un refroidissement. Il est alors possible de caractériser la cinétique en fonction du temps et de la température [DIM 03].

Les appareils à balayage de type DSC (Differential scanning Calorimeter) permettent d'obtenir des mesures du flux de chaleur échangé entre le matériau et l'appareillage de mesure lorsqu'il est soumis à des évolutions de température prédéterminées. Le principe de mesure consiste à chauffer deux enceintes contenant chacune une capsule de petite taille. L'une contient l'échantillon (environ 10mg) et la seconde, appelée « référence », est vide. On enregistre un signal proportionnel à la différence de puissance fournie entre l'échantillon et la

référence pour les maintenir à la même température tout au long d'un cycle de température prédéfini. La Figure 23 montre un thermogramme obtenu par Deng [DEN 91] pour un mélange de caoutchouc à base de SBR soumis à une température constante de 150°C.

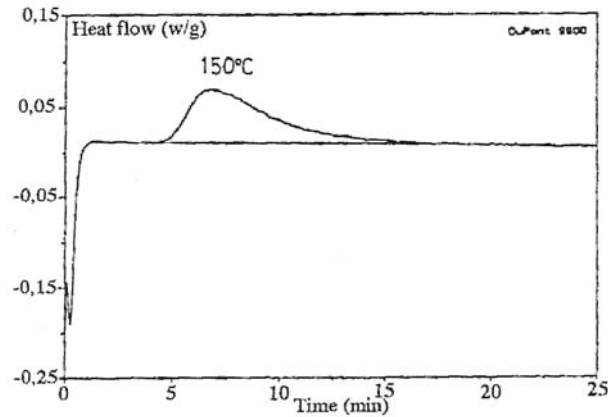


Figure 23 : Thermogramme DSC obtenu à 150°C [DENG 91]

L'étude de la cinétique de vulcanisation se base sur l'hypothèse que le flux de chaleur est proportionnel au taux d'avancement α donné par l'Equation 4 [BRA 80 b]:

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_T} \quad \text{Equation 4}$$

Où $Q(t)$ est l'enthalpie évacuée à un instant t et Q_T (ou ΔH) est l'enthalpie totale (Figure 24).

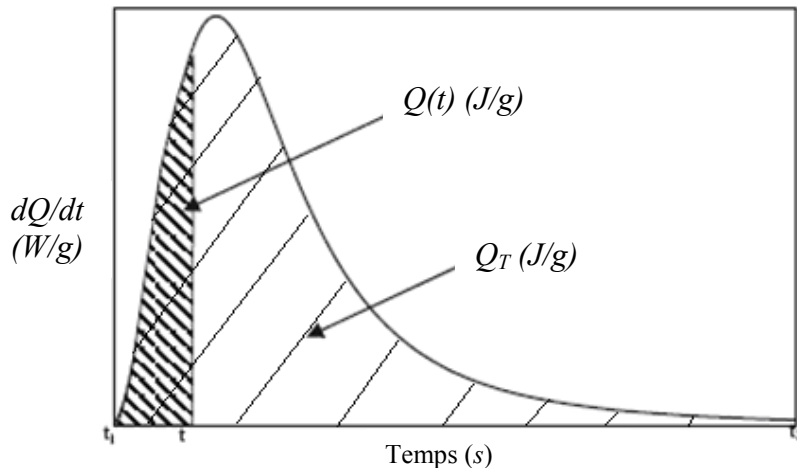


Figure 24 : Pic exothermique lors de la réaction chimique – illustration du dépouillement [DIM 03]

L'aire partielle ($Q(t)$) sous le pic exothermique (Figure 24) représente l'enthalpie de vulcanisation à un instant t résultant de l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent au cours du cycle de cuisson d'un caoutchouc. L'intégrale du pic sur toute la totalité de la durée de réaction donne la valeur de l'enthalpie totale [BRAZIER 80], [SOBHANIE et al. 89]. La DSC permet d'effectuer des mesures en mode isotherme ou anisotherme. La puissance dQ/dt (W/g) est donnée par l'Equation 5 :

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \cdot \frac{dT}{dt} - Q_r \frac{d\alpha}{dt}$$

Equation 5

Les mesures en isotherme permettent la disparition du terme de capacité thermique du fait de l'absence de gradient de température. En conséquence le modèle se trouve fortement simplifié, l'accès au terme cinétique devenant direct (Equation 6).

$$\frac{dQ}{dt} = -Q_r \frac{d\alpha}{dt}$$

Equation 6

Du fait de la faible exothermie de la réaction de vulcanisation des caoutchoucs (quelques dizaines de J/g [GAR 90]), les méthodes thermiques donnent des résultats difficiles à exploiter. Dans le cas où la vitesse de vulcanisation est faible (température de vulcanisation basse) la courbe de réponse du flux thermique est très aplatie et difficilement exploitable. A l'opposé, si la température est plus élevée, le temps d'établissement de l'équilibre thermique dans l'appareil DSC est supérieur au temps d'induction t_i , de sorte qu'on ne peut pas obtenir le signal de début de réaction ainsi qu'une partie de l'exotherme [BRA 80b]. Dans certains cas, la mesure devient même impossible car la limite de sensibilité de l'appareil est atteinte à cause de la faible enthalpie de vulcanisation [WAR 87]. L'avantage de la DSC est de pouvoir mesurer également des paramètres thermophysiques du mélange (comme la capacité calorifique et la température de transition vitreuse). Les DSC, dans le cas particulier du caoutchouc, ne permettent pas de faire des mesures très précises dans un large domaine de températures. Cet appareil servira toutefois dans notre étude comme outil de validation des simulations numériques (cf. chapitre IV-3.2).

2.1.3. Analyse mécanique

L'analyse mécanique utilisée pour la caractérisation de la vulcanisation mesure l'évolution des propriétés mécaniques particulièrement sensibles à l'avancement de la réaction et aux transformations structurales. Durant la vulcanisation, le comportement de l'élastomère initialement majoritairement plastique se transforme en comportement essentiellement élastique. Il est possible de caractériser l'état de vulcanisation du caoutchouc par la mesure de la réversibilité d'une déformation due à des contraintes mécaniques.

2.1.3.1. Mesures de DRT et DRC

Les Déformations Rémanentes à la Traction (DRT) et à la Compression (DRC) reposent sur l'examen des propriétés d'un élastomère soumis à une contrainte [CHE 06]. Expérimentalement, on suit l'évolution de la contrainte subie par l'échantillon en fonction de la déformation appliquée (courbe contrainte/allongement). Une loi de comportement mécanique est établie entre la contrainte et la déformation. Cette loi permet de définir les propriétés d'un réseau idéal et contient une seule constante reliée à la structure du matériau et en particulier à son degré de réticulation [GEN 74]. La mesure de DRT et DRC ne permet pas le suivi de l'évolution de la vulcanisation durant la mise en œuvre.

2.1.3.2. Mesures rhéologiques

Plusieurs types de rhéomètres ont été développés spécifiquement pour déterminer les caractéristiques de vulcanisation des caoutchoucs : les rhéomètres à rotor oscillant (ODR) ou à chambre oscillante (MDR), le vulcamètre Frank, l'élastographe de Gottfert et le vulcamètre Wallace-Shawbury [KAR 95]. D'autres rhéomètres de type cône-plan ou rhéomètre à capillaire peuvent également être employés [KAR 95]. Nous ne détaillons dans ce travail que

le principe de mesure du degré de vulcanisation à l'aide de l'ODR et du MDR qui sont les rhéomètres les plus utilisés dans l'industrie.

2.1.3.2.1. Rhéomètre à rotor oscillant (ODR)

En 1963, Decker et al. [DEC 63] ont développé une méthode de caractérisation utilisant un rotor oscillant dans une chambre thermiquement régulée, l'ODR. Aujourd'hui, les normes ASTM D-2084 et ISO 3417 définissent les procédures d'utilisation liées à l'ODR [ARR 07]. Le mélange est placé dans une chambre cylindrique thermorégulée. On mesure le couple résistant, opposé par le mélange à une oscillation de faible amplitude du rotor biconique (d)- Figure 25) (angle de 1, 3 ou 5 degrés autour de la position centrale) [DEC 63].

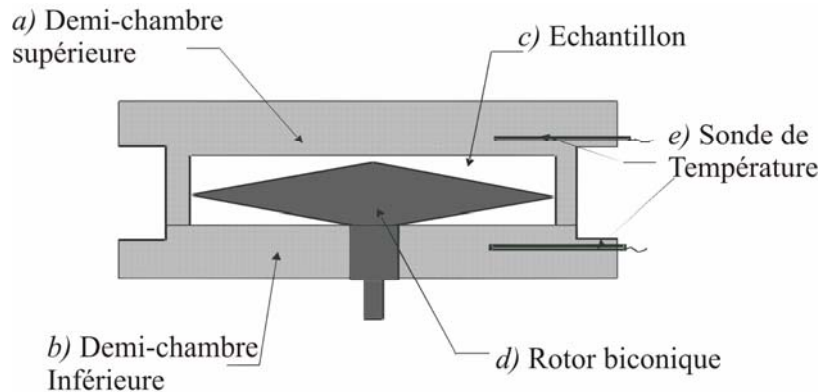


Figure 25 : Schéma de la chambre et du rotor d'un ODR

L'inconvénient majeur de la technique de mesure par l'ODR est lié au gradient de température qui se forme au sein du matériau dû à la taille relativement grande de l'échantillon et par le fait que le rotor n'est pas thermorégulé [KAR 95].

2.1.3.2.2. Rhéomètre à chambre oscillante (MDR)

En 1985 Mauro [MAU 85] a développé l'appareil MDR. Sa fonction et les procédures de caractérisation sont définies dans les normes ASTM D5289 et ISO 6502 [ARR 07]. Le rhéomètre MDR est reconnu comme une référence en matière de technologie de caractérisation de vulcanisation [ARR 07]. Contrairement à l'ODR, le rhéomètre MDR (Figure 26) ne comprend pas de rotor, c'est le plateau inférieur (b)- Figure 26) qui oscille de $\pm 0,5^\circ$, le plateau supérieur (a)- Figure 26) est fixe et équipé de capteurs qui permettent de mesurer le couple transmis par l'échantillon. Les demi-chambres (plateaux) sont constituées de deux cônes inversés au sommet en vue de maintenir une vitesse de cisaillement constante le long du rayon du rhéomètre.

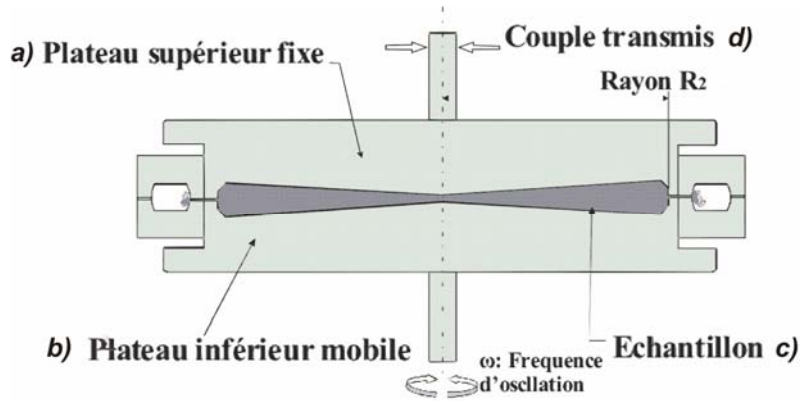


Figure 26 : Schéma de la chambre d'un RPA ou « Moving Die Rheometer »

Le rhéomètre RPA (Rubber Process Analyser) est un modèle récent de type MDR introduit par la firme MonsantoTM et aujourd'hui repris par les sociétés TA InstrumentsTM et ALPHA TechnologiesTM. Il est spécialement conçu pour mesurer les caractéristiques rhéologiques des élastomères [LA CHA 04]. L'appareil comprend deux matrices biconiques d'angle α et de rayon R_2 , complétées par deux plaques d'étanchéité et deux joints, pour former une cavité hermétique sans rotor (Figure 26). Les demi-chambres de l'appareil sont chauffées directement par une résistance électrique de faible masse contrôlée par un régulateur de température. La masse de l'échantillon est d'environ 5g.

Des études comparatives entre le MDR et l'ODR effectuées par Sezna [SEZ 93] et Arrillaga [ARR 07], aboutissent au fait que le MDR donne des résultats plus réalistes que l'ODR. Ceci s'explique par le fait que le MDR est thermiquement mieux contrôlé ce qui est de grande importance pour la vulcanisation qui est fortement dépendante de la température. En comparaison avec l'appareil MDR l'inertie thermique de l'ODR est importante et la régulation s'effectue plus lentement [KAR 95]. Les appareils ODR ne peuvent pas mesurer avec précision la composante visqueuse du couple à cause des frottements liés au rotor [DIC 94].

2.1.4. Conclusion et techniques de mesure choisies pour notre étude

La modélisation de la vulcanisation nécessite des mesures du suivi de l'évolution de la vulcanisation à différentes températures, ce suivi peut être fait par l'analyse chimique, l'analyse thermique ou l'analyse mécanique. La difficulté à déterminer le coefficient d'interaction diminue la précision des mesures par gonflement dans l'analyse chimique. L'analyse thermique n'est pas la technique de suivi de l'évolution de la vulcanisation la plus adéquate car l'exothermie de la réaction de vulcanisation de notre mélange caoutchouc est faible. Le bruit de mesure rend alors les thermogrammes difficiles à exploiter. Le suivi de la cinétique de vulcanisation se fera essentiellement par analyse mécanique. La mesure rhéologique est la technique la mieux adaptée à la mesure en continu de l'évolution de la vulcanisation. Le changement des propriétés mécaniques mesuré par l'analyse rhéologique au sein du matériau apporte des informations précises sur le suivi de l'évolution de la vulcanisation. Le consortium THERMEL a choisi l'analyse rhéologique utilisant le MDR comme moyen de caractérisation de la cinétique de vulcanisation.

2.2. Courbes rhéométriques mesurées sur le mélange NR Thermel

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé le rhéomètre à chambre oscillante MDR du type RPA2000 de ALPHA TechnologiesTM, pour la caractérisation de la cinétique de vulcanisation du mélange NR Thermel. L'évolution de la composante élastique S' du couple résistant (cf. chapitre I-2.3) mesurée à différentes températures est montrée sur la Figure 27.

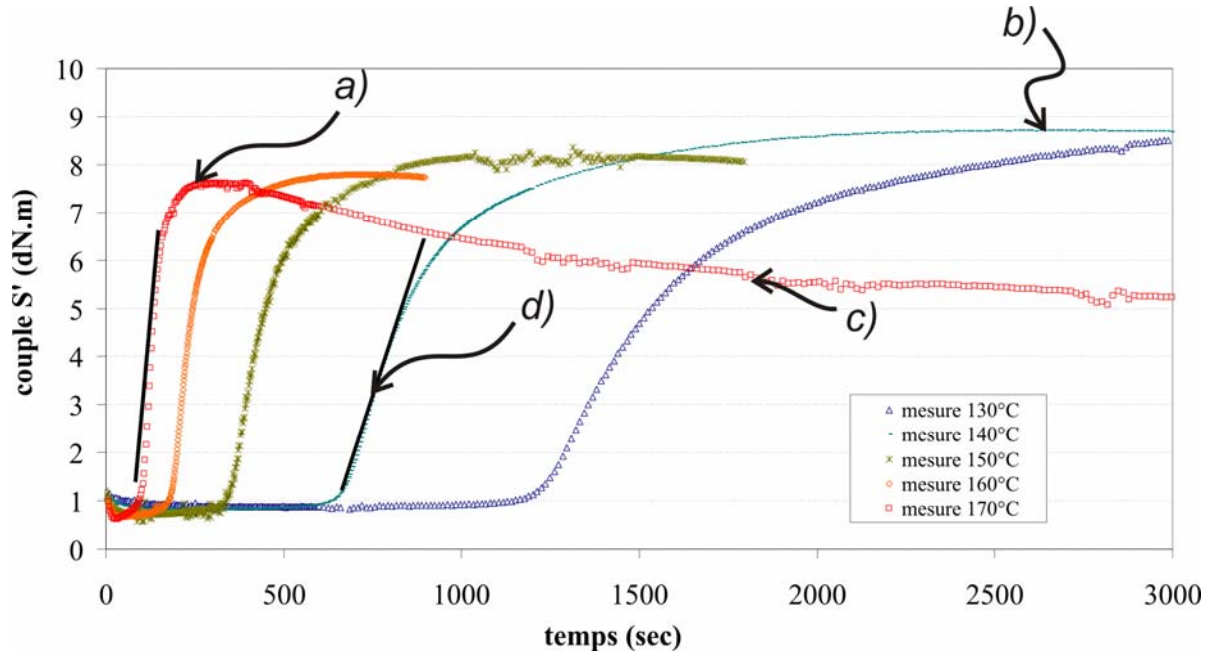


Figure 27 : Différentes courbes de vulcanisation mesurées en rhéométrie dynamique oscillante avec un appareil RPA sur le mélange NR Thermel

Sur la Figure 27 on distingue l'évolution du couple (S') pour différentes températures. Trois différentes phases sont observées pour chacune des courbes : induction, vulcanisation et réversion (cf. chapitre I-2.3). Cependant, il existe une légère diminution du couple maximal S'_{max} en fonction de l'augmentation de la température (a) et b)-Figure 27). La pente du couple augmente avec la température (d)-Figure 27). Enfin, la phase de réversion est nettement plus importante aux températures élevées (c)-Figure 27).

La Figure 28 montre l'évolution du degré de vulcanisation (α) qui est calculée à partir des courbes de la composante élastique S' du couple résistant, données par la Figure 27, normées entre zéro et un [CORAN 64]. Cette normalisation est calculée à partir de l'Equation 3 où $S'(t)$ est le couple mesuré en fonction du temps, S'_{max} est le couple maximal et S'_{min} est le couple minimal :

$$\alpha = \frac{S'(t) - S'_{min}}{S'_{max} - S'_{min}} \quad \text{Equation 7}$$

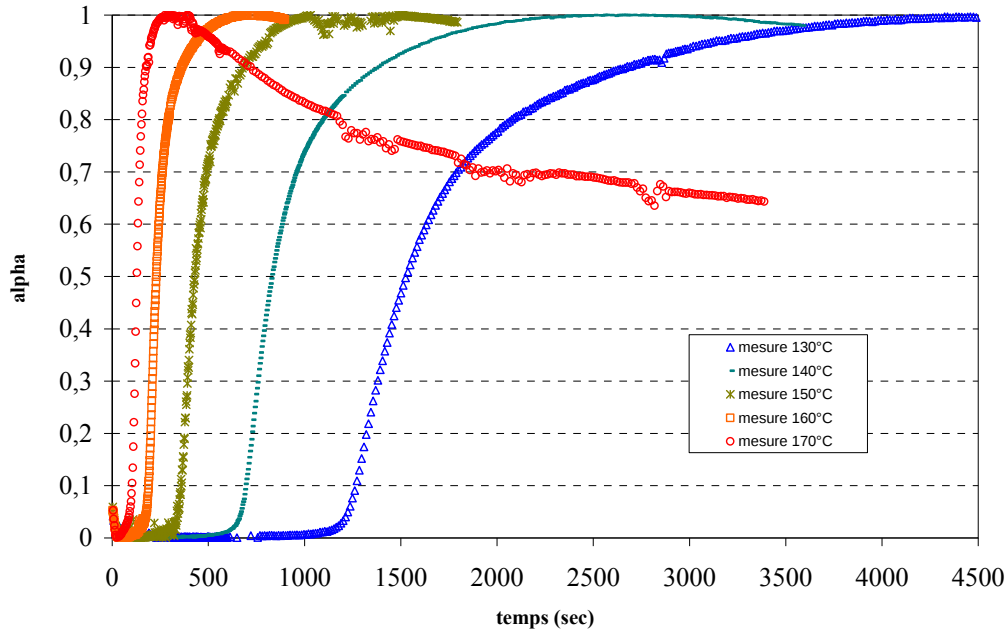


Figure 28 : Les différentes courbes de vulcanisation mesurées en rhéométrie dynamique oscillante avec un appareil RPA.

Les courbes normalisées montrées sur la Figure 28 sont utilisées pour la détermination des paramètres de la loi décrivant la vulcanisation en régime anisotherme.

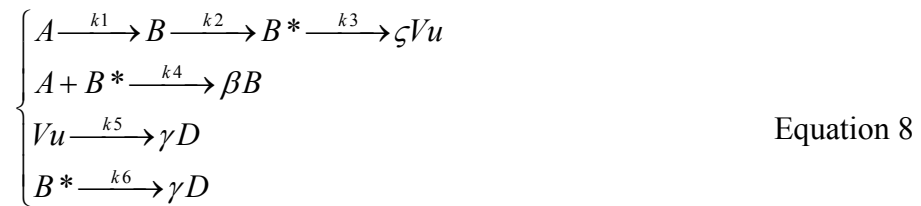
3. Lois de comportement cinétique du mélange NR

3.1. Lois de cinétique de vulcanisation des élastomères

Les logiciels de simulation nécessitent l'emploi de lois mathématiques qui permettent de décrire le comportement des matériaux. Les paramètres des lois de comportement sont déterminés expérimentalement dans des conditions contrôlées et si possible proches de celles du procédé. Les lois qui décrivent les variations du taux d'avancement de la vulcanisation avec le temps et la température sont nombreuses, citons les trois principales : la loi de Coran qui décrit le mécanisme chimique de la réaction de vulcanisation des élastomères [COR 64], [DIN 96], [DIM 03], [ARR 07], et deux lois empiriques : la loi de Kamal et Sourour [KAM 73] et la loi d'Isayev et Deng [ISA 87].

3.1.1. Loi de CORAN, DING et LEONOV

Cette loi est initialement proposée par Coran [COR 64] et complétée par la suite par Ding et Leonov [DIN 96]. Elle décrit le mécanisme de la vulcanisation et se base sur le schéma réactionnel proposé dans l'Equation 8, où A est le réactif initial, D est le produit final après la phase de réversion, B et B^* sont les intermédiaires de la réaction et Vu est le vulcanisat.



Coran définit six constantes de vitesse de formation des intermédiaires (k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 et k_6), un temps d'induction (t_i), et un temps (t_{dis}) à partir duquel l'ordre de la réaction devient égal à

lorsque le réactif A est totalement consommé. Les constantes du schéma réactionnel sont déduites par le calcul [DIN 96], [DIM 03].

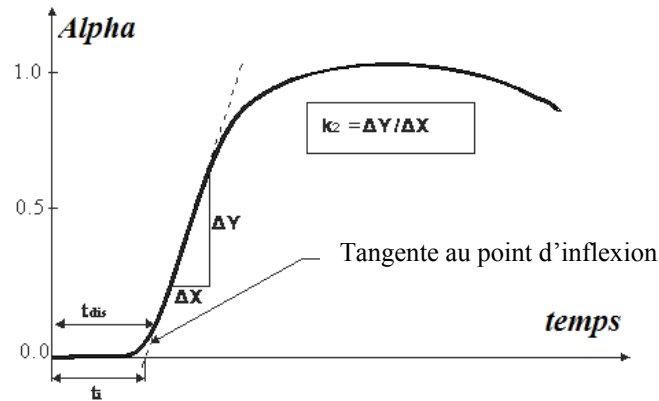


Figure 29 : Détermination des paramètres k_2 , t_i et t_{dis} de la loi de Coran.

L'avantage de cette loi est qu'elle décrit complètement les différents types de réaction chimique : *induction*, *vulcanisation* et *réversion* que nous avons déjà définis dans le chapitre I-2.3. Coran propose une méthode graphique simple pour déterminer le *temps d'induction*. La valeur du temps d'induction est obtenue par l'intersection entre l'axe des abscisses et la tangente (a)-Figure 29) au point d'inflexion au moment de la vitesse maximale de vulcanisation (Annexe 2).

Dimier a confronté l'évolution de la vulcanisation d'un caoutchouc naturel mesurée par le rhéomètre MDR avec les courbes obtenues d'après la loi de Coran, Ding et Leonov, cette confrontation est présentée sur la Figure 30 [DIM 03].

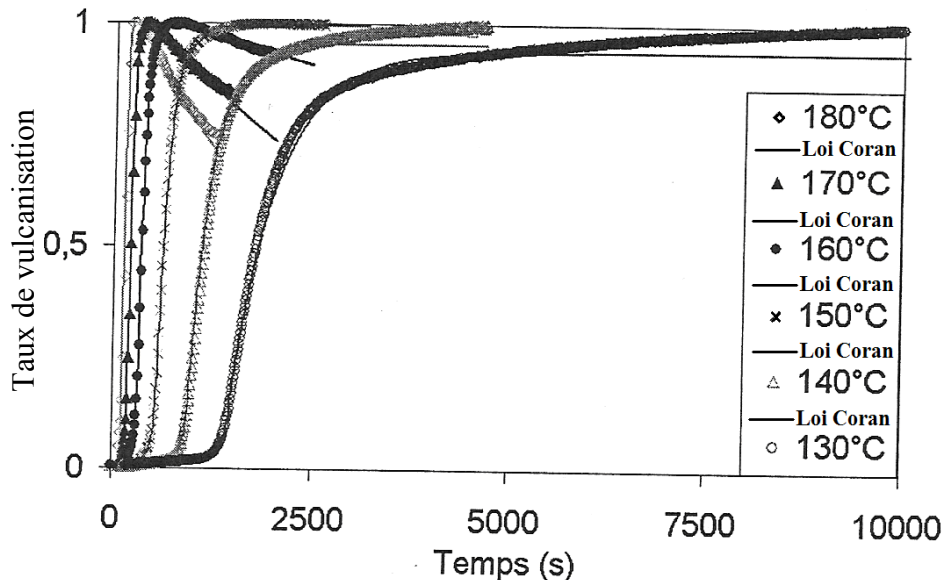


Figure 30 : Confrontation entre les mesures obtenues par le MDR et la loi de Coran, Ding et Leonov

La loi de Coran décrit bien l'induction ainsi que la cinétique de vulcanisation et ce quelque soit la température d'essai. La loi décrit également la réversion observée aux températures élevées. Par contre, la loi ne décrit pas la quasi-absence de réversion aux basses températures (inférieures à 150°C) [DIM 03]. L'inconvénient majeur de la loi de Coran est qu'elle utilise de nombreux paramètres assez complexes à déterminer, ce qui rend son application difficile.

3.1.2. Loi de KAMAL – SOUROUR

Kamal et Sourour proposent une loi (Equation 9) pour décrire la cinétique de vulcanisation d'un élastomère, ils utilisent les ordres partiels m et n des différentes réactions considérant qu'elles se produisent en même temps :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \alpha^m)(1-\alpha)^n \quad \text{Equation 9}$$

m et n sont des constantes indépendantes de la température. K_1 et K_2 varient avec la température selon la loi d'Arrhenius (processus thermiquement activé) (Equation 10) :

$$K_1 = K_{01} \exp\left[-\frac{E_1}{RT}\right] \text{ et } K_2 = K_{02} \exp\left[-\frac{E_2}{RT}\right] \quad \text{Equation 10}$$

K_{01} et K_{02} sont deux constantes indépendantes de la température. E_1 et E_2 sont des énergies d'activation.

La loi de Kamal- Sourour ne décrit pas le mécanisme de la réaction mais elle est plus simple que la loi proposée par Coran et les coefficients à déterminer sont moins nombreux (6 au lieu de 14). Ces paramètres s'ajustent sur des courbes expérimentales obtenues sous certaines conditions (température et temps de cuisson). La loi de Kamal-Sourour calcule des valeurs du taux de vulcanisation parfois plus petites que les valeurs expérimentales, comme le montre Arrillaga [ARR 07].

3.1.3. Loi d'ISAYEV ET DENG

Isayev et Deng [ISA 87] proposent une loi de cinétique de vulcanisation de formalisme assez simple, à trois variables reliant le taux de vulcanisation au temps et à la température :

$$\alpha = \frac{kt^n}{1 + kt^n} \quad \text{Équation 11}$$

k est une constante de vitesse suivant une loi d'Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Équation 12}$$

A température constante, on peut écrire l'Équation 11 comme:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = kt^n \quad \text{Équation 13}$$

La détermination des paramètres k_0 , E/R et n (Équation 11 et Équation 12) permet de prédire les valeurs du taux de vulcanisation α en fonction du temps et de la température.

La confrontation de l'évolution de la vulcanisation mesurée par le MDR d'un caoutchouc naturel avec les courbes obtenues d'après la loi d'Isayev et Deng est montrée par Dimier dans la Figure 31 [DIM 03].

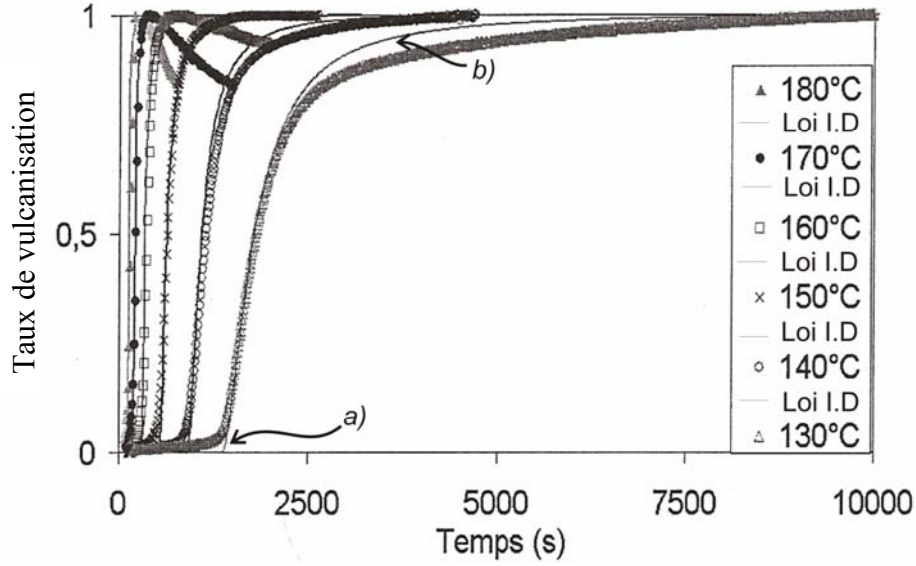


Figure 31 : Confrontation entre les mesures obtenues par le MDR et la loi d'Isayev et Deng [DIM 03]

La confrontation des mesures expérimentales obtenues avec la loi d'Isayev et Deng montre que la loi décrit correctement les courbes expérimentales obtenues par le MDR malgré les légers écarts pour les temps inférieurs au temps d'induction (a)-Figure 31) et autour du point de changement de pente de la courbe (b)-Figure 31). La loi d'Isayev et Deng ne décrit pas la phase de réversion, mais elle n'utilise que trois paramètres et s'intègre analytiquement. De nombreux auteurs l'ont choisie pour la modélisation de la cinétique de vulcanisation du caoutchouc [ARR 07], [KAR 95] et [DIM 03]. La loi d'Isayev et Deng représente α en fonction du temps et de la température. La modélisation du taux de vulcanisation selon Isayev et Deng est capable de prédire un temps optimal de cuisson [ARR 07] [KAR 95] et [DIM 03]. Cependant, la loi d'Isayev et Deng implique que la réaction de vulcanisation démarre au temps égal à zéro et ne décrit donc pas l'étape d'induction. Pour incorporer le temps d'induction en deçà duquel le taux de vulcanisation est considéré nul, Isayev et Deng [ISA 87] utilisent une loi de type Arrhenius (Équation 14), proposée par Claxton et Liska [CLA 64].

$$t_i = t_0 e^{\frac{E}{RT}} \quad \text{Équation 14}$$

Cette loi de temps d'induction s'applique au cas isotherme uniquement. Pour la modélisation de la vulcanisation dans un procédé anisotherme, le temps d'induction isotherme est remplacé par un temps réduit adimensionnel $\tilde{t}$ (Équation 15) [ISA 87]. Isayev considère que la fin de la période d'induction est atteinte lorsque la valeur du temps réduit $\tilde{t}$ atteint la valeur de 1.

$$\tilde{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T)} \quad \text{Équation 15}$$

Malgré les limites citées, la loi décrivant le taux de vulcanisation selon Isayev et Deng donne des courbes proches des mesures expérimentales pour un large intervalle de température [ARR 07], [KAR 95] et [DIM 03].

3.1.4. Conclusion et choix de la loi

Trois lois décrivant l'évolution de la vulcanisation ont été présentées. La loi de Coran, Ding et Leonov [COR 64] [DIN 96] décrit le mécanisme chimique complet de la vulcanisation et donne une bonne description de la cinétique, sauf pour les faibles températures. La loi de Coran utilise de nombreux paramètres (*14 paramètres*) qui nécessitent des calculs relativement compliqués. La loi d'Isayev et Deng [ISA 87] donne une meilleure approximation de la cinétique de vulcanisation que la loi de Kamal-Sourour [KAM 73]. La qualité de lissage de courbes expérimentales utilisant la loi d'Isayev et Deng est aussi bonne que celle utilisant la loi de Coran, sans prendre en compte la phase réversion. Notre choix s'est porté sur la loi empirique d'Isayev et Deng comme la loi la plus proche de l'objectif posé, la plus simple et la plus précise en comparaison des autres lois citées dans la littérature. Elle s'applique bien à différents types de mélanges d'élastomères (comme le SBR [ISA 87], l'EPDM [KAR 95], le NR [DIM 03], le NBR et l'EPDM [ARR 07]). Enfin, cette loi est assez facile à implémenter dans un logiciel de simulation. Pour modéliser le temps d'induction nous avons choisi la loi proposée par Claxton et Liska (Équation 14) qui peut être incorporée dans la loi d'Isayev et Deng. Nous décrivons plus loin dans ce chapitre une loi spécifique représentant l'état d'avancement de la réaction durant la phase d'induction, ainsi qu'une loi spécifique représentant la phase de réversion ajoutée à la loi d'Isayev et Deng.

3.2. Détermination des paramètres de la loi de comportement cinétique

3.2.1. Détermination des paramètres du temps d'induction du mélange NR Thermel

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer expérimentalement la valeur du temps d'induction [COR 64], [KAR 95] (Annexe 2). Nous avons choisi la méthode employée par Coran [COR 64]. L'évolution du temps d'induction en fonction de la température est donnée par Claxton et Liska [CLA 64], cette évolution, qui suit une loi d'Arrhenius, est donnée par l'Équation 14. Nous utilisons la forme logarithmique de la loi de temps d'induction (droite d'Arrhenius) afin de déterminer l'énergie d'activation E et la référence du temps d'induction t_{i0} (Équation 16).

$$\ln t_i = \ln t_{i0} + \frac{1}{T} \frac{E}{R} \quad \text{Équation 16}$$

La Figure 32 montre l'évolution du logarithme du temps d'induction en fonction de l'inverse de la température absolue.

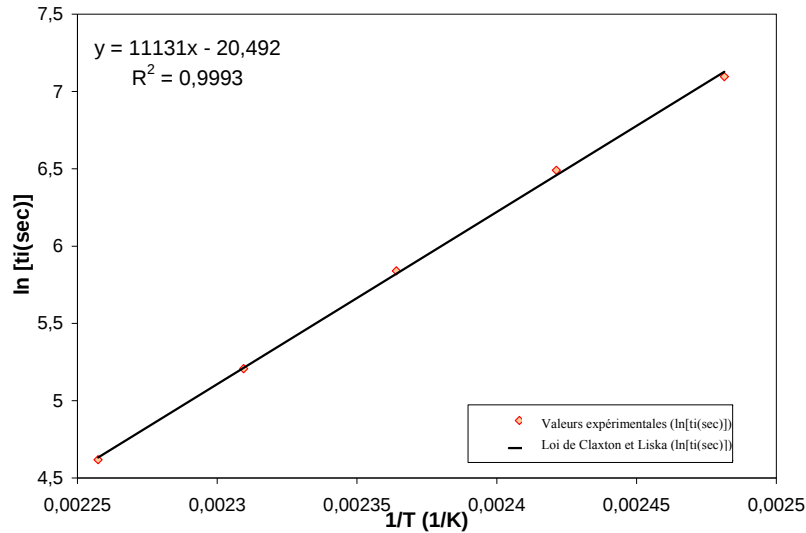


Figure 32 : Temps d'induction (points) en fonction de la température. Régression selon la loi d'Arrhenius (trait). Mélange NR Thermel

L'équation de la droite de régression permet de déterminer les constantes cinétiques de la loi du temps d'induction (Tableau 2):

Coefficients cinétiques	Valeurs
$t_0 (\text{sec})$	$12,601 \cdot 10^{-10}$
$E/R (K)$	11131

Tableau 2: Mélange NR Thermel - Coefficients de la loi cinétique d'induction

On observe une très bonne adéquation entre les valeurs du t_i , obtenues expérimentalement et les valeurs calculées avec la loi de Claxton et Liska ($R^2 = 0,9993$, Figure 32). Les valeurs expérimentales du temps d'induction employées dans les calculs sont données dans le Tableau 3.

Température (°C)	t_i , (sec)
130	1206,6
140	658,8
150	343,8
160	182,6
170	101,4

Tableau 3: Temps d'induction en fonction de la température, mélange NR Thermel.

On constate qu'un accroissement de la température de 10°C entraîne une diminution de moitié du temps d'induction. Ceci a déjà été observé par Karam [KAR 95].

3.2.2. Détermination des paramètres de la loi d'Isayev et Deng pour le mélange NR Thermel 1

On recherche les coefficients n , k_0 et E de la loi d'Isayev et Deng donnée par l'Équation 12 et l'Équation 13. Pour extraire les coefficients on utilise la forme logarithmique de cette loi (Équation 17):

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = n \ln(t) - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T} + \ln(k_0) \quad \text{Équation 17}$$

On trace les droites de l'Équation 17 pour chaque température. Une régression multilinéaire (cf. Annexe 3) permet de calculer la pente n et le coefficient k_0 . Sachant que la loi d'Isayev ne décrit pas l'étape d'induction, on effectue une translation des instants de démarrage de la vulcanisation de la valeur des temps d'induction déterminée précédemment par la méthode de Claxton et Liska (t est remplacé par $t-t_i$). On obtient ainsi un système d'équations linéaires de variables $\ln(t)$ et $1/T$ et d'inconnues E , k_0 et n .

Les valeurs des paramètres obtenues sont présentées dans le Tableau 4:

Coefficients cinétiques	Valeurs
n	1,8882
E/R (K)	22494
k_0 (s ⁻ⁿ)	$30501,5 \times 10^{15}$

Tableau 4 : Valeurs des coefficients de la loi d'Isayev et Deng, obtenues à l'aide d'une régression multilinéaire pour le mélange NR Thermel.

La Figure 33 représente la superposition des points mesurés par le RPA de l'évolution du taux de vulcanisation à différentes températures et les courbes calculées par la loi d'Isayev pour le mélange NR Thermel à l'aide des coefficients présentés dans le Tableau 4.

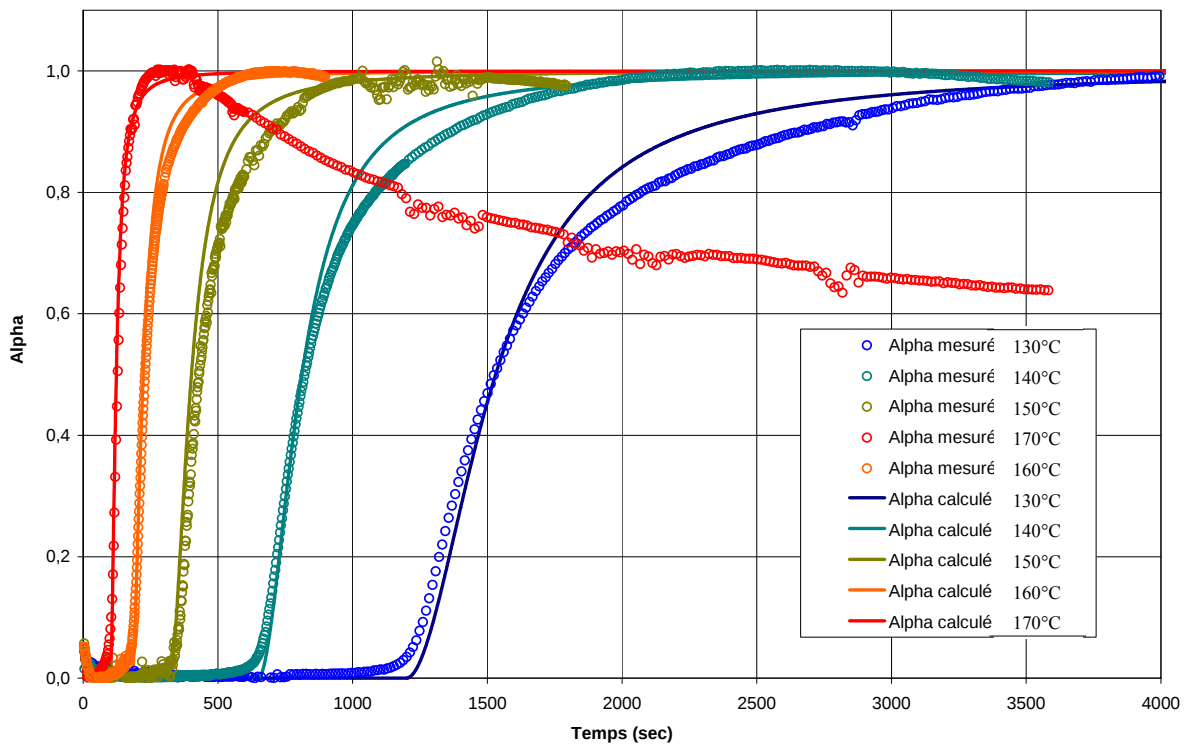


Figure 33 : Taux de vulcanisation en fonction du temps pour différentes températures pour le mélange NR Thermel – valeurs expérimentales (points) et régression selon la loi d'Isayev et Deng (trait)

La loi d'Isayev se superpose aux points expérimentaux de façon satisfaisante dans le cas du mélange NR Thermel pour toutes les températures. Ceci est valable pour la phase d'induction et la phase de vulcanisation sans prendre en compte la phase de réversion.

3.2.3. Amélioration de la loi de comportement cinétique : description de l'avancement de la réaction dans la période d'induction

En regardant l'évolution du taux de vulcanisation donnée dans la Figure 33, nous pouvons remarquer la valeur nulle du taux de vulcanisation (α) dans la totalité de la période d'induction pour les différentes températures. L'absence d'évolution de α durant cette période entraîne une difficulté dans la possibilité d'optimisation du cycle thermique de cuisson. Une étude de sensibilités du taux de vulcanisation liée à des petites variations des conditions thermiques aux limites, est présentée dans le chapitre V-2.4. Elle montre qu'une variation appliquée à une des températures de consigne située dans la période d'induction du mélange lors d'un cycle de régulation a une influence faible sur l'évolution de la vulcanisation. Ce résultat est contraignant pour le développement de la méthode d'optimisation et révèle une carence de la loi de la cinétique d'Isayev et Deng. Cette loi ne décrit pas l'évolution chimique du mélange durant la phase d'induction (taux de vulcanisation nul durant l'induction). Toutefois, pendant la phase d'induction le processus réactionnel est amorcé. Une indication du niveau d'avancement de la réaction au sein de cette phase est nécessaire pour l'optimisation des cycles de températures. Nous proposons donc de modifier la loi d'Isayev en décrivant une évolution de l'avancement de la réaction linéaire entre -1 et 0 , en isotherme, dans la phase d'induction. La loi d'Isayev et Deng donnée dans l'Équation 11 est alors remplacée par l'Équation 20 dans laquelle nous ajoutons une loi d'induction (Équation 18) qui a comme valeur initiale $\alpha = -1$ et augmente linéairement en isotherme pour atteindre $\alpha = 0$. Le passage de $\alpha < 0$ à $\alpha > 0$ correspond au déclenchement de la phase de vulcanisation.

$$\alpha_{induction} = \int_0^{t_i} \frac{dt}{t_i(T)} + \alpha_{induction}(\text{à } t=0) \quad \text{Équation 18}$$

$$\text{avec } t_i = t_0 e^{\frac{E}{RT}}$$

$$\alpha_{Isayev\&Deng} = \frac{k(t-t_i)^n}{1+k(t-t_i)^n} \quad \text{Équation 19}$$

$$\alpha_{avancement} = (1-W(\tilde{t})) \times \alpha_{induction} + W(\tilde{t}) \times \alpha_{Isayev\&Deng}$$

$$\text{avec } W(\tilde{t}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \tilde{t} < 1 \\ 1 & \text{si } \tilde{t} \geq 1 \end{cases} \quad \text{Équation 20}$$

Avec la nouvelle condition initiale:

$$\alpha_{induction}(\text{à } t=0) = -1$$

La Figure 34 représente la superposition des évolutions du taux de vulcanisation mesurées à différentes températures sur le RPA et des courbes calculées par la loi modifiée d'Isayev décrivant l'avancement de la réaction de la vulcanisation dans la période d'induction.

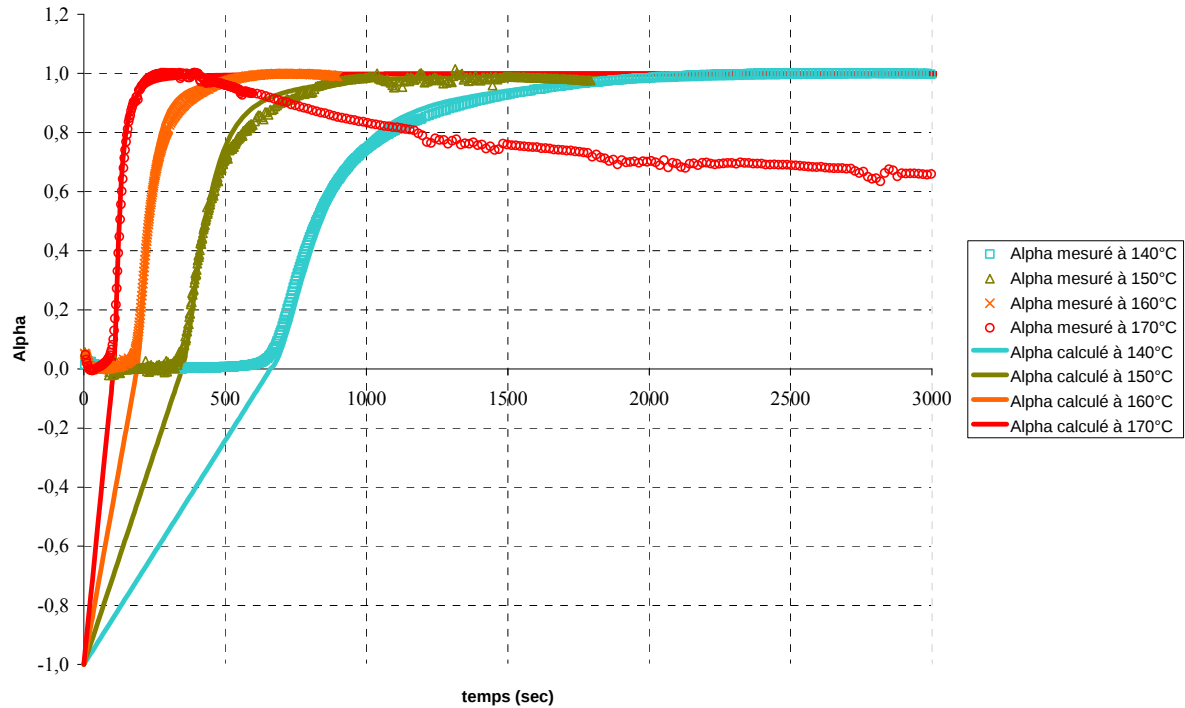


Figure 34 : Taux de vulcanisation en fonction du temps pour différentes températures pour le mélange NR Thermel - valeurs expérimentales (points) et régression selon la loi améliorée d'Isayev et Deng (trait) incluant l'avancement durant la phase d'induction

L'avancement linéaire entre $-I$ et 0 du taux de vulcanisation (α) durant la période d'induction a permis de travailler avec un terme non nul du coefficient de sensibilité lors du calcul d'optimisation afin de donner de la sensibilité aux conditions aux limites (cf. chapitre V-2.4). Cette nouvelle loi sera donc utilisée dans notre étude pour le développement de la méthode inverse d'optimisation du cycle de consigne que nous présentons dans le chapitre V.

3.2.4. Amélioration de la loi de comportement cinétique : description de la phase de réversion

Le réglage thermique optimal de la cuisson des pièces moulées dépend de deux critères : la productivité et la qualité des pièces (cf. chapitre V-4.1). Afin de quantifier correctement la qualité de cuisson des pièces, la description de la phase de réversion est indispensable. La loi d'Isayev ne décrit pas l'évolution de α due à la réversion. Lors des premiers calculs d'optimisation de cuisson avec des valeurs de α souhaitées voisines de I , les solutions proposées indiquent des qualités des pièces souvent erronées pour lesquelles la phase de réversion est importante. Pour résoudre ce problème, nous apportons une nouvelle modification à la loi d'Isayev (Équation 24) en ajoutant une loi de réversion (Équation 23). Pour éviter toute ambiguïté entre des valeurs de α identiques pour des états de vulcanisation différents, avant et après la phase de réversion (a) et c)-Figure 35), la modification de la loi d'Isayev donnée dans l'Équation 24 donne des valeurs de α croissantes, supérieures à I , proportionnelles au niveau de la réaction de réversion, contrairement aux valeurs mesurées qui décroissent par rapport à I lors de la réaction de réversion (b) et c)-Figure 35).

$$\alpha_{induction} = \int_0^{t_i} \frac{dt}{t_i(T)} + \alpha_{induction}(à\ t=0) \quad \text{Équation 21}$$

$$\text{Avec } t_i = t_0 e^{\frac{E}{RT}}$$

$$\alpha_{Isayev\&Deng} = \frac{k(t-t_i)^n}{1+k(t-t_i)^n} \quad \text{Équation 22}$$

$$\alpha_{reversion} = e^{-k_{RV}(t-t_i)} \quad \text{avec } k_{RV} = k_{RV_0} \cdot e^{\left(\frac{E_{RV_0}}{RT}\right)} \quad \text{Équation 23}$$

$$\alpha_{avancement} = (1-W(\tilde{t})) \times \alpha_{induction} + W(\tilde{t}) \times \alpha_{Isayev\&Deng} + W(\tilde{t}) \times \alpha_{reversion}$$

$$\text{avec } W(\tilde{t}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \tilde{t} < 1 \\ 1 & \text{si } \tilde{t} \geq 1 \end{cases} \quad \text{Équation 24}$$

Les valeurs des paramètres de la loi de réversion, k_{RV_0} et E_{RV_0} donnés dans l'Équation 23, sont calculées par une régression : $k_{RV_0} = 6,57377.10^{23}$; $E_{RV_0} = 233360,376$;

La Figure 35 représente la superposition des évolutions du taux de vulcanisation à différentes températures mesurées sur le RPA et les courbes calculées par la loi modifiée d'Isayev décrivant l'avancement de la réaction durant la phase d'induction et de réversion.

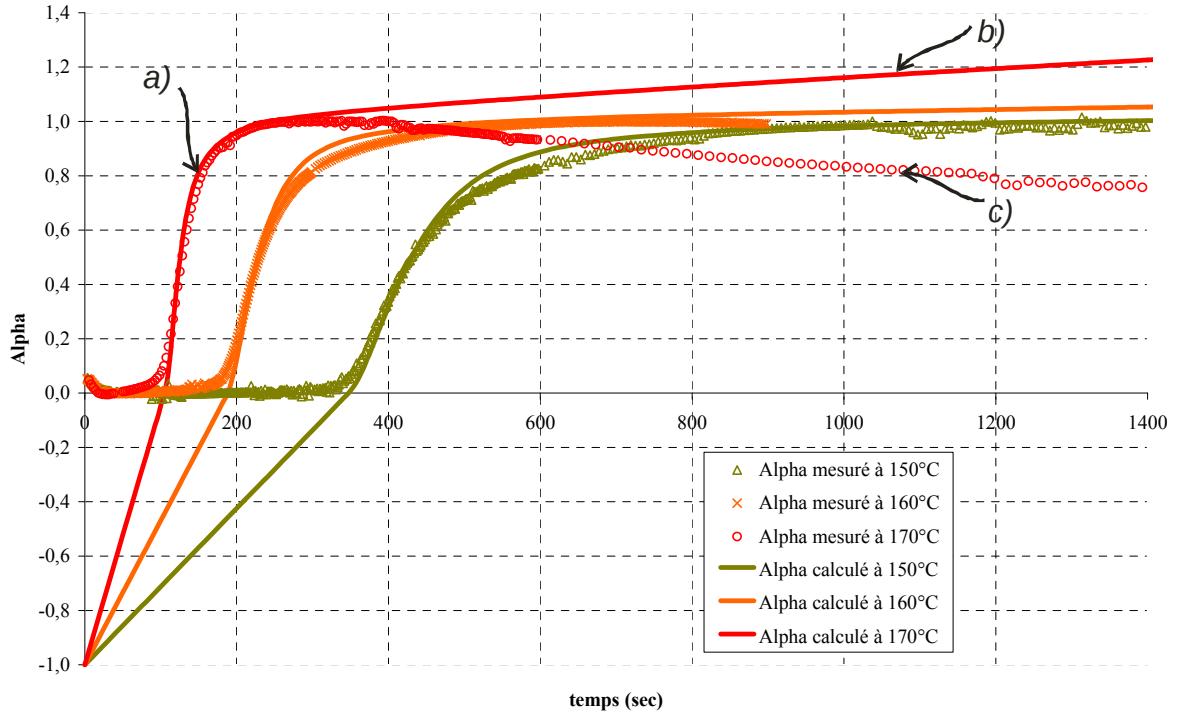


Figure 35 : Taux de vulcanisation en fonction du temps pour différentes températures - valeurs expérimentales (points) et régression selon la loi améliorée d'Isayev et Deng (trait) incluant l'avancement durant la phase d'induction et la réversion

La description de l'avancement de la vulcanisation dans la phase de réversion permet d'améliorer la prédiction de la qualité des pièces afin de trouver le cycle de cuisson optimal (cf. chapitre V). Cette nouvelle loi sera utilisée dans notre étude sur le développement du réglage optimal de la cuisson que nous présentons dans le chapitre V.

4. Loi de comportement thermique de la vulcanisation

L'évolution de vulcanisation dépend des conditions thermiques de mise en œuvre. Dans la cavité moulante, l'élastomère est le siège d'une génération de puissance due à l'exothermie de la réaction. La loi de comportement thermique est décrite par l'équation de la chaleur dans un milieu statique (terme de convection nul) contenant un terme source de chaleur proportionnel à la vitesse réactionnelle da/dt et à l'enthalpie de la réaction de vulcanisation ΔH_c (Équation 25).

$$\rho_c C p_c (T) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_c \Delta T + \rho_c \Delta H_c \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Équation 25}$$

L'Équation 25 fait apparaître l'ensemble des paramètres thermo-physiques nécessaires à la modélisation thermique de la cuisson des élastomères : la masse volumique ρ_c , la conductivité thermique λ_c , la chaleur spécifique $C p_c$, et l'enthalpie totale de la réaction de vulcanisation ΔH_c .

5. Mesure des propriétés thermo-physiques

Les mélanges d'élastomères possèdent des propriétés thermo-physiques dépendantes de la nature et de la proportion de leurs composants. Nous avons utilisé une méthode basée sur le principe de la poussée d'Archimède pour la mesure de la masse volumique (ρ_c). La conductivité thermique (λ_c) est obtenue par une mesure classique à l'aide de la méthode de plaque chaude gardée [KAY 93]. La chaleur spécifique ($C p_c$) et l'enthalpie totale de la vulcanisation (ΔH_c) sont mesurées par des méthodes calorimétriques.

5.1. Masse volumique

5.1.1. Méthode de mesure

La mesure de la masse volumique du mélange NR est effectuée selon la norme ISO 2781 : 1988 (F). Le principe de la méthode de mesure est celui du principe de la poussée d'Archimède. Il consiste à déterminer dans l'air et dans l'eau la masse de l'éprouvette au moyen d'une balance équipée d'un plateau et d'un trépied. La masse de l'éprouvette immergée est inférieure à celle dans l'air, la différence correspondant à la masse d'eau déplacée et le volume d'eau déplacé étant égal à celui de l'éprouvette.

5.1.2. Résultats de mesure

La masse volumique ρ a été mesurée par le laboratoire LRCCP. La valeur de la masse volumique trouvée est de $1042 \pm 10 \text{ kg/m}^3$.

5.2. Conductivité thermique

5.2.1. Méthode de mesure

La méthode dite « plaque chaude gardée » (Figure 36) est utilisée pour la mesure de la conductivité thermique du mélange NR Thermel. Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Fourier dans le cas stationnaire à une dimension donnée par l'Équation 26 [DEL 82].

$$\phi = \lambda \cdot \frac{\Delta T}{e} \cdot S \quad \text{Équation 26}$$

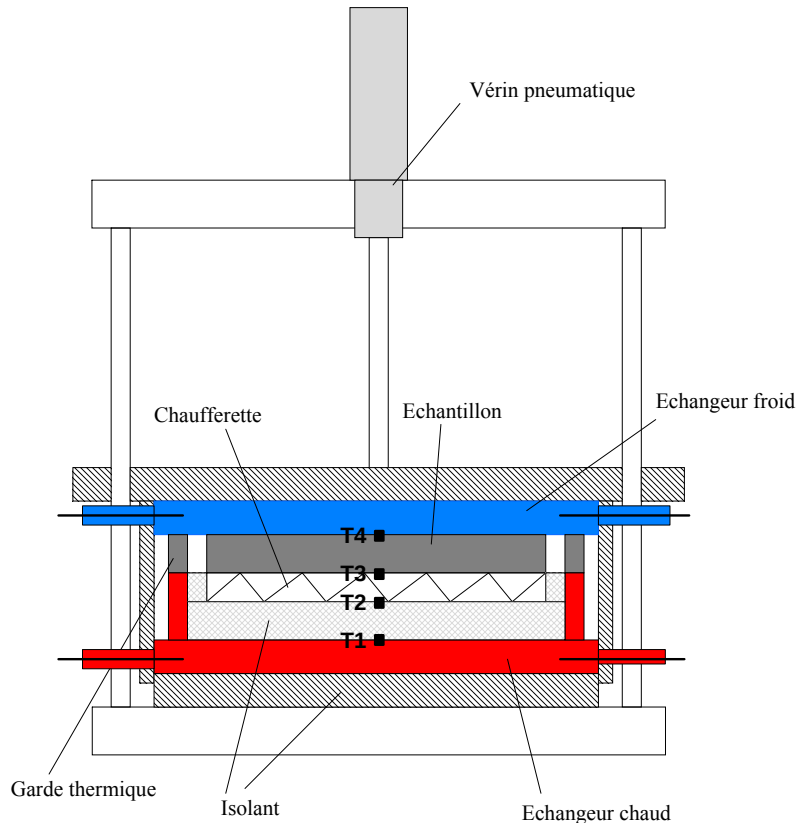


Figure 36 : Schéma de la plaque chaude gardée

La conductivité thermique est calculée à partir de la connaissance de l'épaisseur de l'échantillon, de l'écart de température entre chacune de ses faces, du flux de chaleur transmis et de la surface d'échange.

5.2.2. Résultats de mesure

La valeur de la conductivité thermique trouvée est de $0,202 \pm 0,01$ W/(m.K) mesurée à la température ambiante de 25°C et faiblement variable avec la température ($0,201 \pm 0,01$ W/(m.K) à 95°C et $0,209 \pm 0,01$ W/(m.K) à 145°C). L'Annexe 4 décrit dans le détail le protocole de mesure.

5.3. Chaleur spécifique et enthalpie totale de la vulcanisation

5.3.1. Méthode de mesure

La calorimétrie différentielle à balayage est utilisée pour la mesure de la chaleur spécifique Cp_c et de l'enthalpie totale de la vulcanisation ΔH_c . Son principe est basé sur la compensation de puissance [BAI 97]. On enregistre un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie entre les deux têtes de mesure. L'appareil régule de telle sorte qu'il y ait égalité de ces deux températures. L'Équation 27 explique le principe de mesure de la chaleur spécifique :

$$\phi = \kappa.m.Cp.\frac{dT}{dt} \quad \text{Équation 27}$$

Où : - ϕ est la puissance mesurée en Watt
- κ est un terme modélisant les fuites thermiques

L'étalonnage se fait en enregistrant la ligne de base avec deux capsules vides ainsi que la courbe d'un matériau étalon dont on connaît la chaleur spécifique et l'enthalpie totale de changement d'état. On détermine, tous les 10°C, la différence entre la courbe de puissance obtenue pour le matériau étalon et la ligne de base. Ceci donne la valeur de $\phi_{\text{étalon}}$, ce qui permet de calculer κ à partir de L'Équation 27. En mesurant la valeur de $\phi_{\text{échantillon}}$ tous les 10 degrés (tous les 1°C dans la zone du pic) et en connaissant la valeur de κ ainsi que la masse de l'échantillon, on trouve la valeur du C_p de l'échantillon à partir de L'Équation 27.

5.3.2. Résultats de mesure

Pour la détermination du C_p , plusieurs mesures ont été effectuées utilisant des appareils de DSC de constructeurs différents (NETZSCH, SETARAM, METTLER, METTLER). Le protocole de mesure consiste en un chauffage de 40°C à 200°C à une vitesse de 10°C/min. Les résultats des mesures sont présentés sur la Figure 37.

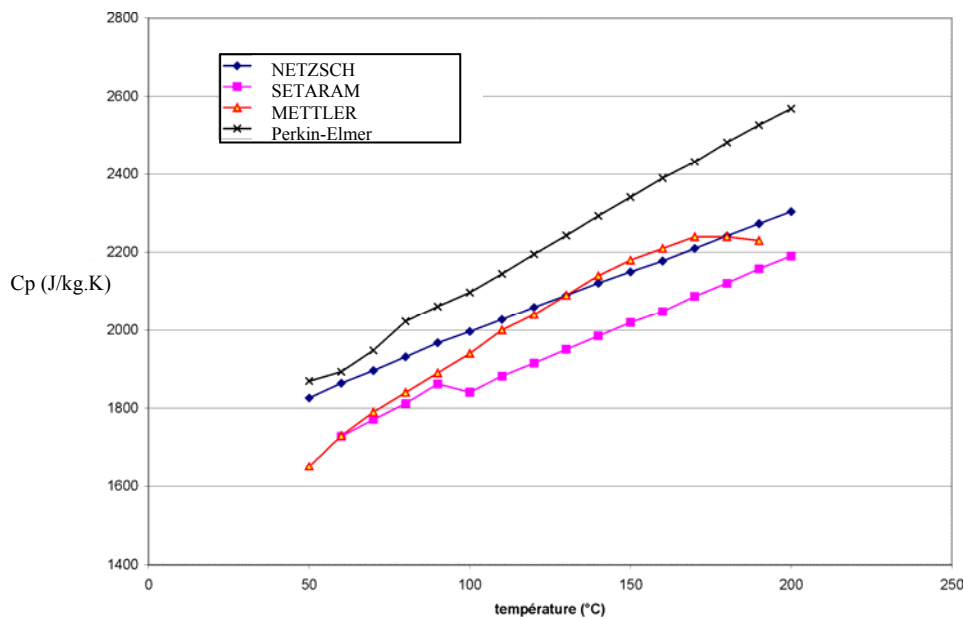


Figure 37 : Résultats des mesures de C_{p_c}

Selon l'appareil, on observe des écarts significatifs sur la mesure du C_{p_c} . L'influence de cette dispersion des valeurs mesurées de C_{p_c} est étudiée dans le chapitre IV-2.2.

La Figure 38 montre la mesure de l'enthalpie de la réaction de vulcanisation ΔH_c à partir d'une mesure de flux utilisant un appareil DSC de constructeur Perkin-Elmer : "DSC 7".

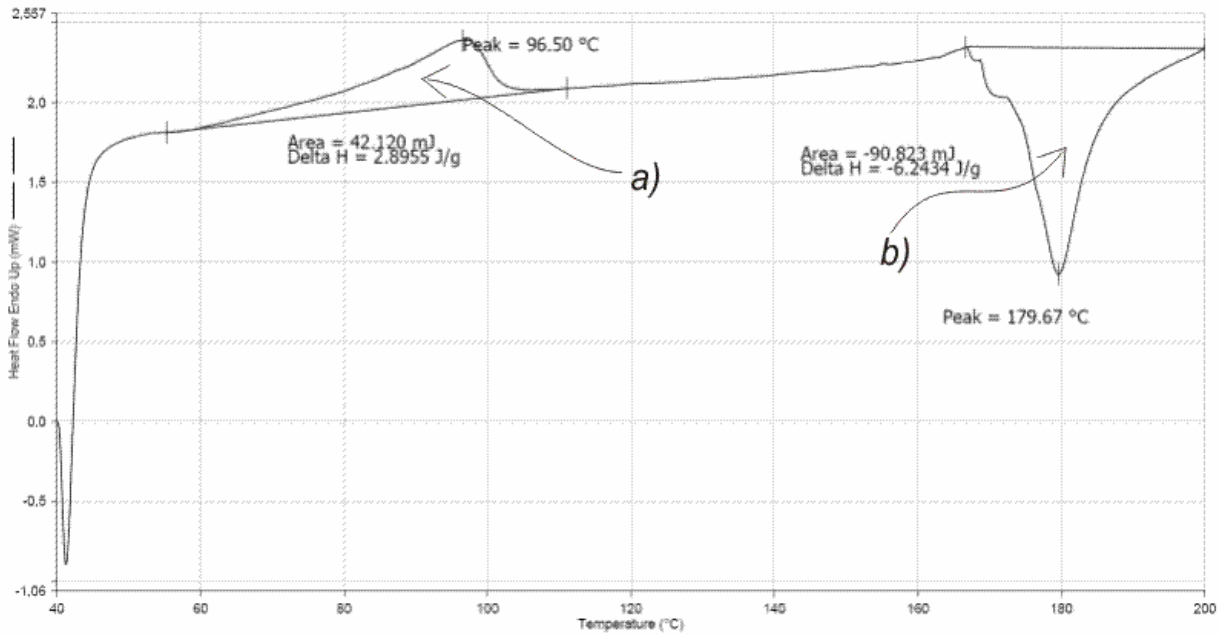


Figure 38 : Résultats des mesures de l'enthalpie de la réaction ΔH_c

Cette mesure montre que l'enthalpie de la réaction de vulcanisation ΔH_c est de l'ordre de 6,2 J/g (b)-Figure 38, confirmant l'ordre de grandeur annoncé dans la littérature [GAR 90]) ainsi qu'une apparition d'une endotherme à 96,5°C de 2,9 J/g (a)-Figure 38) qui correspond à l'évaporation de volatils.

6. Modélisation du comportement thermo-cinétique du caoutchouc moulé

6.1. Présentation du logiciel de simulation

La modélisation de la vulcanisation nécessite de prendre en considération le couplage entre le champ de température, qui dépend du taux de vulcanisation via l'énergie libérée par la réaction chimique, et le champ de vulcanisation, qui est fortement dépendant de la température. Nous utilisons le logiciel *Comsol*^{®4} pour résoudre l'ensemble des équations du problème physique. *COMSOL Multiphysics* est un solveur par éléments finis qui permet de résoudre des systèmes d'équations couplées. Il permet également d'introduire des paramètres thermo-dépendants et également dépendants du taux de vulcanisation. Le couplage est résolu en traitant séquentiellement les problèmes thermiques et chimiques. L'utilisation du logiciel *Comsol*[®] nous permet de modéliser le moule dans son ensemble avec son empreinte. *Comsol*[®] présente en outre l'avantage d'être utilisable à partir d'un programme écrit en langage MATLAB. Ce point est très intéressant pour gérer la problématique d'optimisation des conditions de moulage par méthode inverse. Enfin, le logiciel s'intègre facilement dans un environnement CFAO de bureau d'étude.

6.2. Validation de la modélisation sur *Comsol*[®]

Avant d'utiliser l'outil de modélisation *Comsol*[®] pour dimensionner le système de régulation thermique du moule, nous avons besoin de vérifier la pertinence de l'outil de prédiction utilisé pour la modélisation et la simulation de la vulcanisation des élastomères. Pour cela nous avons utilisé des résultats de mesures expérimentales de α obtenus par Isayev et Wan [ISA 98]. Ils étudient l'évolution avec le temps du taux de vulcanisation du caoutchouc naturel lors

⁴ *Comsol*[®] est la marque d'un logiciel de modélisation développé par la société COMSOL AB

de sa cuisson anisotherme et comparent leurs résultats théoriques aux valeurs expérimentales. En s'appuyant sur leurs résultats, une comparaison de la simulation sur *Comsol*[®] est faite avec les valeurs expérimentales trouvées par Isayev et Wan.

6.2.1. Description de l'étude d'Isayev et Wan

Isayev et Wan [ISA 98] comparent les résultats de leur calcul à des valeurs expérimentales du taux de vulcanisation obtenues à partir de mesures DSC.

La Figure 39 décrit les dimensions de la géométrie de la pièce utilisée (éprouvette de traction).

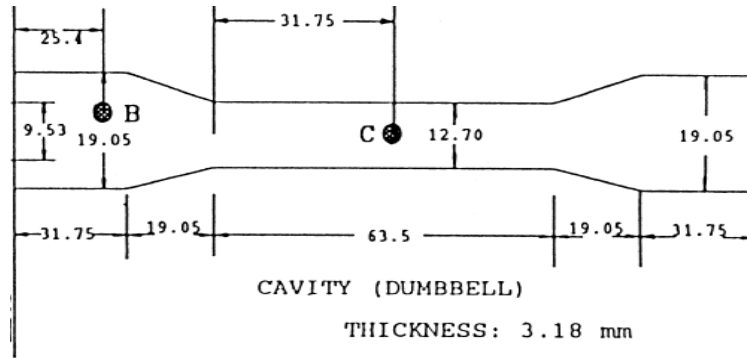


Figure 39 : Géométrie de la pièce utilisée par Isayev et Wan

Ils ont étudié l'influence de la température des parois du moule sur l'évolution du taux de vulcanisation. Une pièce à une température initiale de 110°C est injectée dans un moule dont les parois sont régulées à 170°C dans un cas et à 180°C dans un autre.

Dans le Tableau 5 nous décrivons les lois thermique et cinétique utilisées par Isayev et Wan [ISA 98] en mode anisotherme avec les paramètres correspondants.

Equation de la chaleur avec un terme source dépendant de la cinétique de vulcanisation	Loi du temps d'induction anisotherme	Loi de la cinétique d'Isayev et Deng en anisotherme, forme différentielle
$\rho.c_p \cdot \frac{\partial T_c}{\partial t} = \lambda \cdot \Delta T + Q(\alpha, t, T_c)$ $Q = \rho \cdot \Delta h \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t}$ $\begin{cases} \lambda = 0,285 \text{ W/m.K} \\ \rho = 1,062 \text{ g/cm}^3 \\ c_p = 1,51 \text{ J/g.K} \\ \Delta h = 16,5 \text{ J/g} \end{cases}$	$\bar{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T)}$ $t_i = t_0 \exp(T_B / T)$ $\begin{cases} t_0 = 3,3378 \cdot 10^{-9} \text{ s} \\ T_B = 1,0376 \cdot 10^4 \text{ K} \end{cases}$	$\frac{d\alpha}{dt} = mk^{1/m} \alpha^{m-1/m} (1-\alpha)^{m+1/m}$ $k = k_0 \exp(-E / RT)$ $\begin{cases} m = 1,5978 \\ k_0 = 1,402 \cdot 10^{20} \text{ s}^{-m} \\ E / R = 2,4603 \cdot 10^4 \text{ K} \end{cases}$

Tableau 5 : Lois et valeurs des coefficients utilisées par Isayev et Wan [ISA 98]

6.2.2. Résultats de l'étude d'Isayev et Wan

La Figure 40 montre des données calculées (lignes) et expérimentales (points) de l'évolution du taux de vulcanisation α au cours du temps sur le point situé au centre de la pièce et à la hauteur de 1/8 de l'épaisseur totale de la pièce pour deux températures de parois du moule (170°C et 180°C). La température initiale de la pièce est fixée à 110°C.

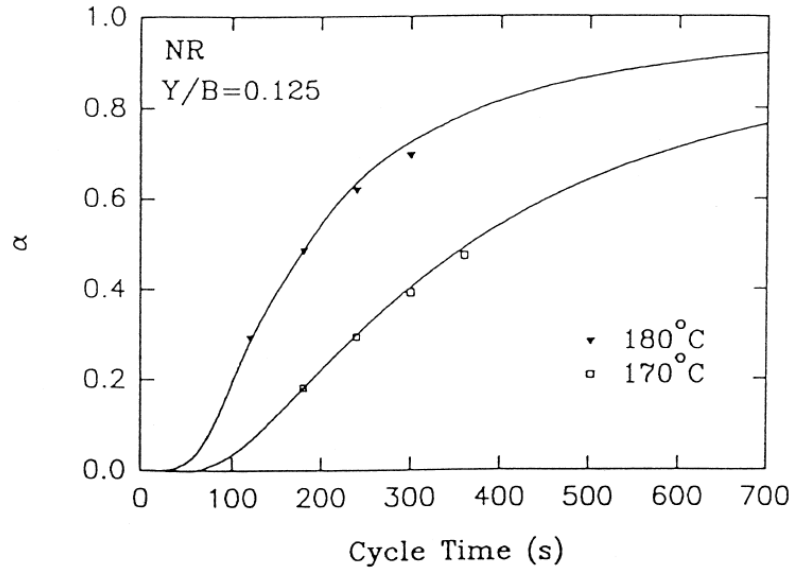


Figure 40 : Evolution de α avec le temps (données théoriques (lignes) et expérimentales (points)) [ISA 98]

La Figure 41 montre à différents instants, la distribution de α dans l'épaisseur du plan central de la pièce pour la température de paroi du moule de 180°C .

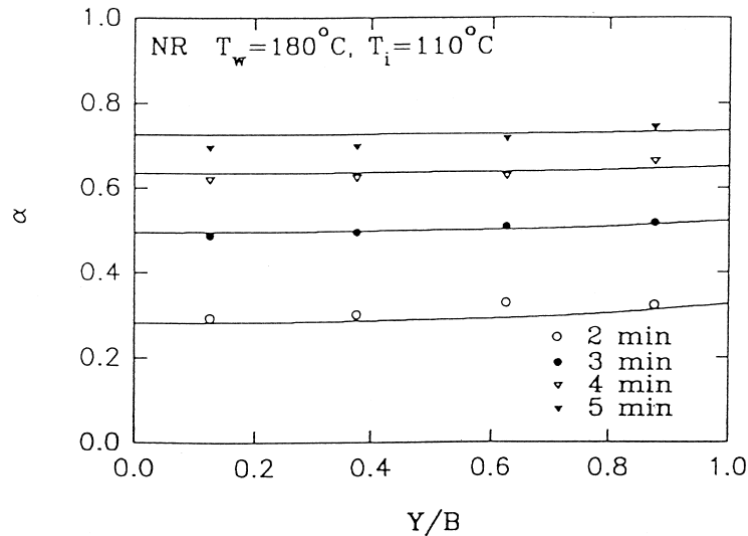


Figure 41 : Distribution de α dans l'épaisseur de la pièce

Au regard de ces courbes, on peut constater que les résultats numériques d'Isayev et *al.* coïncident bien avec les résultats expérimentaux.

6.2.3. Simulation du problème d'Isayev et Wan [ISAYEV et al. 98] utilisant notre modélisation

Nous avons simulé avec le logiciel *Comsol*[®] le problème décrit par Isayev et Wan afin de valider nos modélisations. La Figure 42 présente la géométrie modélisée utilisant *Comsol*[®]. Celle-ci est conforme à la géométrie présentée sur la Figure 39. Le maillage de la pièce par éléments finis est représenté sur la Figure 43.

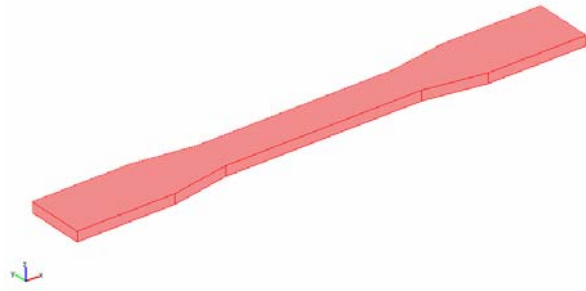


Figure 42 : Géométrie construite utilisant *Comsol*[®]



Figure 43 : Maillage de la géométrie (7872 éléments)

La résolution des équations couplées est réalisée en utilisant les propriétés thermo-physiques du matériau données dans le Tableau 5 et les conditions aux limites du problème posées par d'Isayev et Deng.

6.2.4. Comparaison des résultats

Nous comparons sur la Figure 44 les résultats de la modélisation effectuée à l'aide de notre modèle avec ceux présentés dans l'étude effectuée par Isayev et Wan [ISA 98]. Cette figure présente l'évolution de α au cours du temps pour une température initiale de la pièce de 110°C injectée dans un moule dont les parois sont régulées à 170°C dans un cas et à 180°C dans l'autre.

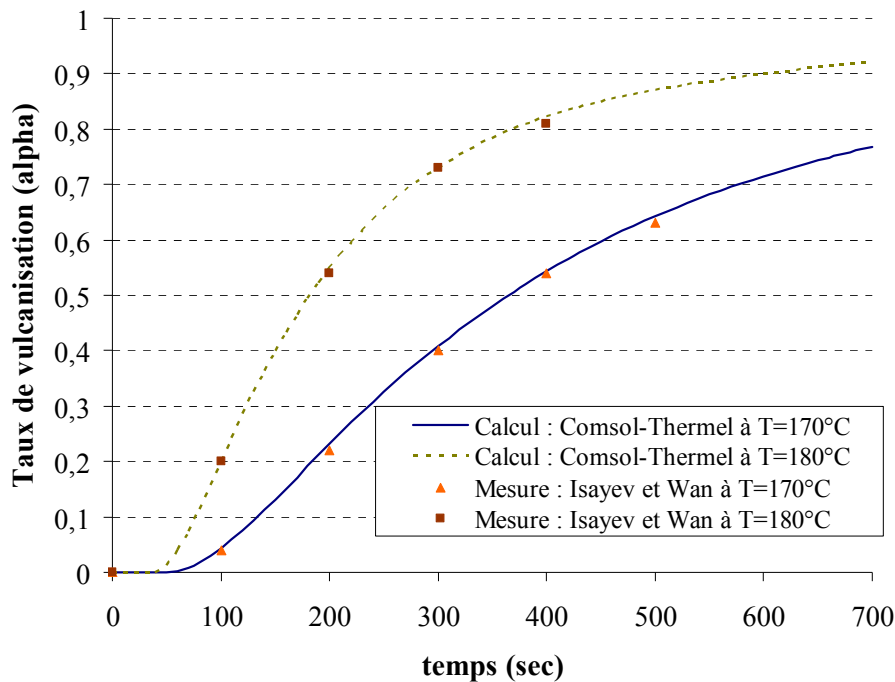


Figure 44 : Comparaison de l'évolution du taux de vulcanisation obtenue par Isayev et Wan et notre modélisation sur *Comsol*[®]

En comparant les courbes calculées avec les points de mesure (Figure 44), on peut constater que nos résultats numériques coïncident avec les résultats expérimentaux obtenus par Isayev et Wan. Nous pouvons considérer cette validation suffisante pour entreprendre l'utilisation de *Comsol*[®] comme outil de prédiction.

6.2.5. Conclusion

Après avoir effectué le choix du logiciel de modélisation, nous avons réussi à simuler le problème de vulcanisation. Nous avons comparé des résultats expérimentaux d'une étude effectuée par Isayev et Wan avec notre simulation en utilisant la même géométrie, la même loi thermo-cinétique et les mêmes conditions initiales et aux limites de la géométrie. Nous constatons un bon accord entre nos calculs et les résultats expérimentaux. D'après ce résultat, nous pouvons utiliser cet outil de modélisation pour la prédiction du champ de vulcanisation de la pièce moulée étudiée pour diverses conditions aux limites.

7. Conclusion

Afin de pouvoir modéliser et simuler la vulcanisation du caoutchouc, nous avons réalisé une caractérisation des propriétés thermiques et cinétiques du mélange NR Thermel. Nous avons choisi le rhéomètre MDR comme la technique la plus adaptée pour la caractérisation cinétique du mélange grâce à sa précision et sa simplicité. Nous utilisons la loi d'Isayev et Deng pour notre modélisation, cette loi donne une bonne description de la cinétique de vulcanisation. Nous modifions cependant la loi afin de décrire l'avancement de la réaction durant la phase d'induction et la phase de réversion. Enfin, nous avons obtenu un bon accord entre les calculs d'états de vulcanisation effectués avec le logiciel de simulation *Comsol*[®] et les résultats expérimentaux d'une étude effectuée par Isayev et Wan.

Nous décrivons dans le chapitre III la conception et la réalisation de l'outillage et du dispositif expérimental permettant de maîtriser et de contrôler la température et le taux de vulcanisation au sein de la pièce moulée.

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III.....	59
ETUDE EXPERIMENTALE.....	59
1. Introduction.....	61
2. Conception de l'outil de moulage et de son instrumentation thermique.....	61
2.1. Choix de la géométrie de l'empreinte du moule.....	61
2.2. Conception et dimensionnement du moule (compression et transfert).....	62
2.2.1. Description du moule.....	62
2.2.2. Dimensionnement du circuit de chauffage.....	64
2.2.3. Dimensionnement du circuit de refroidissement	65
2.3. Conception et réalisation du système de régulation thermique du moule.....	66
2.3.1. Description des éléments du système de chauffage.....	68
2.3.2. Description des éléments du système de refroidissement.....	68
2.3.3. Description du régulateur de température.....	69
2.4. Instrumentation du moule	70
2.4.1. Mesure des conditions de moulage.....	70
2.4.2. Mesure de la température au sein de la pièce.....	71
2.4.3. Acquisition des données expérimentales	75
2.5. Validation du comportement thermique de l'outillage	76
2.5.1. Validation de la régulation thermique du moule.....	76
2.5.2. Validation de l'uniformité du transfert thermique aux parois de la pièce	77
2.5.3. Validation du transfert thermique unidirectionnel au sein de la pièce.....	78
3. Conclusion	79

1. Introduction

La simulation de la vulcanisation des pièces en élastomères permet la prédiction, la compréhension et la quantification de ce phénomène physique. La modélisation du phénomène de vulcanisation sous différentes conditions de moulages doit être vérifiée expérimentalement afin de valider la pertinence de l'outil numérique de prédiction et d'optimisation que nous souhaitons créer. L'évolution du taux de vulcanisation dans les pièces moulées lors de la mise en œuvre du caoutchouc dépend de l'histoire thermique subie par le mélange. La maîtrise des propriétés des objets moulés nécessite le contrôle de l'histoire thermique en tout point du caoutchouc moulé, comme le montre J-P Grolier [GRO 05]. Nous devons ainsi réaliser un dispositif de moulage permettant de maîtriser l'évolution de la vulcanisation dans les pièces moulées. Ce dispositif doit également reproduire des vitesses de chauffage et de refroidissement non seulement proches de celles qui existent dans les conditions industrielles (chauffage conductif par les plateaux d'une presse, refroidissement par convection naturelle...), mais aussi optimisées par les simulations numériques. Le dispositif expérimental doit permettre d'imposer, de mesurer et de contrôler les paramètres thermiques au sein de l'outillage et de la pièce durant la mise en œuvre. Nous détaillons dans ce chapitre la conception et la réalisation du dispositif expérimental permettant le contrôle de l'histoire thermique subie par la matière lors du processus de moulage.

2. Conception de l'outil de moulage et de son instrumentation thermique

2.1. Choix de la géométrie de l'empreinte du moule

Pour éviter toute difficulté de caractérisation de l'état de vulcanisation des échantillons moulés, nous avons choisi d'utiliser le moule comme un outil permettant d'obtenir des éprouvettes avec une distribution du taux de vulcanisation que l'on peut choisir. Les pièces moulées doivent être de taille suffisante pour élaborer des éprouvettes d'essais mécaniques ou des échantillons de caractérisation physico-chimiques. Nous avons choisi une cavité moulante de géométrie cylindrique afin d'obtenir une cuisson symétrique de la pièce par rapport à son axe. Ceci nous permet de mieux contrôler la vulcanisation dans la pièce dont l'épaisseur est de *3 centimètres* et le diamètre de *10 centimètres* (Figure 45). Ces dimensions nous permettent d'avoir une pièce suffisamment épaisse pour être représentative de nombreuses pièces industrielles et suffisamment large pour pouvoir tailler des éprouvettes de caractérisation.

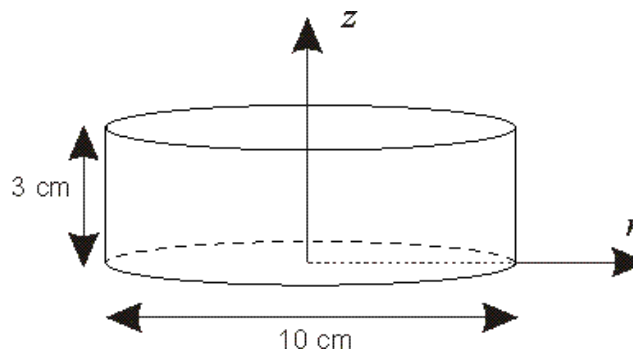


Figure 45 : Dimensions de la pièce moulée en caoutchouc

2.2. Conception et dimensionnement du moule (compression et transfert)

Le moule que nous avons conçu présente deux versions. Une version pour laquelle les échanges thermiques s'effectuent dans les 3 dimensions de l'espace (version « 3D ») et une autre version dans laquelle les échanges de chaleur sont orientés uni-directionnellement selon l'épaisseur de la pièce (direction de l'axe z de la Figure 45) en vue de simplifier le contrôle de l'état thermique de l'échantillon (version « 1D »). La configuration d'échange thermique unidirectionnel a permis de réaliser une grande partie des travaux nécessaires à la validation et à l'optimisation de l'état de vulcanisation dans la pièce.

2.2.1. Description du moule

Dans le but de réaliser la cuisson d'un élastomère en ayant un champ thermique unidirectionnel (« 1D »), autour de l'empreinte, nous avons choisi une géométrie cylindrique pour le moule. Celle-ci est représentée par sa section sur la Figure 46. Le détail des différents éléments du moule est indiqué sur la Figure 47. Une photographie du moule est fournie dans l'annexe 5 (Figure 160).

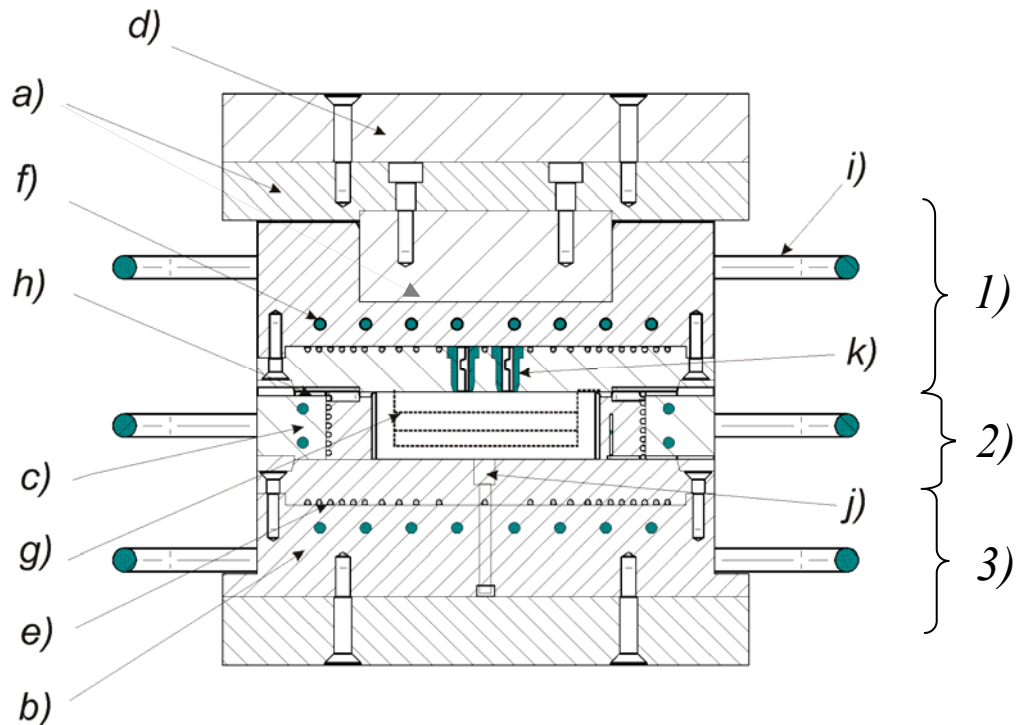


Figure 46 : Section du moule Thermel 1

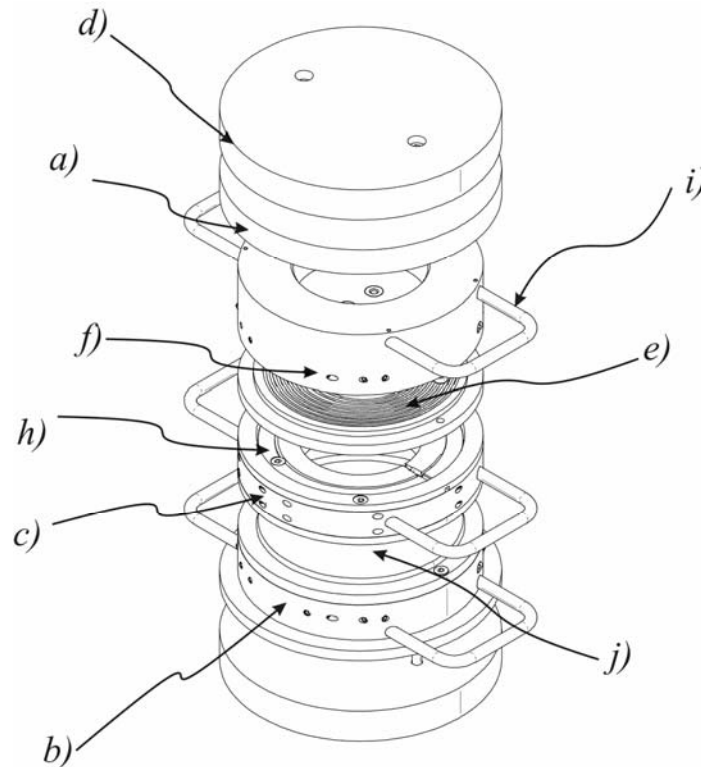


Figure 47 : Parties du moule en trois dimensions

Le moule est composé de trois parties : supérieure, inférieure et médiane. La partie supérieure (1)-Figure 46) et la partie inférieure (3)-Figure 46) sont constituées d'un alliage bon conducteur de la chaleur. Pour s'assurer de l'uniformité des conditions aux limites thermiques sur les parois haute et basse de la cavité moulante, nous avons choisi l'alliage *Ampcoloy83*⁵ comme matériau de la partie supérieure et inférieure du moule. Le choix de cet alliage est principalement lié à sa forte conductivité thermique (λ) ainsi qu'à ses bonnes propriétés mécaniques (rigidité, solidité et résistance au choc). La partie médiane du moule (2)- Figure 46, c)-Figure 47, Figure 161-annexe 5) est constituée d'un matériau isolant (*Deltherm*⁶) dont les propriétés thermo-physiques sont proches de celles du caoutchouc. Cette partie médiane du moule permet d'obtenir un transfert unidirectionnel selon la direction z (cf. Figure 45) de la pièce moulée. La partie supérieure de l'outillage comporte une zone piston (a)- Figure 46 et Figure 47) qui permet d'effectuer le remplissage de l'empreinte à l'aide de la pression exercée par la presse. Cette partie est recouverte d'un matériau isolant (d)- Figure 46 et Figure 47) en vue de minimiser les transferts de chaleur avec les plateaux de la presse. Des résistances chauffantes (e)- Figure 46 et Figure 47) sont disposées de façon à assurer une densité surfacique de puissance de chauffage constante sur la cavité moulante. Les canaux du système de refroidissement (f)- Figure 46 et Figure 47) traversent l'outillage de part en part, leur disposition a été optimisée en vue d'homogénéiser le flux thermique surfacique lors du refroidissement. Des poignées (i)- Figure 46 et Figure 47) permettent de manipuler aisément les différentes parties du moule.

⁵ *Ampcoloy* est la marque déposée d'un alliage métallique de la société Ampco. L'*Ampcoloy83* est un alliage composé de Cuivre mélangé à 2% de Béryllium et 0,5% de Cobalt + Nickel.

⁶ *Deltherm* est une marque de composite à base de résine thermodurcissable renforcé par des fibres de verre de la société VonRoll-Isola.

2.2.2. Dimensionnement du circuit de chauffage

Le chauffage du moule pour la cuisson des pièces élastomères est assuré par des résistances chauffantes (*e*)- Figure 46 et *e*)- Figure 47) de type *Thermocoax*⁷ couplées à un système de régulation. Sur les parties supérieure et inférieure du moule, les plaques en alliage *Ampcoloy83* ont été usinées de manière à pouvoir disposer les résistances selon une double hélice (Figure 48, Figure 162-annexe 5).

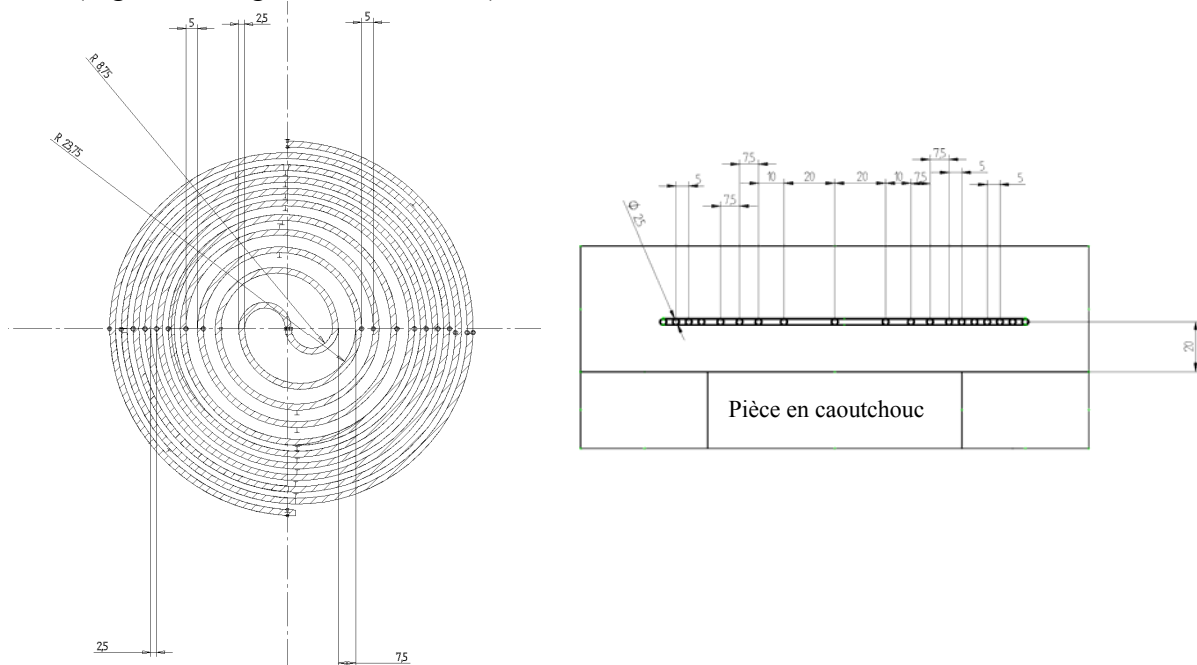


Figure 48 : Schéma et dimensions des résistances chauffantes (cote en mm)

Le pas d'usinage, donc celui des résistances chauffantes a été défini à partir de deux contraintes. La première est due aux caractéristiques mécaniques de la résistance chauffante : le respect d'un rayon de courbure minimal pour éviter la rupture lors de l'enroulement dans son logement. La seconde contrainte est la nécessité d'avoir une densité de flux de chaleur et une température la plus uniforme possible à l'interface moule-matière. Le pas d'hélice du logement des résistances chauffantes ainsi que l'épaisseur des disques en alliage *Ampcoloy83* (Figure 48) sont optimisés de manière à avoir une condition limite uniforme en température ainsi qu'en flux sur les parois planes de la pièce caoutchouc. La description de la simulation du dimensionnement du circuit de chauffage est présentée dans l'annexe 7. Enfin, nous avons dimensionné la puissance des résistances chauffantes de type *thermocoax*[©] de manière à avoir une vitesse de chauffage de l'ordre de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ représentative de celles des presses. Nous disposons ainsi de deux ensembles chauffants (inférieur et supérieur) ayant chacun leur propre régulation thermique.

2.2.3. Dimensionnement du circuit de refroidissement

Par la suite, nous traitons le dimensionnement du système de refroidissement. Notre objectif étant la maîtrise du taux de vulcanisation dans l'épaisseur de la pièce caoutchouc, nous devons pouvoir imposer des cycles quelconques de température de consigne en fonction du temps et prenant la forme de rampes et de paliers. Le contrôle du refroidissement se fait à l'aide d'un réseau de canaux dans lequel on fait circuler de l'air comprimé. Le choix de l'air comprimé comme fluide de régulation est motivé par la nécessité d'éviter les risques liés à la vaporisation brutale d'un liquide de régulation exposé à la température de vulcanisation

⁷ *Thermocoax* est le nom de résistances chauffantes produites par la société *THERMOCOAX SAS*.

(jusqu'à 180°C). Nous avons dimensionné le diamètre des canaux de refroidissement de façon à limiter les pertes de charges singulières, à faciliter leur usinage ainsi qu'à augmenter le coefficient d'échange thermique estimé à l'aide d'une corrélation classique de Colburn [KAY 93] en écoulement fermé turbulent (cf. annexe 7). Le diamètre des canaux choisi est de 5 *millimètres*, leur configuration est présentée sur la Figure 49.

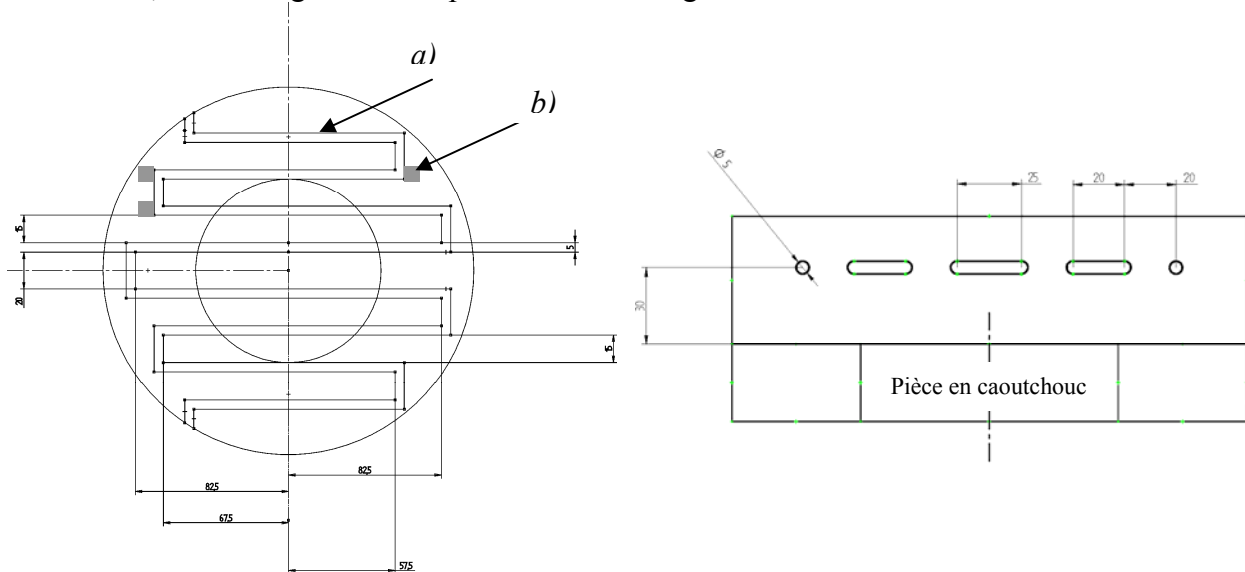


Figure 49 : Schéma du circuit de refroidissement (côtes en mm)

Les canaux de refroidissement sont créés par une succession de perçages (*a*)- Figure 49) et d'obturations (*b*)- Figure 49) de certains passages de fluide. Comme pour les résistances chauffantes, le pas des circuits a été dimensionné à l'aide du logiciel *Comsol*® dans le but d'obtenir une température uniforme sur les parois supérieure et inférieure de la cavité moulante. La description de la simulation du dimensionnement du circuit de refroidissement est présentée dans l'annexe 7. Afin de pouvoir piloter les conditions de refroidissement, chacun des deux circuits (inférieur et supérieur à la pièce) est équipé d'une vanne de régulation motorisée qui permet le suivi d'une consigne programmée.

2.3. Conception et réalisation du système de régulation thermique du moule

La régulation thermique du moule est assurée par un système de chauffage et un système de refroidissement. Ces deux systèmes sont commandés par des régulateurs de température (*P.I.D.*) programmables. Le système de chauffage est constitué de résistances chauffantes et d'alimentations en puissance électrique pilotés par les régulateurs de température. L'écoulement d'air dans les canaux est contrôlé par des électrovannes proportionnelles (*e*) Figure 50) qui régulent le débit d'air issu d'un compresseur (*a*) Figure 50). Un régulateur de pression branché au circuit de refroidissement assure une pression d'air constante. Des débitmètres permettent de mesurer les débits d'air dans les circuits de refroidissement. L'ensemble du système de régulation thermique du moule est présenté sur le synoptique Figure 50.

Nous présentons dans la partie suivante le détail de chaque élément du système de régulation thermique.

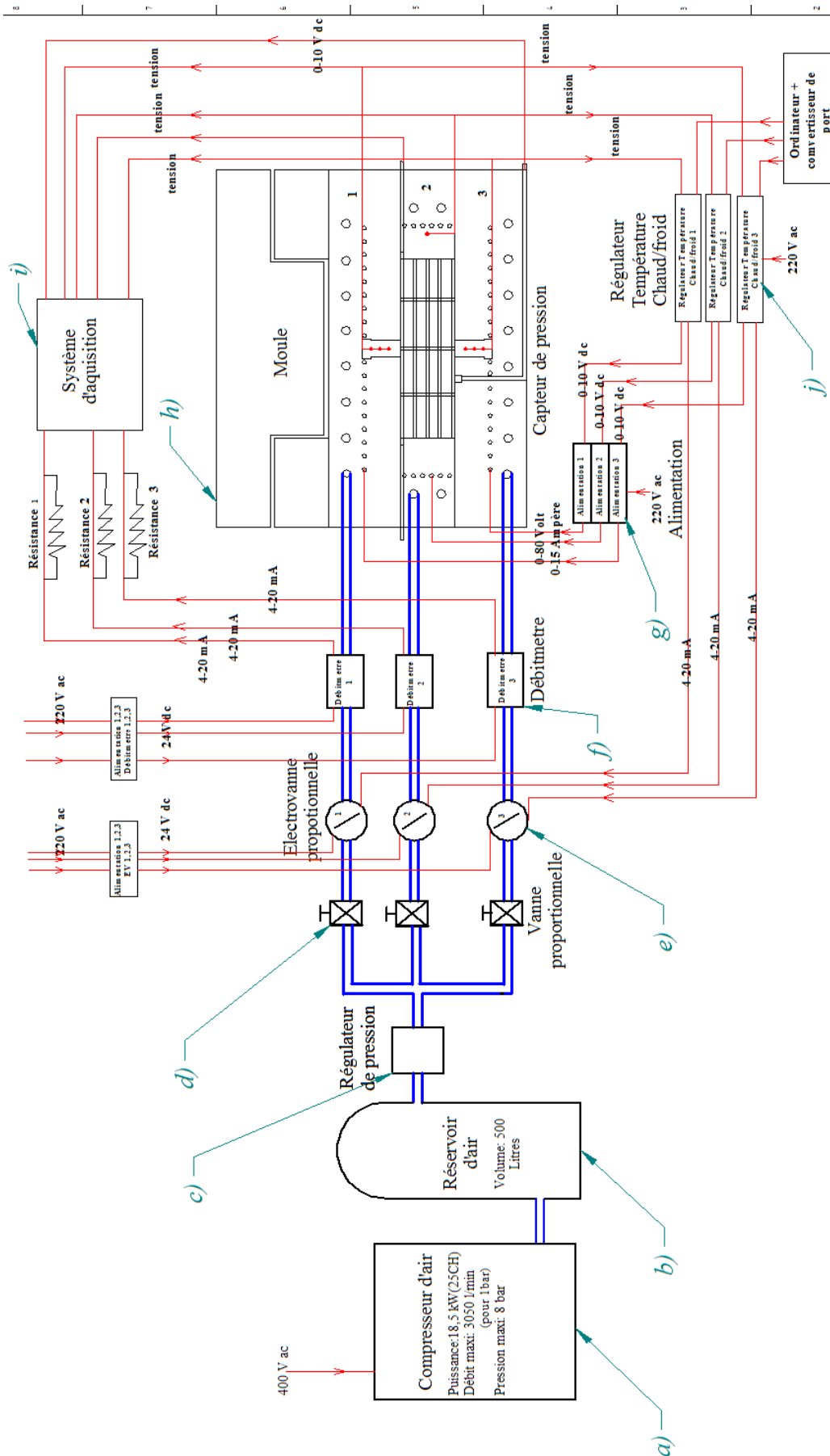


Figure 50 : Synoptique du dispositif expérimental

2.3.1. Description des éléments du système de chauffage

La phase de chauffage du moule est assurée par des résistances chauffantes qui reçoivent une puissance électrique fournie par les alimentations (g)-Figure 50). Cette puissance est commandée par les régulateurs de température (j)-Figure 50). Un module d'alimentation électrique est nécessaire pour chacun des circuits de résistances chauffantes. Chacun module peut fournir une tension réglable entre 0 et 80 Volts ou une intensité réglable entre 0 et 15 Ampères pour une puissance maximale de 1200 Watts, suffisante pour chauffer le moule à une vitesse de 10°C/min. Les alimentations sont pilotées par des entrées analogiques de type tension 0-10 Volts. Les résistances chauffantes (Thermocoax®) sont réalisées en acier inoxydable et possèdent des extrémités froides (non alimentées en puissance) nécessaire à la protection des connections ainsi qu'à leurs manipulation. Le dimensionnement du circuit de chauffage (Figure 48) nous permet de connaître la longueur des résistances chauffantes (1,413 m) ainsi que leur diamètre extérieur (2,5mm). Nous avons choisi des résistances chauffantes de résistivité de 2 Ω/m. Cette résistivité est choisie en fonction de l'intensité et de la puissance maximales fournies par le module d'alimentation électrique (Équation 28).

$$\text{Puissance}(W) = I^2 \times R \quad \text{Équation 28}$$

avec : $R = \text{résistivité}(\Omega/m) \times \text{longueur}(m)$

2.3.2. Description des éléments du système de refroidissement

Un compresseur (a)-Figure 50) alimente un réservoir d'air comprimé (b)-Figure 50) muni d'un régulateur de pression (c)-Figure 50). La vitesse de refroidissement est régulée par des électrovannes (e)-Figure 50) qui sont pilotées par les régulateurs de température (j)-Figure 50). La mesure du débit d'air est assurée par des débitmètres branchés sur chacun des circuits de refroidissement. D'après les équations de Colburn (cf. annexe 7), un débit d'air de 50 l/min dans chacun des circuits de refroidissement peut générer le coefficient d'échange thermique de 230 W/(m²K) nécessaire pour assurer une vitesse de refroidissement de 10°C/min du moule initialement à une température de 180°C. La pression d'air fournie par le compresseur doit permettre de vaincre l'ensemble des pertes de charges générées par les différents éléments du circuit de refroidissement. Nous avons rencontré deux types de pertes de charges au sein du circuit de refroidissement. D'une part les pertes de charges régulières, correspondant à l'écoulement de l'air dans les canaux et d'autre part les pertes de charges singulières, correspondant aux accidents de parcours dans le réseau hydraulique ainsi qu'aux différents éléments de l'ensemble du système de refroidissement (électrovannes, coudes, débitmètres, tés...). L'ensemble du circuit de refroidissement génère une perte de charge d'environ 3 bars calculée par les lois classiques données dans l'Annexe 8 [BOU 90]. Le compresseur d'air choisi est de type BOGE S 24-2® (Figure 51), d'une puissance de 18,5 KW, il assure une pression de 8 bars et un débit supérieur à 300 l/min. Cette pression est supérieure aux pertes de charges et le débit d'air est supérieur à celui nécessaire pour assurer le coefficient d'échange demandé. Un réservoir d'air d'une capacité de 500 l est branché au compresseur afin d'assurer une réserve d'air comprimé au dessus de 7 bars. Le régulateur du compresseur assure une pression fluctuante entre 7,5 et 8 bars dans le réservoir.



Figure 51 : Compresseur et réservoir d'air

Un régulateur de pression de la marque *SECTORIEL®* est branché en sortie du réservoir d'air. Il assure une pression d'air constante dans les circuits de refroidissement. Cette pression doit être réglée entre une valeur maximale de *7 bars* afin d'éliminer les fluctuations de la pression d'air dans le réservoir (entre *7,5* et *8 bars*), et une valeur minimale de *4 bars* afin de contrer les pertes de charges issues des éléments du réseau hydraulique. La précision du régulateur est de *0,2 bars*.

Des électrovannes sont utilisées pour réguler le débit d'air afin de contrôler la vitesse de refroidissement du moule. Nous avons choisi des électrovannes de la marque *ASCO®* qui peuvent maintenir une pression jusqu'à *16 bars* et assurer un débit d'air comprimé variable et proportionnel au signal de commande analogique de tension *0-10 volts* ou d'intensité *4-20 mA*.

Pour mesurer l'évolution des débits d'air circulant dans chacun des circuits de refroidissement, nous avons choisi des débitmètres de la marque *PROLINE PROWIRL®* qui peuvent supporter jusqu'à *16 bars* de pression. Les évolutions des débits peuvent être acquises par la sortie analogique des débitmètres de type intensité *4-20 mA*.

2.3.3. Description du régulateur de température

Les régulateurs de température permettent de commander l'évolution de la température séparément dans les différentes zones du moule. Ces régulateurs mesurent les températures des zones supérieure et inférieure du moule à l'aide d'un thermocouple de régulation implanté dans chacune de ces zones. Selon les consignes programmées, les régulateurs pilotent, par des commandes analogiques *0-10 volts*, les alimentations des résistances chauffantes et par des commandes analogiques *4-20 mA* les électrovannes du système de refroidissement. Nous avons choisi des régulateurs programmables de la marque *REX P300®* de la société *TC*. Ils offrent la possibilité de saisir jusqu'à *16* courbes de consignes constituées chacune de *16* segments. Les courbes programmées sont constituées de segments successifs tels que des rampes ou des paliers (Figure 52). Les courbes *a)* et *b)* de la Figure 52 montrent également les commandes des régulateurs de température en pourcentage des puissances maximales de chauffage et de refroidissement.

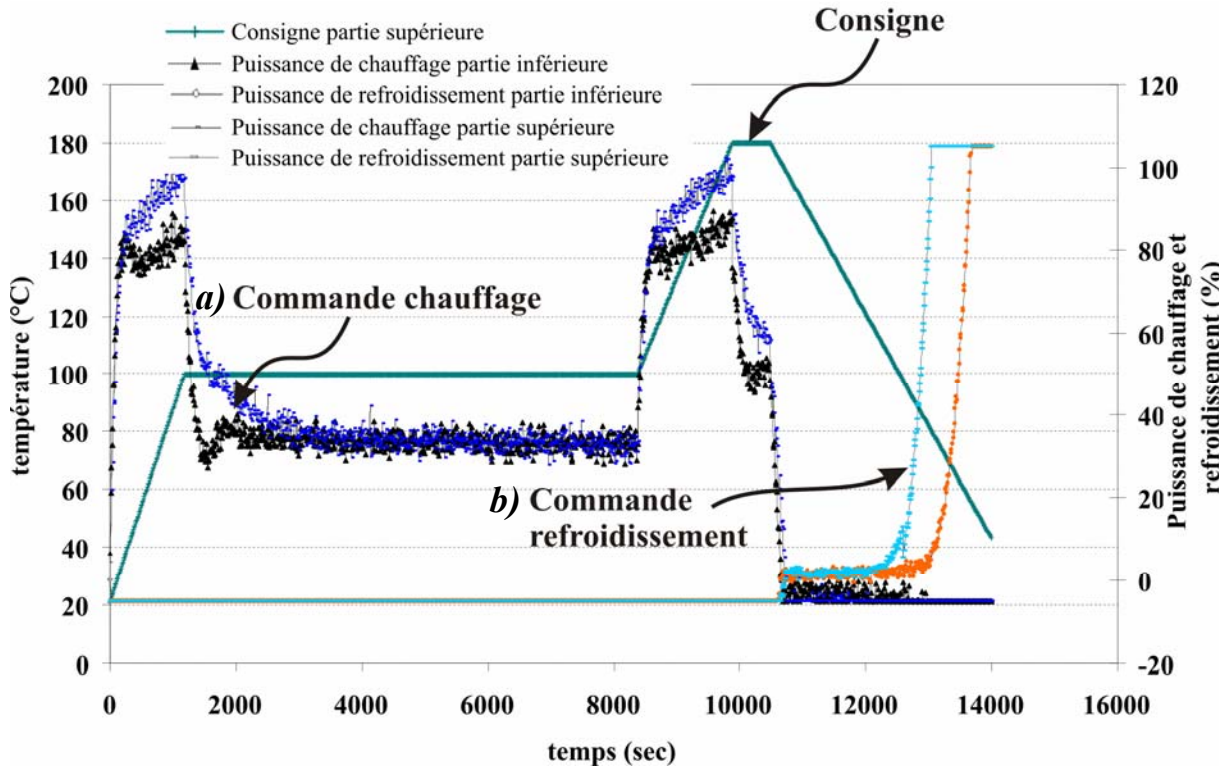


Figure 52 : Relevés expérimentaux des puissances de chauffage et de refroidissement lors d'un réglage de température

Les pourcentages des puissances maximales de régulation fournies à la partie supérieure du moule sont plus importants que ceux fournis à la partie inférieure. Ceci est dû à la différence d'inertie entre les deux parties du moule. Cet écart est lié à la différence de masse due à la présence du pot de transfert et du piston dans la partie supérieure du moule.

2.4. Instrumentation du moule

L'évolution de la température et de la pression durant la cuisson sont les paramètres essentiels pour mesurer et contrôler le procédé de vulcanisation. L'instrumentation thermique du moule regroupe le contrôle des conditions aux limites et la mesure de température dans la géométrie de la pièce.

2.4.1. Mesure des conditions de moulage

Les conditions de moulage sont les températures et la pression dans l'empreinte. Les températures aux limites sont mesurées par des thermocouples permettant la commande des régulateurs de température. La pression dans l'empreinte est mesurée par un capteur affleurant à la surface de la cavité. La pression n'est pas contrôlée, elle est dépendante de la force de fermeture de la presse, de la quantité de matière utilisée pour le moulage, ainsi que des fuites de matière lors du remplissage de l'empreinte. Ces fuites sont dues à la présence de rainures dans lesquelles passent les fils des thermocouples de mesure de température au sein de l'empreinte.

2.4.1.1. Mesure des températures du moule

Les thermocouples utilisés pour la régulation thermique du moule, se situent dans l'axe de la pièce à 2 cm des parois supérieure et inférieure (a) et b)-Figure 53).

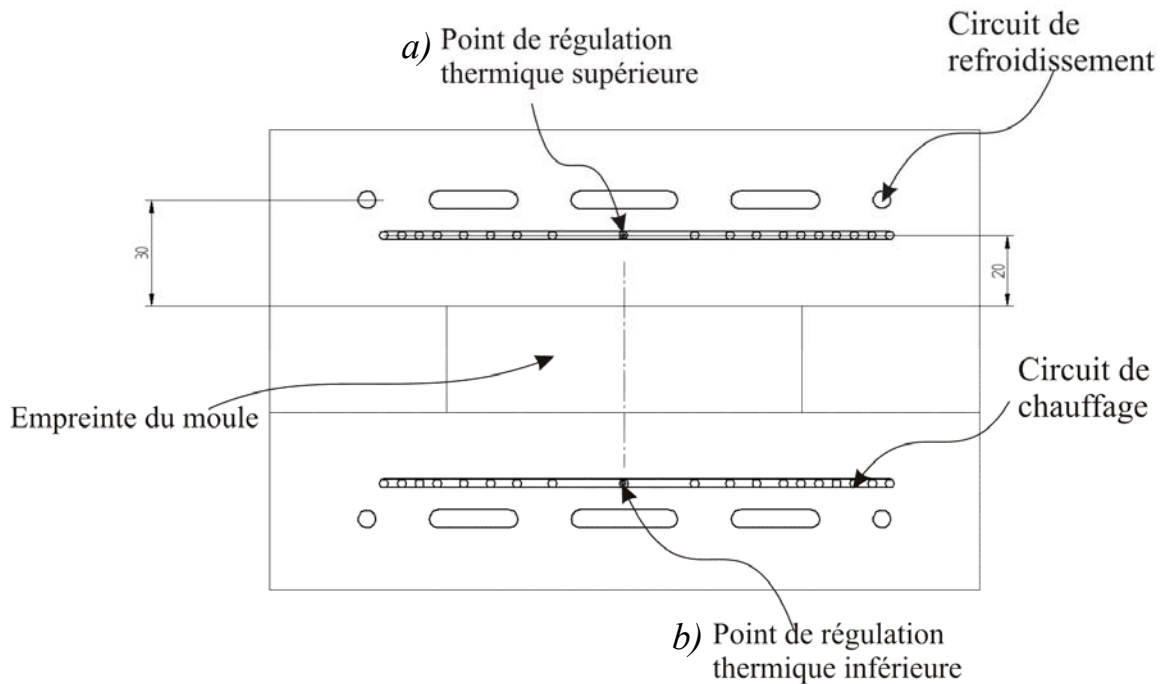


Figure 53 : Localisation des points de régulation thermique du moule

Afin d'optimiser la régulation thermique, en éliminant l'effet de l'inertie due à l'épaisseur du moule entre les résistances chauffantes et la paroi de la pièce, les thermocouples de régulation sont positionnés au niveau des résistances chauffantes (*a*) et *b*)-Figure 53). Ils sont de type *K* et de $200\ \mu\text{m}$ de diamètre, ils sont présentés plus en détails dans l'annexe 6.

2.4.1.2. Mesure de la pression dans l'empreinte

Le capteur de pression de type *Dynisco®* est fixé à la paroi inférieure de l'empreinte (*j*)-Figure 46). Il permet de mesurer l'évolution de la pression dans l'empreinte du moule durant la mise en œuvre. Il résiste en température jusqu'à 400°C et en pression jusqu'à $2000\ \text{bars}$ avec une précision de $0,1\ \text{bar}$ ainsi qu'une résolution de $\pm 0,25\%$. L'encombrement du capteur de pression est réduit ($2,5\ \text{cm}$ de longueur). Ce capteur possède une partie frontale de $4\ \text{mm}$ de diamètre. Le mode de fonctionnement et les caractéristiques du capteur de pression sont donnés dans l'Annexe 6.

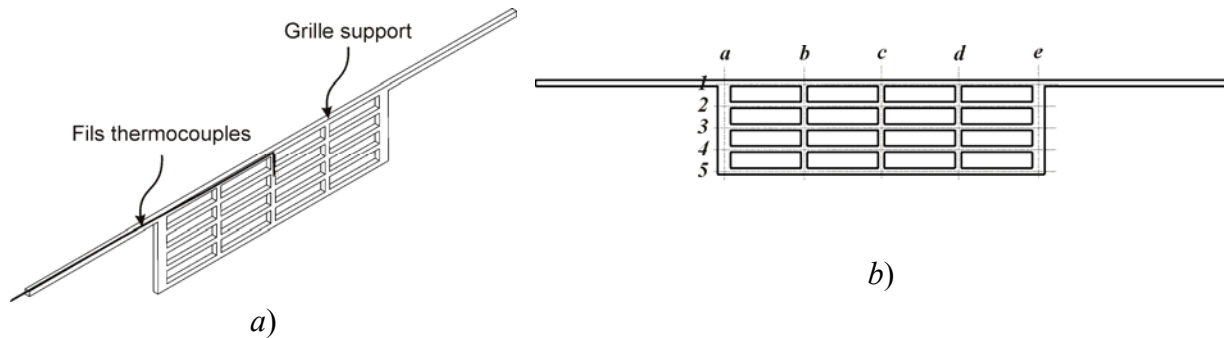
2.4.2. Mesure de la température au sein de la pièce

Un dispositif original est développé afin de pouvoir mesurer les températures dans la pièce en élastomère sans perturber le champ thermique. Les mesures des températures au sein de la pièce sont assurées par une grille (*g*) Figure 46, Figure 57) support de micro-thermocouples. Les fils de thermocouples passent au travers du plan de joint (*h*) Figure 46) pour être connectés au système d'acquisition de données.

2.4.2.1. Description de la grille du support de thermocouple

Plusieurs auteurs ont cherché à mesurer la température au cœur de la pièce tout en maîtrisant correctement le positionnement des thermocouples [NOZ 07]. Dans un procédé de transfert-compression comme le nôtre, la méthode classique de tendre les thermocouples [SOM 00] n'est pas adaptée, ces derniers seraient détruits par la pression nécessaire à l'écoulement lors de la phase de remplissage d'un cycle de moulage. Nous avons ainsi choisi de disposer les thermocouples sur une grille-support. Cette grille doit être suffisamment rigide pour résister

aux forces de pression lors de la mise en œuvre tout en minimisant la perturbation thermique qu'elle engendre. La géométrie de cette grille est présentée sur la Figure 54-a).



a)
Figure 54 : Schéma de la grille support des thermocouples

Le matériau constituant la grille est une résine époxyde (Figure 55) qui conserve une bonne rigidité à la température de moulage (entre 100°C et 200°C) et dont la mise en œuvre ne nécessite pas de moyens lourds. En outre ses propriétés thermiques sont voisines de celles du caoutchouc naturel, comme le montre le Tableau 6, ce qui limite fortement son caractère intrusif.

	λ	ρ	C_p	a
	$\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$	kg.m^{-3}	$\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	m^2/s
NR Thermel	0,202	1042	$g(T)$	$1,35 \cdot 10^{-7}$
Résine époxyde	0,58	1850	1944,6	$1,6 \cdot 10^{-7}$

avec: $g(T) = 1124,665 + 4,249489 \cdot T - 9237,373 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ (T en $^{\circ}\text{C}$)

Tableau 6 : Comparaison des propriétés thermiques du NR Thermel et de la résine époxyde

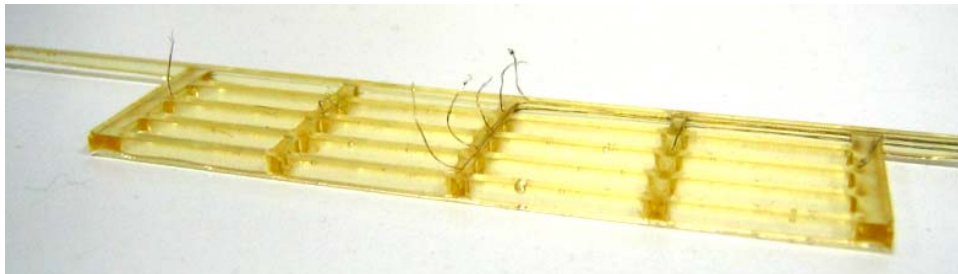


Figure 55 : Grille support des thermocouples (résine époxyde)

Les thermocouples qui vont assurer la mesure de température dans les différents endroits du moule et de la pièce, sont de type K (Chromel-Alumel) de $50\mu\text{m}$ de diamètre (Annexe 6).

2.4.2.2. Mise en œuvre de la grille de support des thermocouples

On peut mettre jusqu'à 25 thermocouples dans la même grille afin de mesurer l'évolution de température à différents endroits de la pièce. Cette technique utilisant une grille nous permet de choisir les endroits de mesure désirés dans la pièce durant le moulage. Les soudures des thermocouples affleurent à la surface de la grille. La mise en œuvre de la grille de support des thermocouples est effectuée à l'aide d'un moule en silicone (Figure 56) qui est suffisamment souple pour pouvoir démouler la grille en résine époxyde dans laquelle sont noyés les thermocouples.

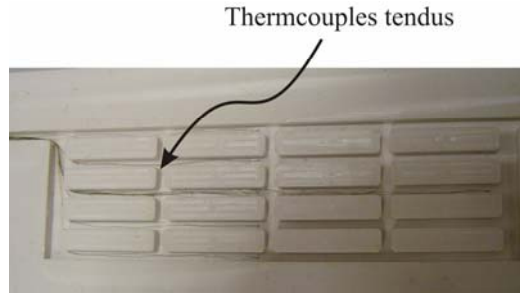


Figure 56 : Moule en silicone utilisé pour la mise en œuvre de la grille

Les thermocouples sont fixés et tendus dans l’empreinte du moule silicone (Figure 56) avant de couler la résine époxyde mélangée avec le durcisseur. Une étuve régulée à 60°C est utilisée pour la réticulation de la résine qui dure 24 heures suivi de paliers en températures d’une heure de 10°C en 10°C jusqu’à 180°C . La grille, une fois réticulée, est démoulée et positionnée dans l’empreinte du moule. Sa position dans le plan de symétrie de l’empreinte, est montrée sur la Figure 57.

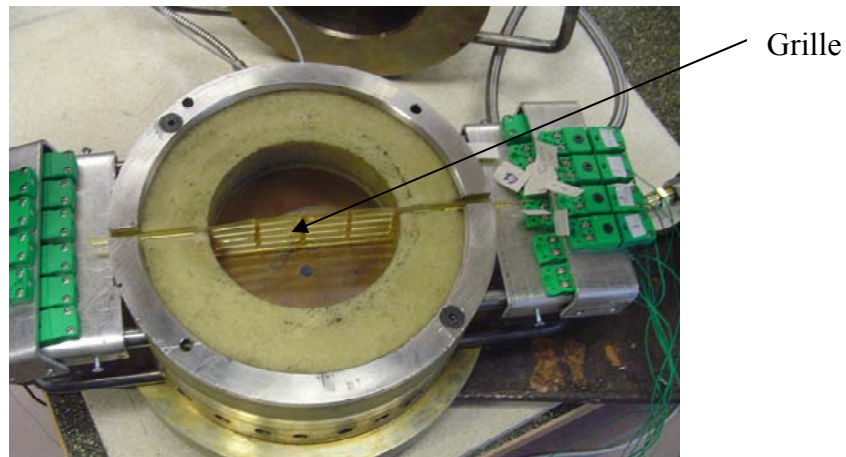


Figure 57 : Position de la grille dans l’empreinte du moule

2.4.2.3. Localisation des thermocouples

Afin de localiser les points de mesure de température (soudures des thermocouples), la grille en résine époxyde est superposée au quadrillage d’un papier millimétré dans le plan (r, z) (Figure 58). L’incertitude de la localisation est de $0,5\text{ mm}$.

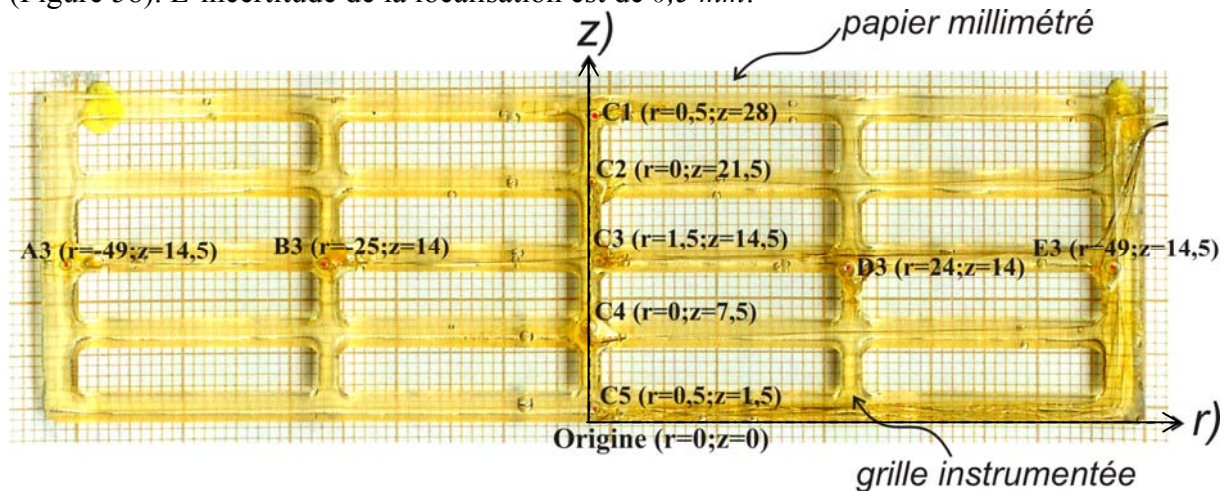


Figure 58 : Localisation des soudures des thermocouples dans la grille en résine époxyde

2.4.2.4. Influence de la grille sur la mesure thermique

Afin de connaître la perturbation thermique liée à la présence de la grille en résine et des thermocouples intégrés, nous avons effectué une modélisation numérique utilisant le logiciel COMSOL®. Nous comparons trois cas de cuisson mono-dimensionnelle, le premier est un cas de cuisson du quart de la pièce seule, le deuxième est un cas de cuisson du quart contenant juste la grille et le troisième intègre un thermocouple Chromel-Alumel de $50\mu\text{m}$ de diamètre dans la grille. La Figure 59-a) montre la géométrie et les conditions aux limites du modèle et la Figure 59-b) montre le maillage du modèle.

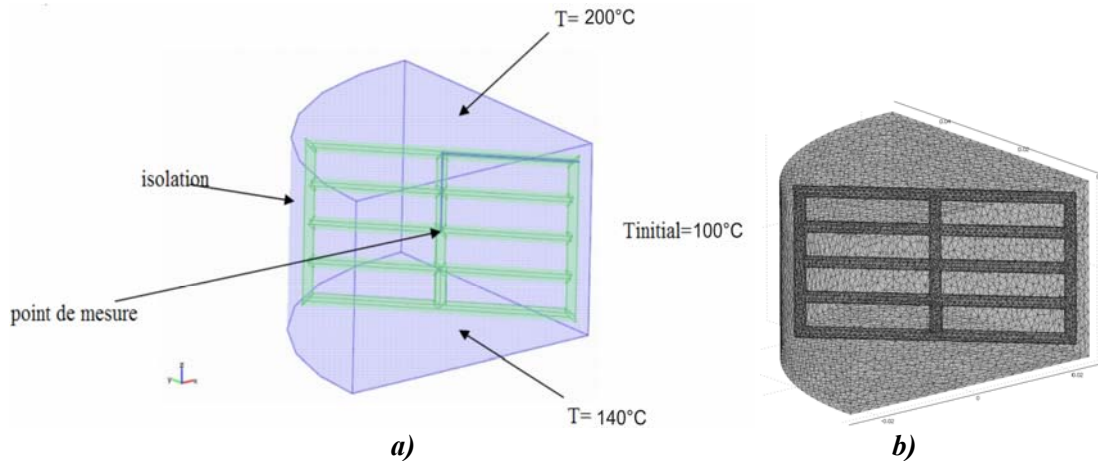


Figure 59 : a)-Géométrie et conditions aux limites du modèle b)-Maillage de la géométrie (175000 éléments)

Sur la Figure 60-a) nous visualisons l'évolution de la température calculée au même point de mesure (Figure 59-a)) de l'élastomère moulé seul, en présence de la grille seule et de la grille instrumentée avec un thermocouple. La Figure 60-b) présente l'évolution au cours du temps de l'écart de température engendrée par la présence de la grille et de la grille instrumentée avec la température calculée au cœur de la pièce moulée.

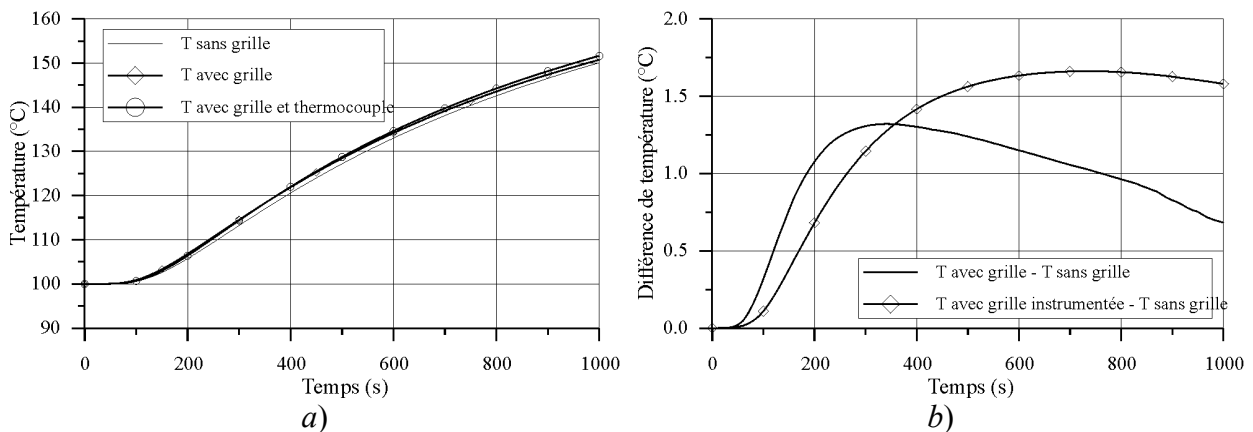


Figure 60 : Influence de la grille seule et de la grille instrumentée sur le champ de température

Le faible écart de températures visualisé, montre l'influence très faible de la présence de la grille instrumentée. Ceci est confirmé par la Figure 60-b) qui met en évidence une perturbation maximale d'environ $1,6^\circ\text{C}$. Nous allons pouvoir utiliser les mesures de températures issues de ce montage pour valider le dispositif expérimental et la modélisation numérique en négligeant le caractère intrusif du dispositif.

2.4.2.5. Influence de la précision de la localisation des thermocouples

Afin de connaître l'influence de l'incertitude de localisation sur l'évolution de la température, nous avons utilisé la simulation présentée dans le paragraphe précédent. Sur la Figure 61-a) nous visualisons l'évolution de la température au centre de la pièce et à une distance de $0,5\text{ mm}$ du centre dans l'épaisseur, ainsi qu'à 1 et $1,5\text{ mm}$ de la paroi de la pièce. La Figure 61-b) présente les évolutions au cours du temps des écarts de températures engendrées par les écarts de localisation du point de mesure.

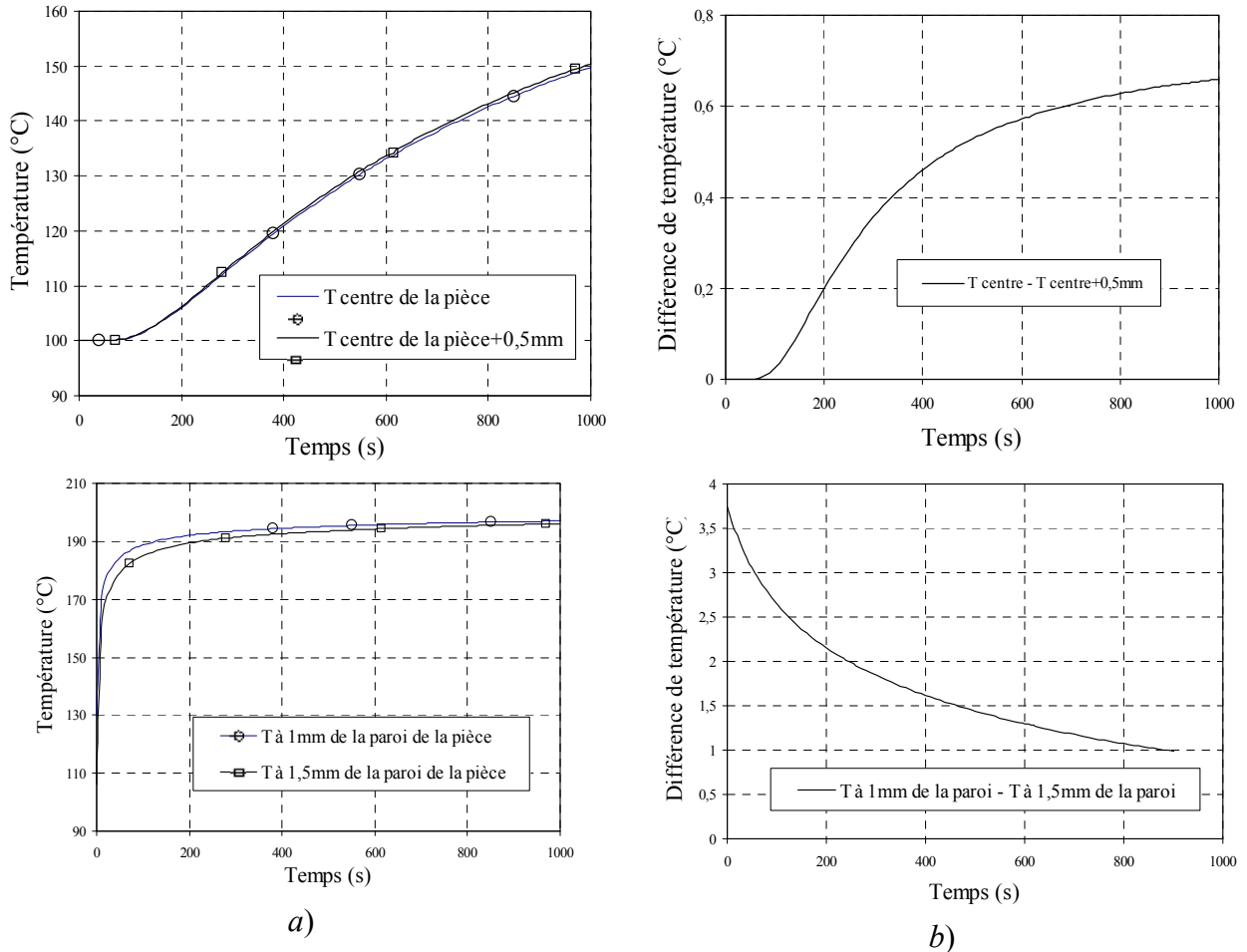


Figure 61 : Influence de la précision de la localisation des thermocouples dans la grille

La Figure 61-b) met en évidence une différence maximale de température d'environ $0,7^{\circ}\text{C}$ au centre de la pièce et $3,7^{\circ}\text{C}$ près de la paroi. Ces écarts sont l'erreur de mesure due à la localisation des thermocouples dans la grille.

2.4.3. Acquisition des données expérimentales

Un système d'acquisition des données permet l'enregistrement des signaux analogiques mesurés par les thermocouples, le capteur de pression, et les débitmètres (i)-Figure 50). Dans notre étude nous utilisons un appareil d'acquisition de données multivoies, de la marque *DAS 1400 Sefram®* (Figure 163, Annexe 6).

Cet appareil permet l'enregistrement séquentiel des signaux de tension, courant, fréquence, résistance et température. Deux cartes multiplexées de *12 voies* chacune permettent l'enregistrement avec une fréquence d'échantillonnage maximale de 1 MHz , une précision en tension de $1\text{ }\mu\text{V}$ et une résolution de 16 bits (les caractéristiques du système d'acquisition sont données dans l'Annexe 6).

Afin de mesurer l'évolution des températures, les thermocouples implantés dans la grille sont liés à une boîte de référence usinée en aluminium et isolée thermiquement. La température de cette boîte est mesurée par une sonde *Pt 100* et utilisée comme température de référence des thermocouples. L'appareil d'acquisition *DAS 1400 Sefram®* mesure les tensions issues des thermocouples. Ces tensions sont converties en températures à l'aide des tables de conversion spécifiques pour les thermocouples de type *K*.

2.5. Validation du comportement thermique de l'outillage

2.5.1. Validation de la régulation thermique du moule

La validation de la réponse en chauffage et en refroidissement de la régulation thermique du moule est effectuée en comparant les valeurs de températures mesurées aux points de régulation du moule avec la consigne programmée lors d'un cycle de moulage. Cette comparaison est présentée sur la Figure 62.

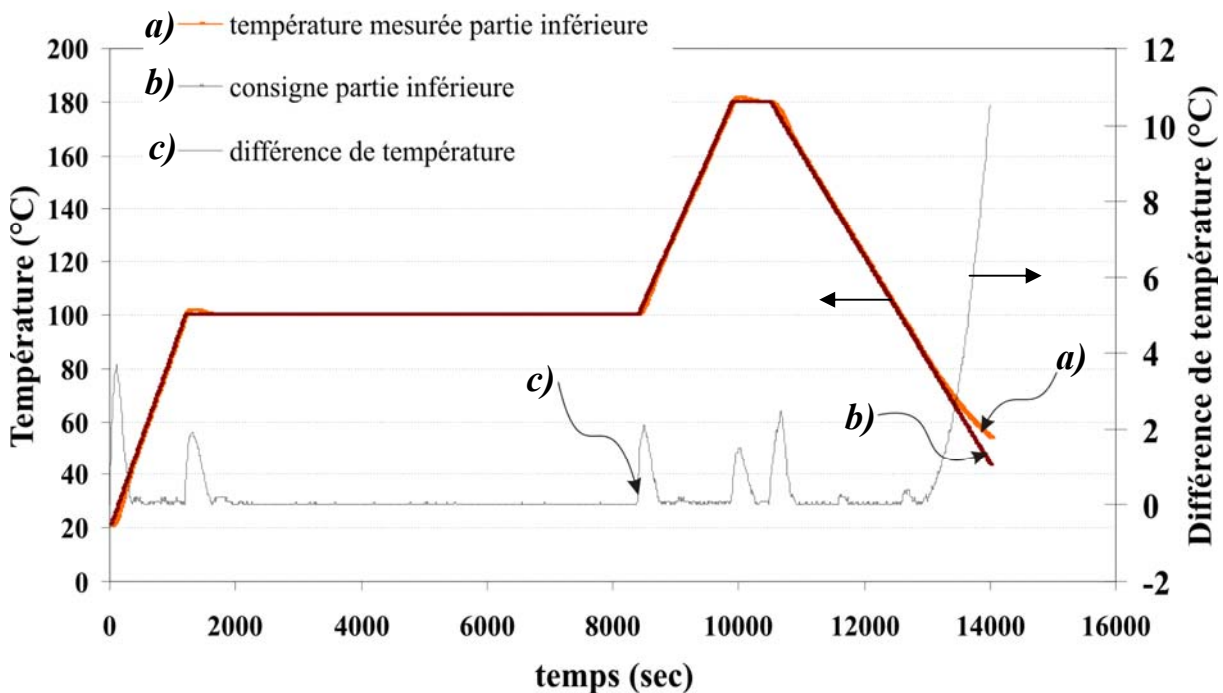


Figure 62 : Relevés expérimentaux comparant la consigne et la température de régulation dans la partie inférieure et supérieure du moule

La qualité de la régulation peut s'évaluer par l'écart entre la température mesurée et la valeur de la consigne programmée. La Figure 62 montre un écart moyen inférieur à $0,2^{\circ}\text{C}$. Cet écart atteint 2°C dans les zones de changement de pente de régulation et 4°C au démarrage de la régulation. A la fin de la phase de refroidissement (température inférieure à 70°C) l'écart entre la température mesurée et la valeur de la consigne programmée augmente suite à la diminution de l'écart entre la température d'air comprimé circulant dans les canaux de refroidissement et la température du moule. Cet écart, très localisé, montre les limites de la régulation à l'air. Cependant, dans cette zone de régulation, la réaction de vulcanisation est arrêtée en raison de la basse température du moule.

2.5.2. Validation de l'uniformité du transfert thermique aux parois de la pièce

2.5.2.1. Phase de chauffage

La vérification de l'uniformité du champ de température dans la phase de chauffage est effectuée à l'aide de mesures de températures au sein de la pièce moulée. Nous montrons sur la Figure 63-*a*) l'évolution de la température lors d'un chauffage, en différents points de la surface supérieure de la pièce moulée. Il s'agit des points *a1*, *b1*, *c1* et *d1* (Figure 54-*b*)) situés sur l'axe horizontal de la grille de support de thermocouple à 1 mm de la surface supérieure de la pièce. Sur la Figure 63-*b*) nous présentons l'écart entre ces diverses températures et la température mesurée sur l'axe de la pièce moulée (thermocouple *c1* de la Figure 54-*b*)).

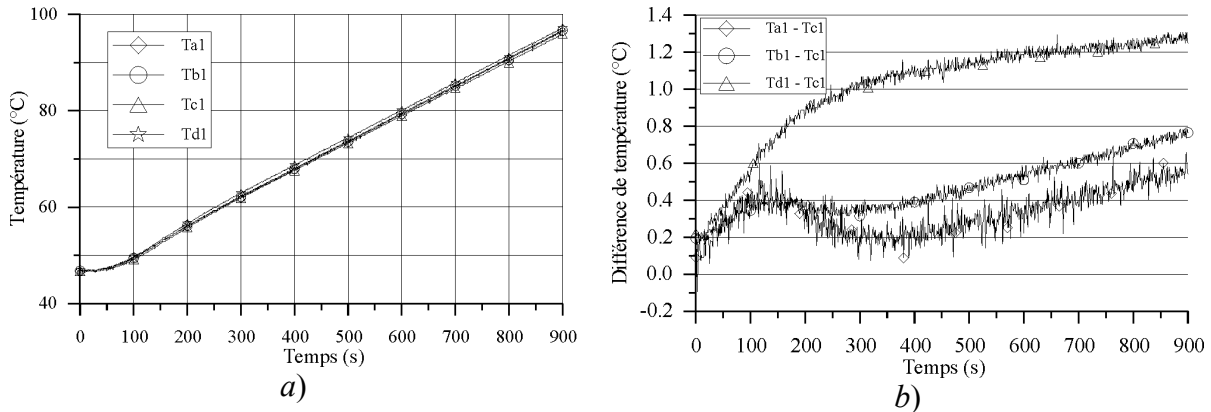


Figure 63 : Relevés expérimentaux visualisant l'uniformité des conditions aux limites en chauffage

L'écart de température atteint au maximum $1,3^{\circ}\text{C}$ pour un thermocouple situé en périphérie de la cavité moulante (position *a1* Figure 54-*b*)) et reste inférieure à 1°C pour les autres thermocouples. Nous montrons ainsi l'aptitude du moule à imposer une température homogène à la surface de la pièce. La partie inférieure du moule étant dimensionnée de façon identique, les résultats obtenus pour celle-ci sont de la même qualité.

2.5.2.2. Phase de refroidissement

Nous montrons dans la Figure 64-*a*) l'évolution de la température durant la phase de refroidissement, mesurée sur les points *a1*, *b1*, *c1* et *d1* (Figure 54-*b*)) situés sur l'axe horizontal de la grille de support de thermocouple à 1 mm de la surface supérieure de la pièce. Les courbes de température mesurées sont quasiment superposées durant les premiers instants du refroidissement. Les écarts de températures s'accroissent durant la suite du refroidissement. Nous présentons les écarts entre les diverses températures mesurées et la température relevée au centre de la surface de la pièce (position *c1* cf. Figure 54-*b*)) sur la Figure 64-*b*).

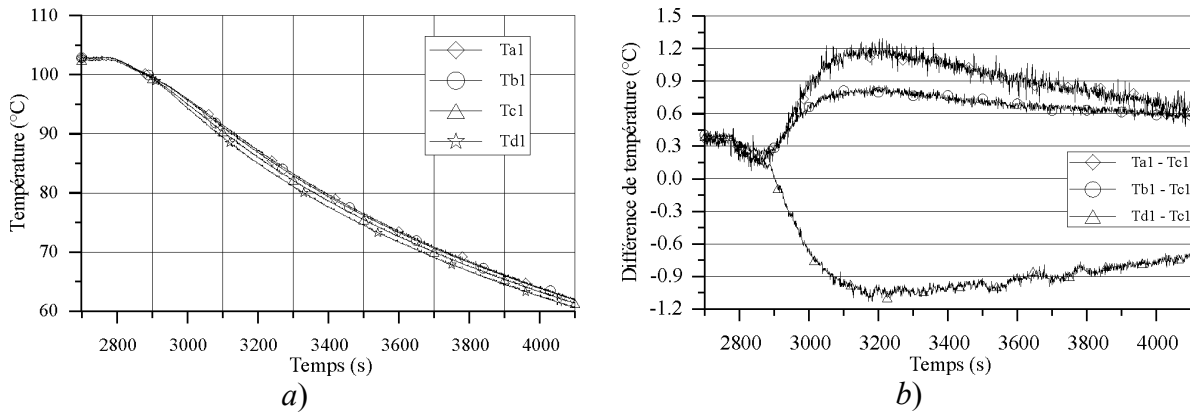


Figure 64 : Relevés expérimentaux visualisant l'uniformité des conditions aux limites en chauffage

L'écart des températures mesurées à la surface de la pièce n'excède pas $1,2^{\circ}\text{C}$ par rapport à la position centrale. Comme dans le cas du chauffage, nous constatons une bonne uniformité de la température. Ce résultat nous permet de valider le dimensionnement du circuit de refroidissement après avoir validé le dimensionnement du circuit du chauffage. On peut cependant remarquer une variation des écarts de températures selon la position du thermocouple en fonction du diamètre de la pièce (ex. écart entre la position *b1* et la position *d1* Figure 54-*b*)). Cette variation est due à la configuration du système de refroidissement. En effet, au fur et à mesure que l'air comprimé s'écoule dans les canaux, celui-ci se réchauffe entraînant une diminution de l'efficacité du refroidissement.

2.5.3. Validation du transfert thermique unidirectionnel au sein de la pièce

La partie médiane du moule est constituée d'un matériau thermiquement isolant (*Deltherm*®). Ce matériau, associé à un champ de température uniforme sur les parois supérieures et inférieures de l'empreinte, permet d'obtenir un transfert de chaleur unidirectionnel suivant l'épaisseur de la pièce moulée (direction *z*, Figure 45). Le flux thermique sur le bord de la pièce doit donc être négligeable. Nous avons opté pour un matériau rigide et solide ayant des propriétés thermiques proches de celles des caoutchoucs que nous utiliserons : le *Deltherm*®. Sur la Figure 65 nous présentons les profils de température mesurés au cœur de la pièce caoutchouc ($z=1,5\text{ cm}$, Figure 45) en fonction du rayon *r* de la pièce et au cours du temps pour la phase de chauffage (Figure 65-*a*) et la phase de refroidissement (Figure 65-*b*)).

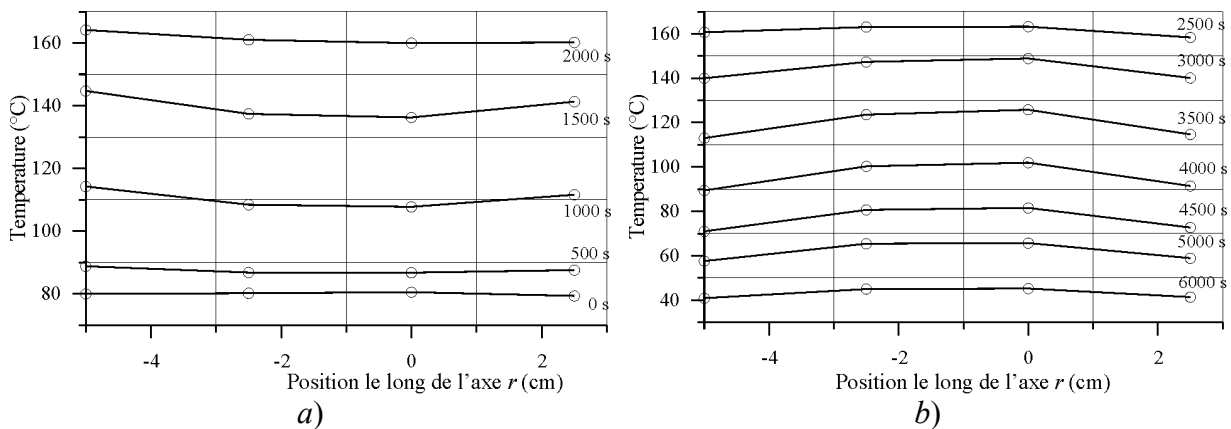


Figure 65 : Profil de température dans la pièce en chauffage *a*) et refroidissement *b*)

La Figure 65-*a*) et la Figure 65-*b*) valident le caractère unidirectionnel du transfert de chaleur dans la partie centrale de la pièce moulée. La Figure 66 montre l'évolution de la température

en fonction du temps au cœur de la pièce ($z = 1,5$ cm, Figure 45) pour diverses positions sur le rayon r .

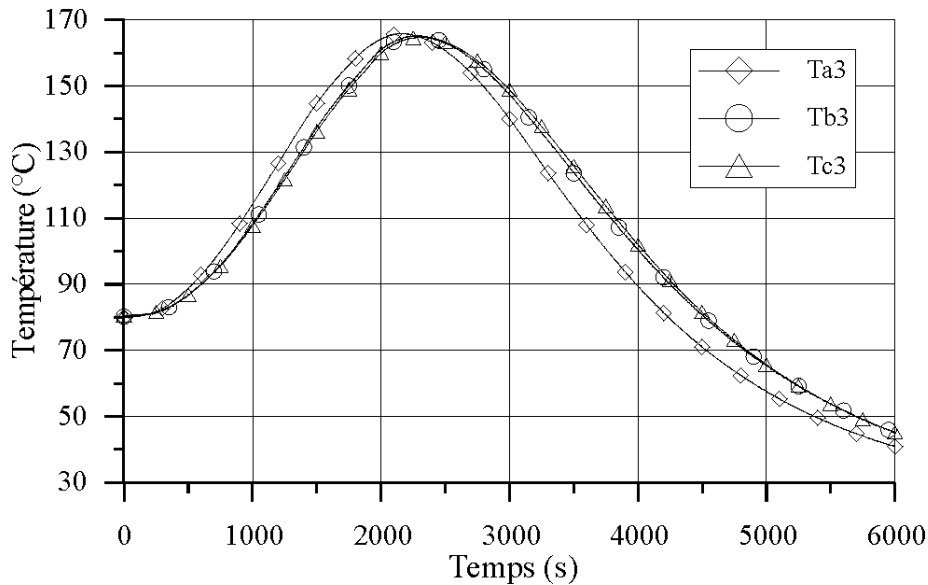


Figure 66 : Relevé expérimental de température dans la pièce élastomère

Les courbes de la Figure 66 montrent des écarts faibles (inférieurs à 1°C) entre les différentes températures relevées dans la partie centrale de la pièce. Les écarts deviennent significatifs dans la partie périphérique de l'empreinte (10°C), là où les effets des échanges thermiques « 3D » apparaissent. La validation de la conception d'un transfert thermique unidirectionnel dans le moule est achevée.

3. Conclusion

La validation de la pertinence de l'outil numérique de prédiction et de quantification du taux de vulcanisation nécessite la conception d'un dispositif expérimental de moulage. Dans ce chapitre nous avons détaillé la conception et la réalisation du dispositif expérimental. Nous avons développé un appareillage de moulage de pièces élastomères permettant de maîtriser les champs de température et en particulier, d'obtenir un flux thermique unidirectionnel au sein des pièces moulées. Ce dispositif est complété par un système original de mesure de température au sein des pièces moulées. Un modèle numérique a été utilisé pour la conception de ce dispositif expérimental. La qualité du montage a été validée par des mesures. En outre, la présence d'un capteur peu perturbant pour le champ de température dans la cavité moulante, nous ouvre des perspectives intéressantes de compréhension et de quantification de phénomènes physiques qui se produisent lors du processus de moulage (dissipation visqueuse à l'injection notamment). L'appareillage conçu donne des résultats encourageants pour mener à bien la cuisson optimale de pièces épaisses en caoutchouc.

CHAPITRE IV

VALIDATION DU MODELE THERMIQUE ET CINETIQUE

CHAPITRE IV	79
VALIDATION DU MODELE THERMIQUE ET CINETIQUE	79
1. Introduction.....	81
2. Validation du modèle thermique.....	81
2.1. Expériences de moulage utilisées pour la validation	81
2.1.1. Moulage par compression	81
2.1.2. Moulage par compression-transfert	84
2.2. Simulation numérique.....	89
2.2.1. Modélisation thermique	90
2.2.2. Modélisation de la cinétique de vulcanisation	91
2.2.3. Comparaison des résultats thermiques du moulage par compression.....	92
2.2.4. Comparaison des résultats thermiques du moulage par compression-transfert	95
3. Validation du modèle cinétique	94
3.1. Comparaison du taux de vulcanisation (aspect visuel)	94
3.2. Mesure expérimentale du taux de vulcanisation.....	97
3.2.1. Mesures thermiques par l'appareil DSC	99
3.2.2. Mesures chimiques : Gonflement	100
3.2.3. Conclusion	105
4. Conclusion	105

1. Introduction

La modélisation des échanges thermiques et de la cinétique de vulcanisation du caoutchouc doit être validée par des mesures expérimentales. Pour cela nous réalisons une campagne de moulages utilisant le dispositif expérimental, décrit dans le chapitre III-2. Nous mesurons l'évolution des températures à différents points au sein de la pièce, durant un cycle de moulage complet, en compression et en transfert. Nous mesurons aussi la distribution de l'état de vulcanisation dans l'épaisseur des pièces moulées à la fin de la mise en œuvre. La comparaison des mesures expérimentales avec les résultats des calculs permet de valider la qualité de l'outil de prédiction.

2. Validation du modèle thermique

2.1. Expériences de moulage utilisées pour la validation

Nous présentons dans cette partie deux exemples de moulage. Le premier moulage est effectué par compression de la matière après sa confection de part et d'autre de la grille instrumentée (Figure 67). Le second moulage consiste à transférer la matière du pot de transfert jusqu'à l'empreinte via les buses d'injection qui se situent symétriquement par rapport à la grille préalablement instrumentée et positionnée dans l'empreinte.

2.1.1. Moulage par compression

Avant la fermeture du moule et afin d'éviter tout endommagement de la grille lors de la mise sous pression, la matière est préchauffée à 80°C de façon à la rendre plus malléable et pour assurer l'homogénéisation thermique du mélange. La confection de la matière des deux côtés de la grille est présentée sur la Figure 67.

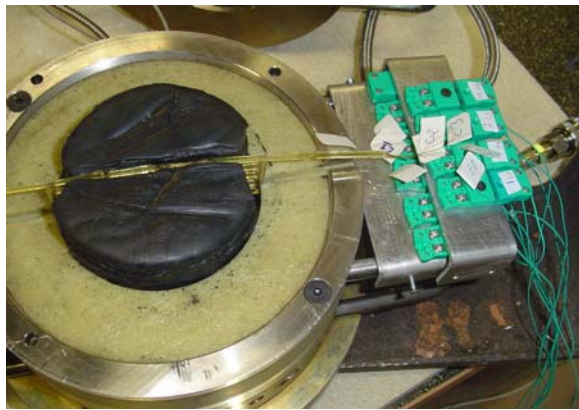


Figure 67 : Moulage en compression

La grille est instrumentée de neuf thermocouples dont la localisation par rapport à un point d'origine est montrée sur la Figure 68.

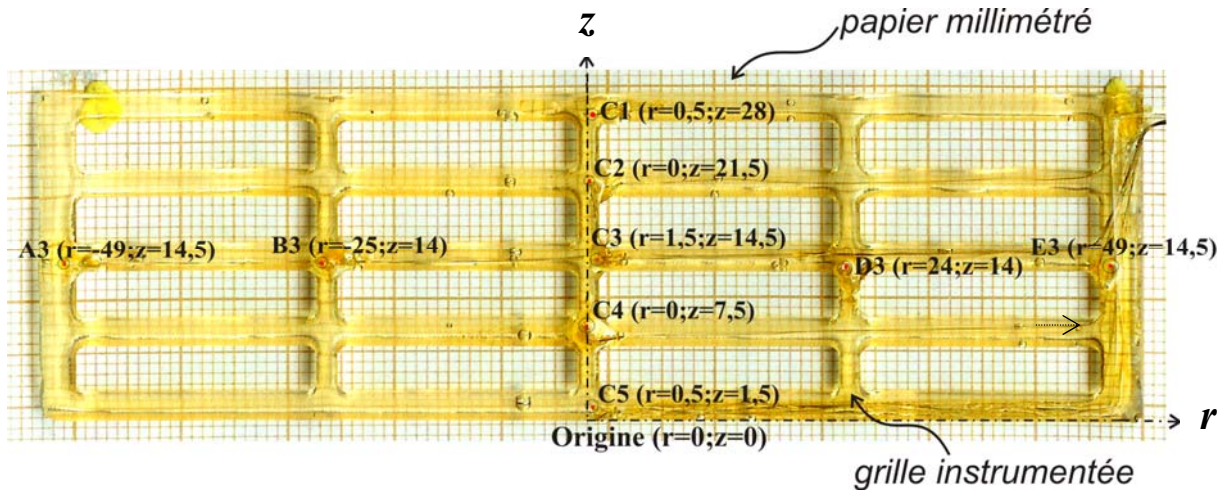


Figure 68 : Localisation des thermocouples sur la grille utilisée dans le moulage par compression (mm)

Les températures de régulation des parties inférieure et supérieure du moule, utilisées pour le moulage par compression, sont présentées sur la Figure 69 et le Tableau 7 où la fermeture complète du moule est effectuée après un temps de 4000 secondes de chauffage à 80°C (a)-Figure 69).

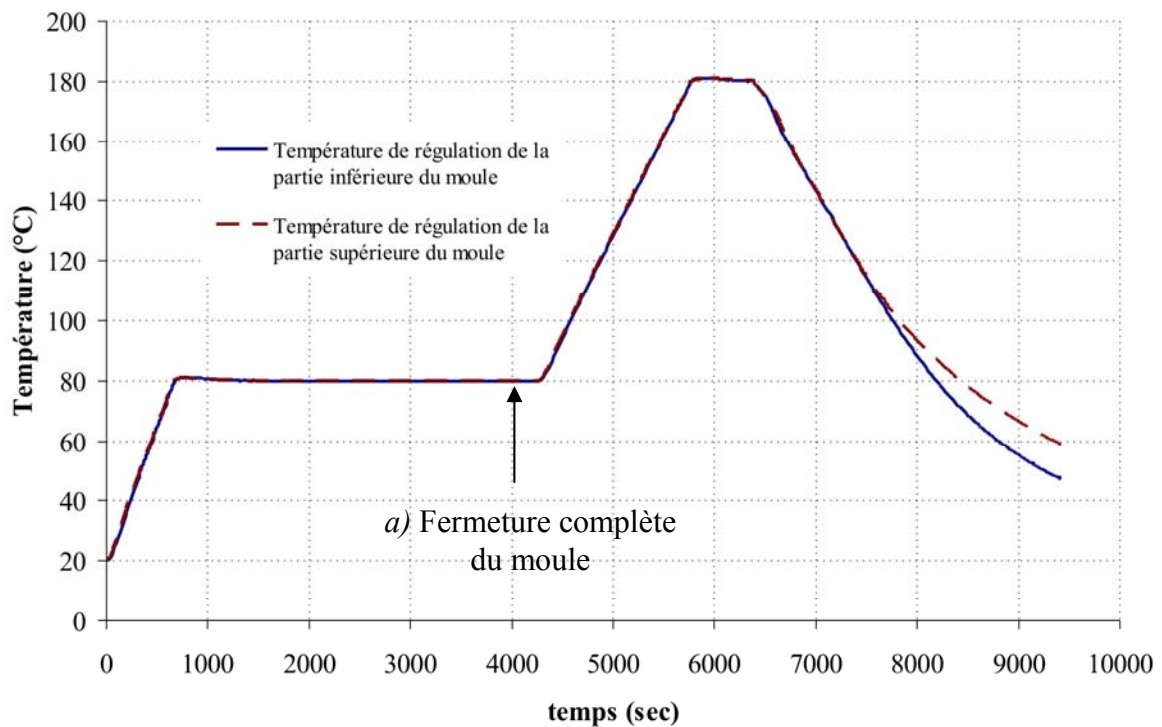


Figure 69 : Températures de régulation du moulage en compression

Temps (sec)	0	660	4260	5760	6400	8460
Température (°C)	20	80	80	180	180	80

Tableau 7 : Valeurs des températures de régulation du moulage en compression

Nous montrons sur la Figure 70 l'évolution des températures dans l'épaisseur de la pièce, mesurées par les thermocouples verticaux situés dans l'axe z de la pièce (C1, C2, C3, C4 et C5, Figure 68).

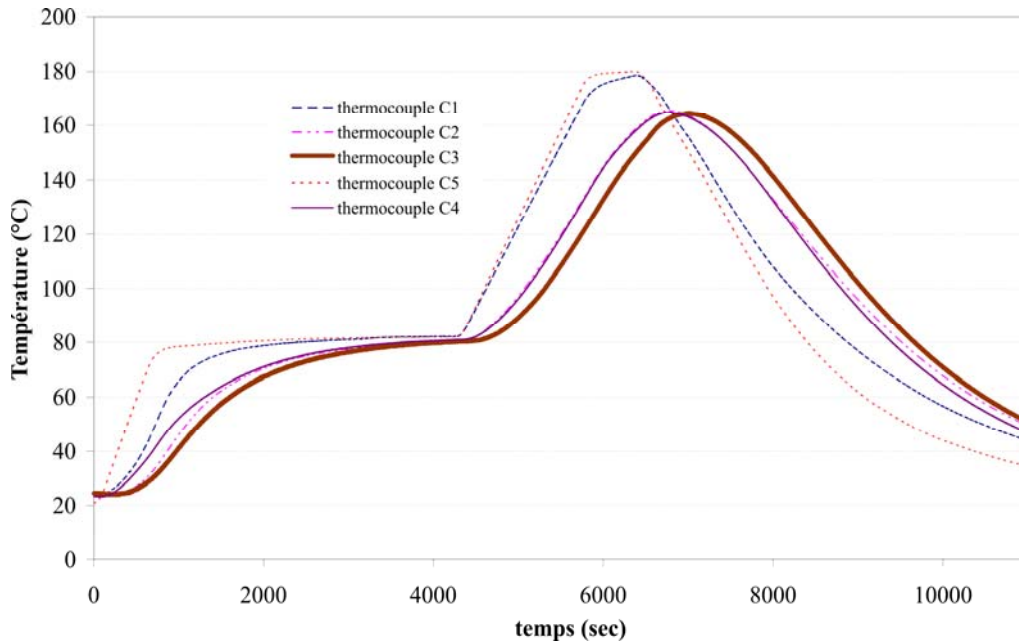


Figure 70 : Températures mesurées dans l'épaisseur de la pièce lors du moulage en compression

Nous observons le décalage de l'évolution du chauffage et du refroidissement entre le cœur de la pièce (thermocouple C3) et les surfaces (thermocouples C1 et C5). Ceci est lié à la faible diffusivité thermique du caoutchouc. Cependant, durant la phase de chauffage après la fermeture complète du moule, nous remarquons la superposition des mesures effectuées par les thermocouples C2 et C4 due à la symétrie de la position des deux thermocouples le long de l'axe z par rapport au centre de la pièce. Ceci n'est pas complètement le cas des thermocouples C1 et C5. Par ailleurs, les différences notées dans la phase de refroidissement pour les mêmes thermocouples, sont issues de la différence des températures de régulation des deux parties du moule.

Sur la Figure 71, nous montrons les évolutions des températures le long d'un rayon r selon une épaisseur de la pièce, mesurées par les thermocouples positionnés horizontalement à l'épaisseur $z=14,5\text{ mm}$ (A3, B3, C3, D3 et E3).

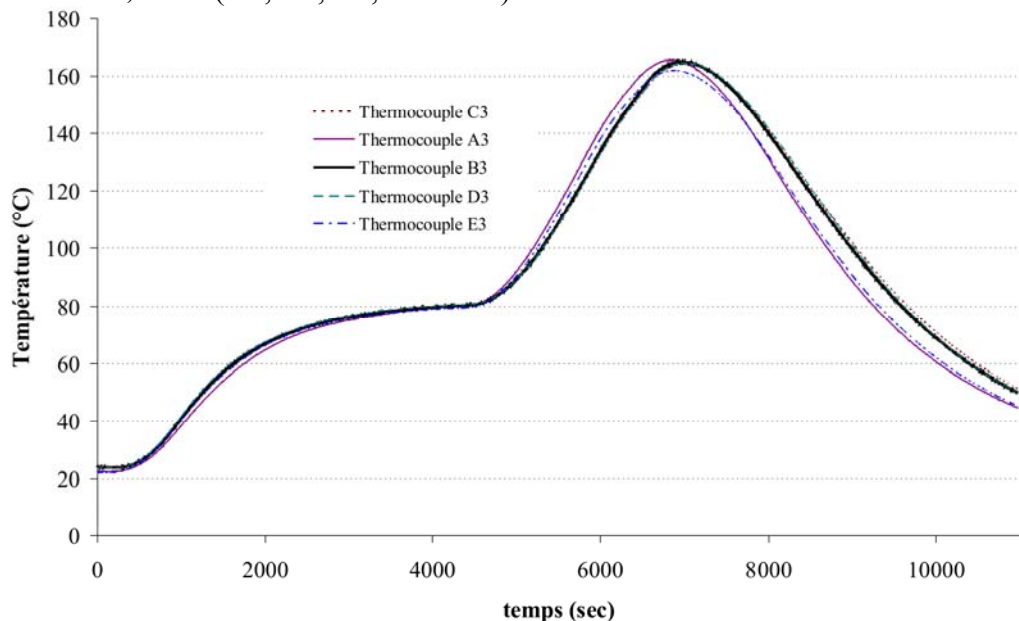


Figure 71 : Températures mesurées sur une épaisseur de la pièce lors du moulage en compression

L'écart de l'évolution de température entre les thermocouples situés au bord de la pièce (A3 et E3) et ceux situés dans la pièce (B3, C3 et D3), montre que les échanges thermiques sur les bords ne sont pas complètement mono-dimensionnels. Cependant, les températures dans la pièce sont homogènes.

2.1.2. Moulage par compression-transfert

Dans cet exemple de moulage, la matière est préchauffée à 100°C dans le pot de transfert, le temps nécessaire à l'homogénéisation thermique du mélange, afin de la rendre le plus malléable possible sans provoquer le début de la vulcanisation. La matière est ensuite transférée via les buses d'injection dans l'empreinte. Nous programmons un cycle de température comportant une rampe de chauffage et un plateau suivi d'une rampe de refroidissement. Sur la Figure 72 nous présentons la grille instrumentée positionnée dans l'empreinte.

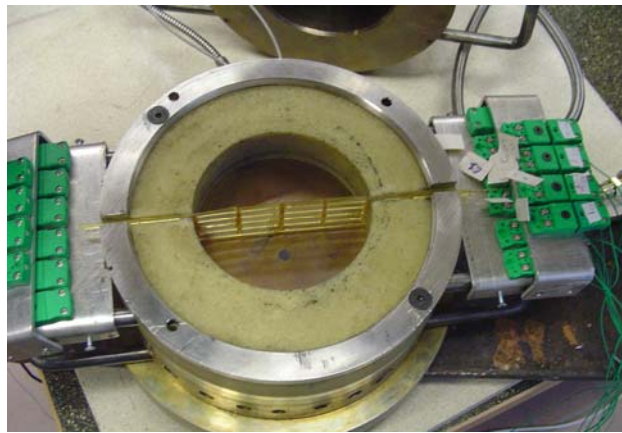


Figure 72 : Moulage en compression-transfert

La grille est instrumentée de sept thermocouples dont la localisation par rapport à un point d'origine est montrée sur la Figure 73.

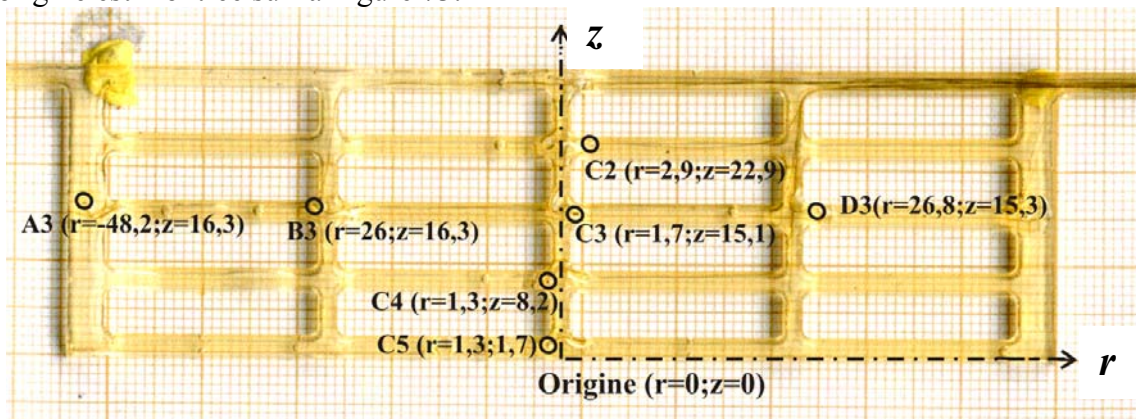


Figure 73 : Localisation des thermocouples sur la grille utilisée dans le moulage en compression-transfert (mm)

Les températures de régulation des parties inférieure et supérieure du moule, utilisées pour le moulage par compression-transfert, sont montrées sur la Figure 74 et dans le Tableau 8.

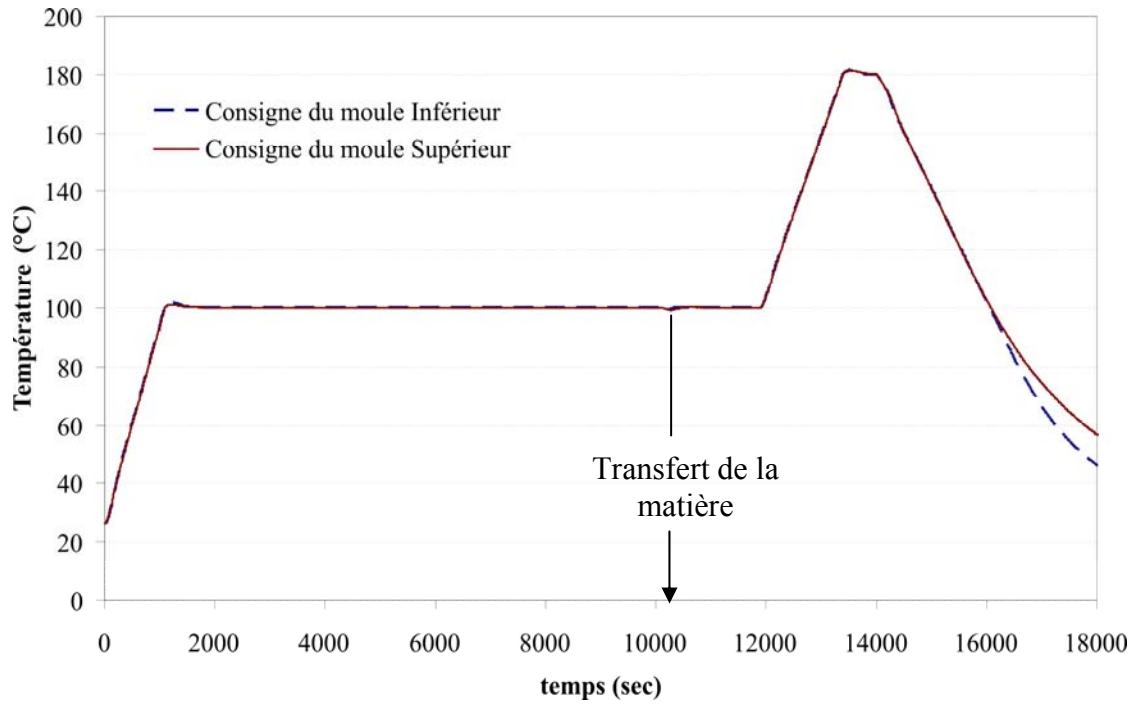


Figure 74 : Températures de régulation du moulage en compression-transfert

Temps (sec)	0	1100	11900	13400	14000	16600
Température (°C)	25	100	100	180	180	80

Tableau 8 : Valeurs des températures de régulation du moulage en compression-transfert

Nous montrons sur la Figure 75 l'évolution des températures dans l'épaisseur de la pièce, mesurées par les thermocouples situés dans l'axe vertical z de la pièce (C2, C3, C4 et C5).

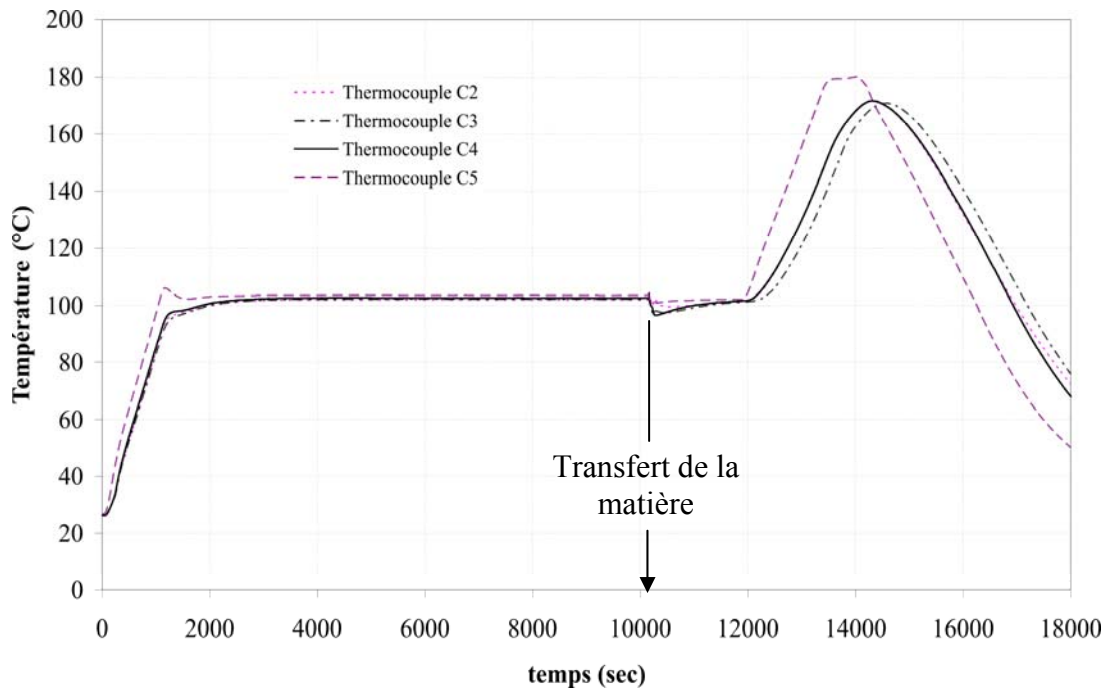


Figure 75 : Températures mesurées dans l'épaisseur de la pièce lors du moulage par compression-transfert

Nous remarquons la présence d'une singularité de la courbe de température au moment du transfert de la matière dans l'empreinte qui possède une température légèrement inférieure à 100°C.

Nous montrons sur la Figure 76 l'évolution des températures le long d'un rayon selon une épaisseur de la pièce, mesurées par les thermocouples positionnés horizontalement à l'épaisseur de $z=15\text{mm}$ (A3, B3, C3, D3).

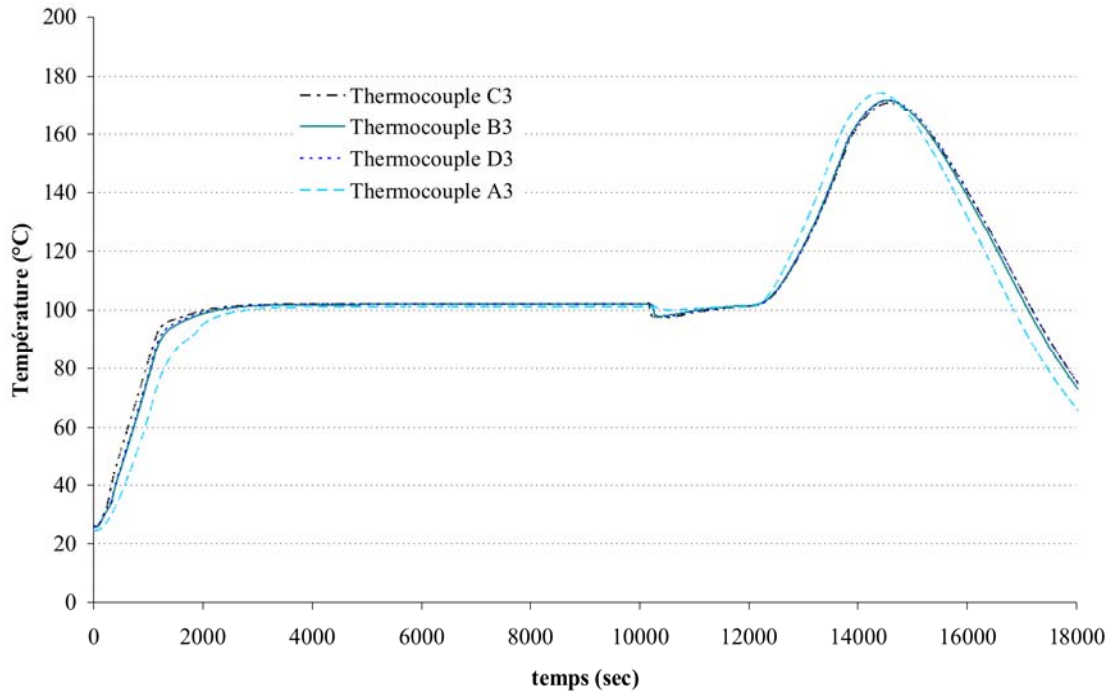


Figure 76 : Températures mesurées sur une épaisseur de la pièce lors du moulage par compression-transfert

Comme dans le cas du moulage par compression, nous pouvons remarquer l'homogénéité des mesures dans la pièce (thermocouples B3, C3 et D3) ainsi que l'effet de bord (thermocouple A3). La pression mesurée dans l'empreinte lors du moulage est présentée sur la Figure 77.

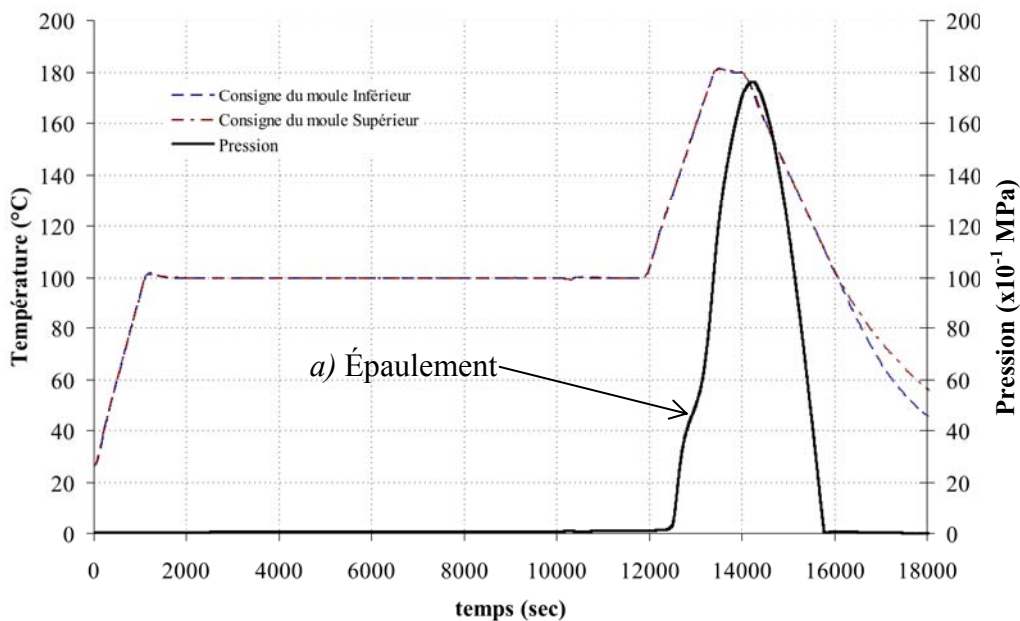


Figure 77 : Mesure de pression lors du moulage

La pression dans l’empreinte augmente lorsque la dilatation du matériau apparaît suite à l’augmentation de la température. Le point d’inflexion, épaulement (*a*) Figure 77), visible au début de la montée nous semble relié à la fuite de matière dans le plan de joint du moule. Afin de comparer les évolutions des températures et de la pression pendant et après la vulcanisation, suite au moulage par compression-transfert présenté précédemment, la pièce est laissée dans le moule où on lui fait subir deux fois le même cycle thermique. De la Figure 78 à la Figure 80 nous montrons une comparaison des évolutions des températures entre le 1^{er} et le 2^{ème} cycle thermique mesurées par les thermocouples C3, C4 et C5 positionnés respectivement au centre, au quart et à la paroi dans l’épaisseur de la pièce (axe *z*). Nous ne présentons pas les mesures effectuées par les thermocouples C1 et C2 à cause de la symétrie avec les thermocouples C4 et C5.

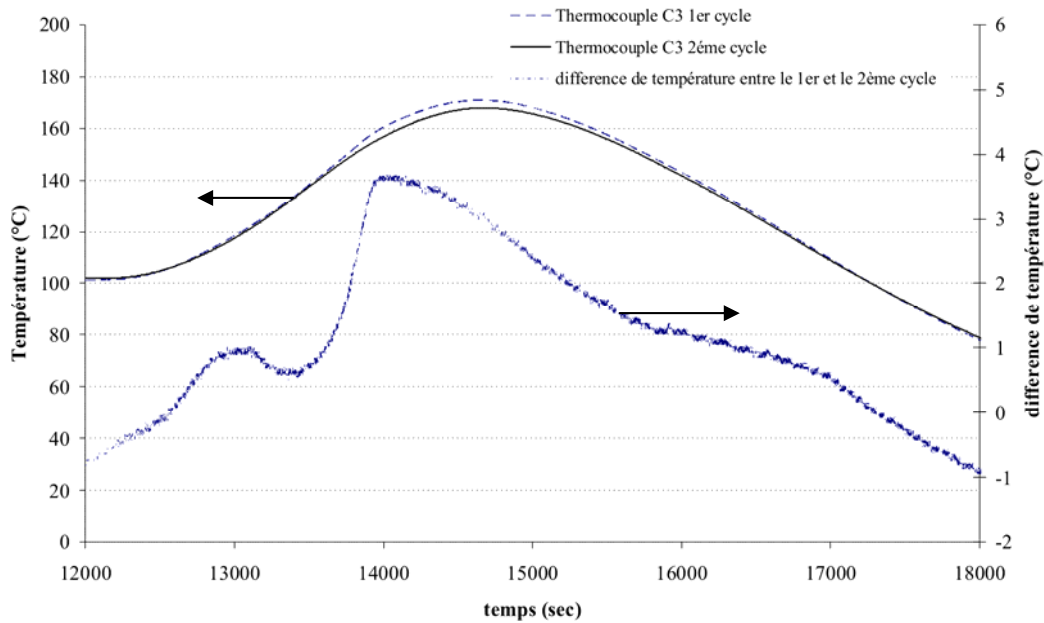


Figure 78 : Comparaison des températures mesurées par le thermocouple C3 après un 2ème cycle thermique

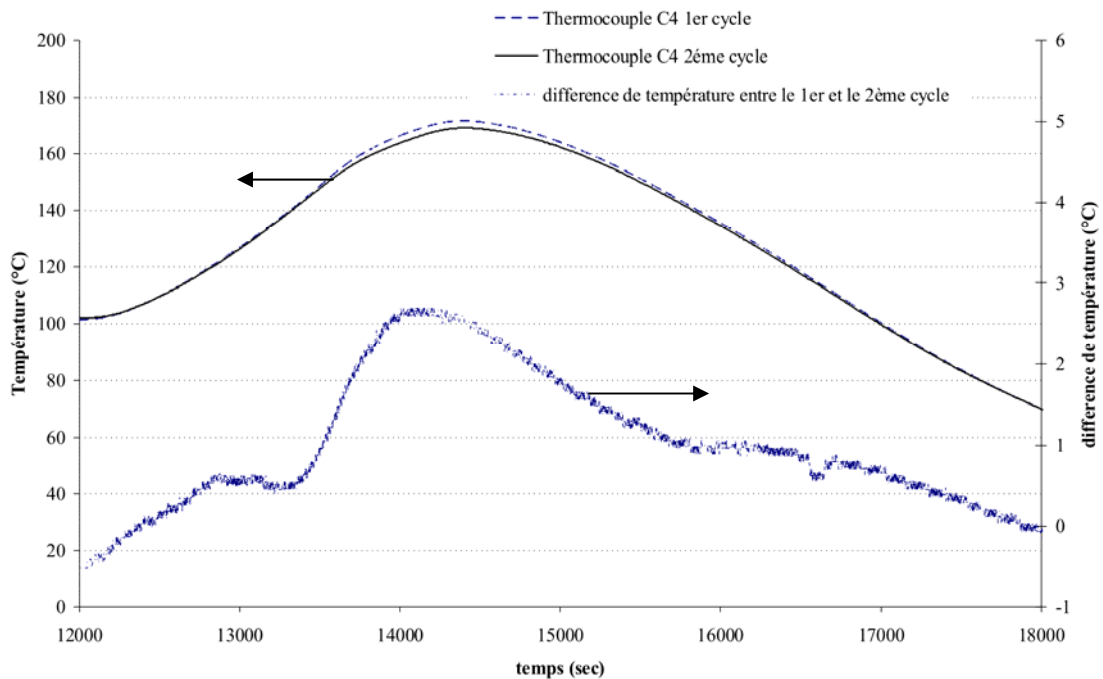


Figure 79 : Comparaison des températures mesurées par le thermocouple C4 après un 2ème cycle thermique

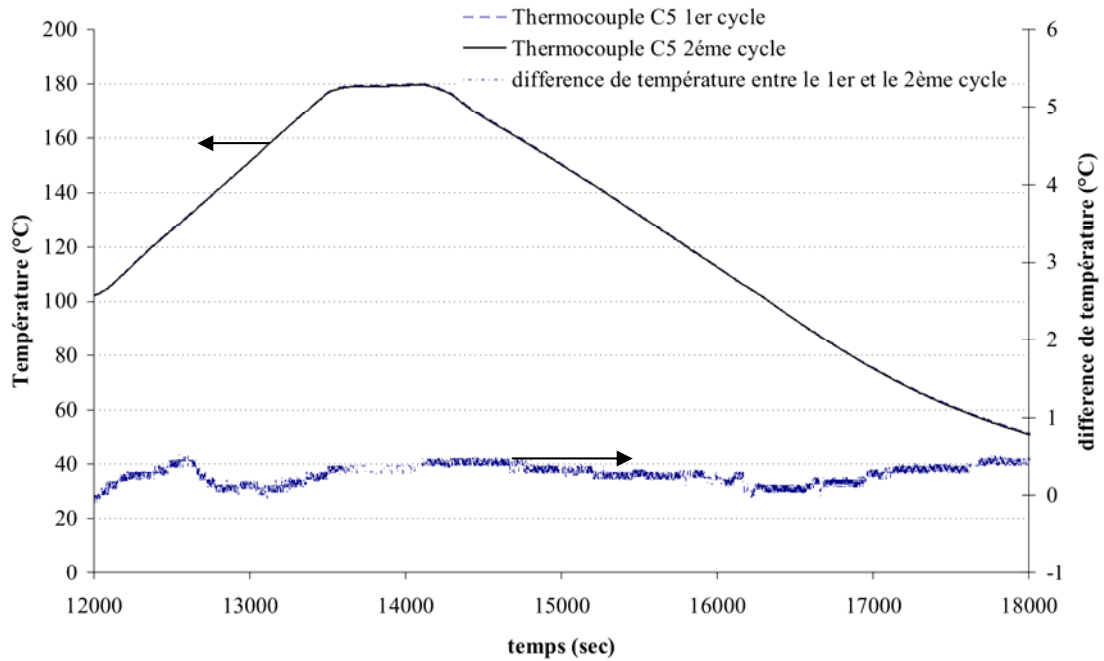


Figure 80 : Comparaison des températures mesurées par le thermocouple C5 après un 2ème cycle thermique

Les écarts de températures observés entre les deux cycles consécutifs sont de 3,5°C au maximum au centre de la pièce et diminuent à l'approche de la paroi : 2,5°C au quart et 0,5°C à la paroi (Figure 78 à la Figure 80). Ces écarts mettent en évidence l'exothermie de la réaction de vulcanisation.

Nous faisons subir à la pièce une troisième fois le même cycle thermique et nous comparons les températures mesurées avec les précédentes. Nous montrons sur la Figure 81 la comparaison de l'évolution de la température sur le thermocouple C3 entre le 2^{ème} et le 3^{ème} cycle thermique.

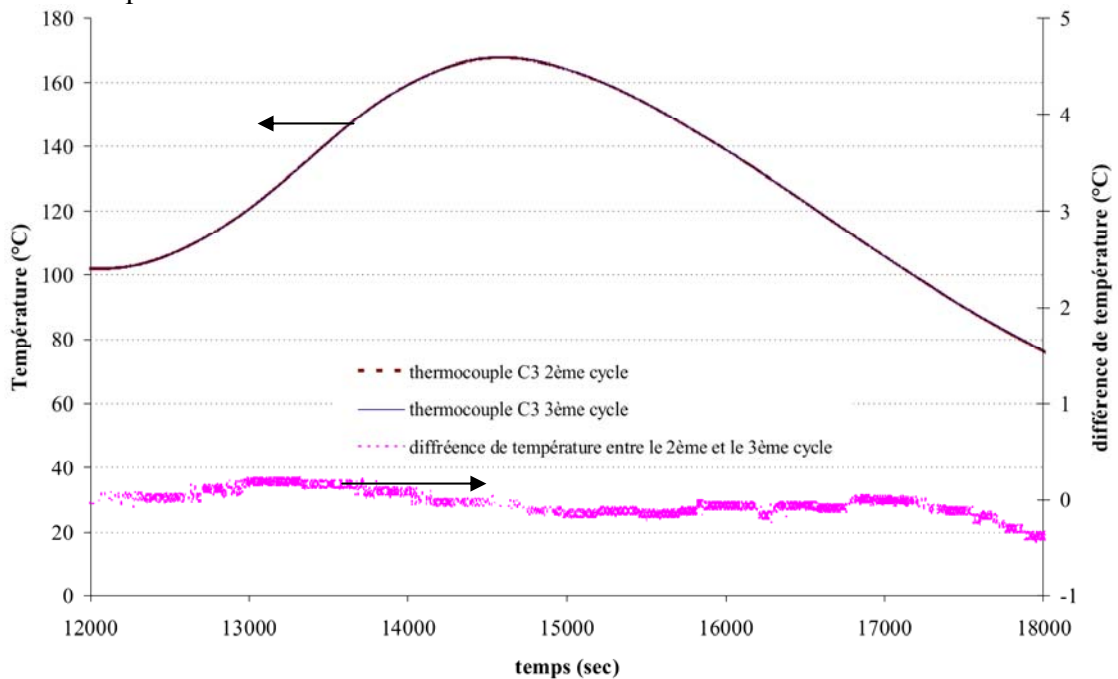


Figure 81 : Comparaison des températures au thermocouple C3 entre le 2^{ème} et le 3^{ème} cycle thermique

Nous observons qu'il n'y a plus d'écart de température entre le 2^{ème} et le 3^{ème} cycle. Il n'y a plus d'exothermie décelable par la mesure de température, la réaction de vulcanisation est donc terminée après le premier cycle.

La Figure 82 montre la comparaison de l'évolution de la pression entre les trois cycles thermiques consécutifs.

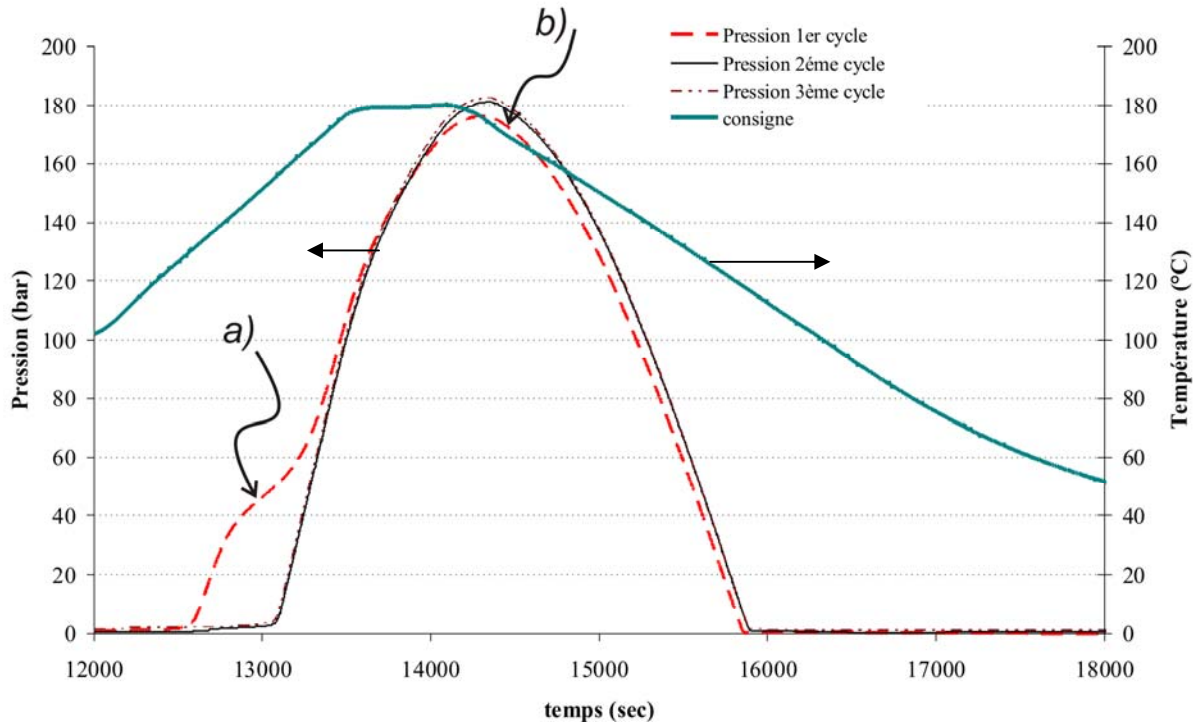


Figure 82 : Comparaison de l'évolution des pressions entre les trois cycles thermiques

La comparaison de l'évolution de la pression entre les trois cycles montre une zone d'épaule pour le 1^{er} cycle (a)-Figure 82) qui disparaît lors du 2^{ème} et 3^{ème} cycle et une différence de pression maximale entre le 1^{er} et les deux autres cycles (b)-Figure 82). L'explication de ces deux différences nous semble liée respectivement aux fuites de la matière qui ont disparu au 2^{ème} cycle thermique.

2.2. Simulation numérique

L'objectif est de valider le modèle thermique et cinétique en comparant les évolutions des températures mesurées par les thermocouples de la grille et celles calculées par la simulation. Pour valider le modèle thermique et cinétique, nous avons fait une simulation numérique de la cuisson en utilisant les mêmes conditions aux limites qui ont servis comme consigne dans les deux cas de moulage, compression et compression-transfert. La Figure 83 présente la géométrie axisymétrique du modèle avec ses dimensions. Les conditions aux limites de températures constituent les cycles de cuisson imposés comme consignes de moulage.

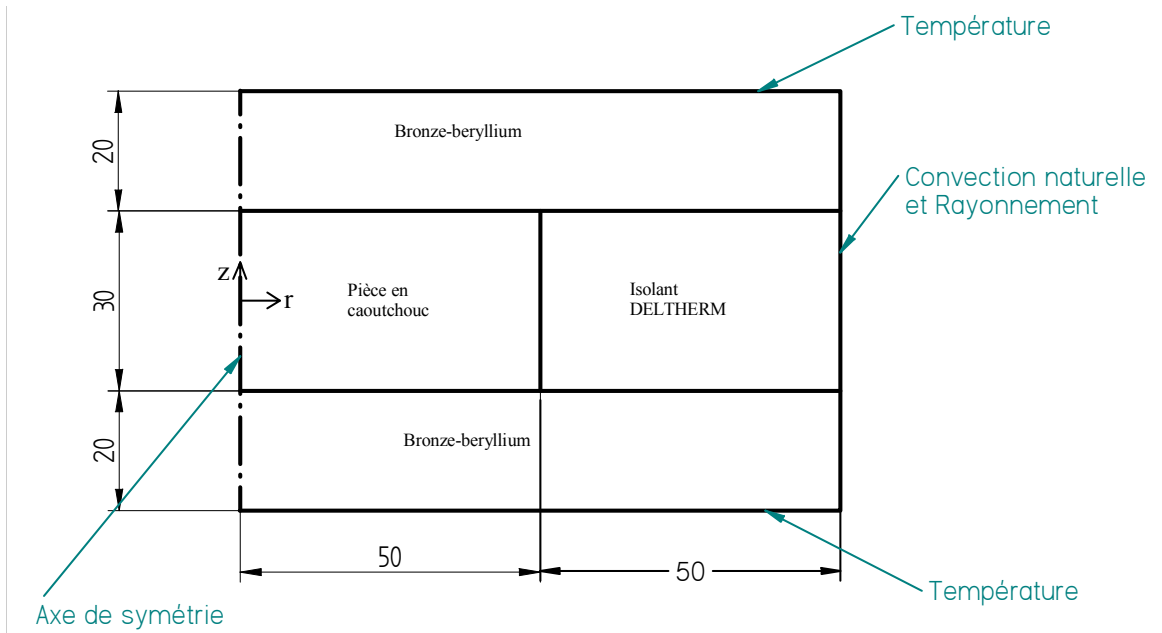


Figure 83 : Géométrie du modèle axisymétrique (dimensions en mm)

2.2.1. Modélisation thermique

Le transfert thermique au sein des différentes parties métalliques du moule, est décrit par l'équation de la chaleur en géométrie cylindrique, sans terme source (Equation 29).

$$\rho_m C_m \frac{\partial T_m(z, r, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_m \frac{\partial T_m(z, r, t)}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_m r \frac{\partial T_m(z, r, t)}{\partial r} \right) \quad \text{Equation 29}$$

Les conditions aux limites sont de plusieurs types. Nous considérons une condition de contact parfait aux interfaces métal (paroi du moule : milieu 1 Equation 30) - caoutchouc (milieu 2 Equation 30) ainsi qu'aux interfaces métal-métal au sein du moule.

$$T_1(z, r) = T_2(z, r) \quad \text{Equation 30}$$

$$\lambda_{m1} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T_1) = \lambda_{m2} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T_2)$$

Sur les parois externes du moule, nous avons une condition de convection naturelle et rayonnement avec l'ambiant (Equation 31).

$$-\lambda_m \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T) \cdot \vec{n} = h \cdot (T - T_{\text{ext}}) \quad \text{Equation 31}$$

La diffusion thermique au sein du caoutchouc nécessite de faire apparaître la source de chaleur dégagée par la vulcanisation (Equation 32).

$$\rho_{nu} C_{nu} \frac{\partial T_{nu}(z, r, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{nu} \frac{\partial T_{nu}(z, r, t)}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{nu} r \frac{\partial T_{nu}(z, r, t)}{\partial r} \right) + \rho_{nu} \Delta H_{nu}^{\infty} \frac{\partial \alpha(z, r, t)}{\partial t} \quad \text{Equation 32}$$

Les propriétés thermophysiques du NR Thermel et du moule nécessaire pour la simulation sont données dans le Tableau 9.

	λ	ρ	C_p
	$W.m^{-1}K^{-1}$	$kg.m^{-3}$	$J.kg^{-1}K^{-1}$
NR Thermel	0,202	1042	$g(T)$
Alliage Ampcoloy83®	106	8800	370
Isolant Deltherm®	0,25	1850	2400

avec: $g(T) = 1124,665 + 4,249489 \cdot T - 9237,373 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ (T en °C)

Tableau 9 : Propriétés thermiques du NR Thermel et du moule

2.2.2. Modélisation de la cinétique de vulcanisation

Le dernier terme de l'Equation 32 représente la source thermique due à la vulcanisation. En utilisant la loi d'Isayev [ISA 96] présentée dans le chapitre II-3.1, nous trouvons l'expression de ce terme cinétique en mode anisotherme (Equation 33).

$$\frac{\partial \alpha(z, r, t, T_{ru})}{\partial t} = n \cdot k^{1/n} \cdot \alpha^{n-1/n} \cdot (1 - \alpha)^{n+1/n} \quad \text{pour } \tilde{t} > 1$$

Equation 33

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_{ru}}\right)$$

Il est nécessaire de compléter ce modèle cinétique par la prise en compte de la phase d'induction. La durée cette phase (t_i) dans un processus isotherme, est décrite par l'Equation 34.

$$t_i(T_{ru}) = t_o \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_{ru}}\right)$$

Equation 34

L'évolution du temps d'induction au cours d'un processus anisotherme est décrite par une fonction caractéristique du temps d'induction (Equation 35)

$$\tilde{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T_{ru}(r, z, t))}$$

Equation 35

La caractérisation des propriétés thermo-physiques est présentée dans le chapitre II. La conductivité thermique est de $0,202 \text{ W/m.K}$, la masse volumique est de 1042 kg/m^3 , la chaleur spécifique a été mesurée avec différents appareils de calorimétrie différentielle. La dispersion des résultats est très importante, comme le montre la Figure 84.

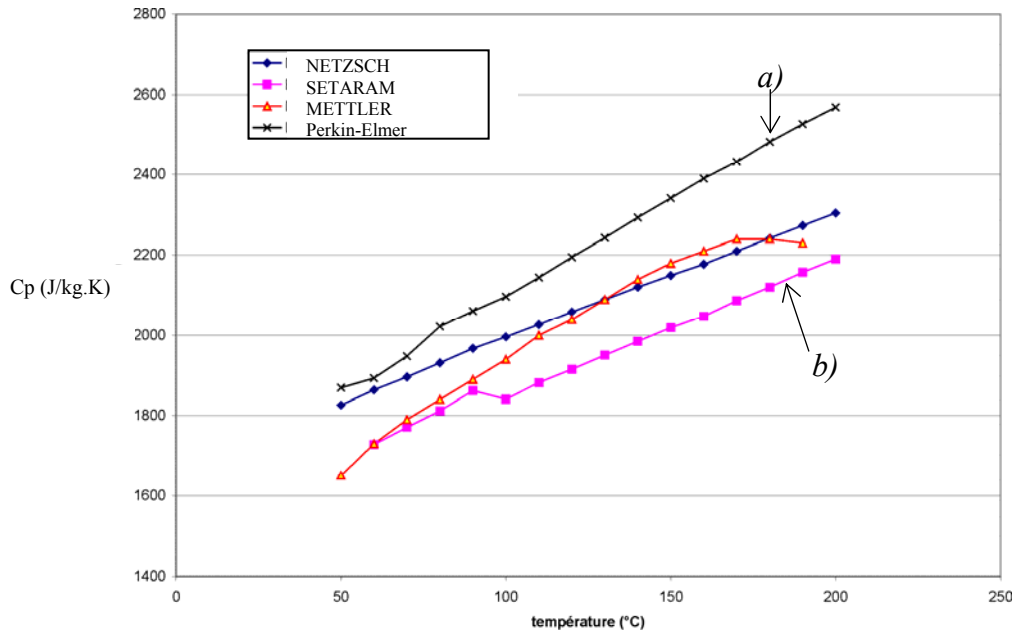


Figure 84 : Mesures du Cp utilisant différents appareils DSC

Pour quantifier l'influence de la dispersion des mesures de la chaleur spécifique, nous avons effectué deux simulations de cuisson, l'une avec la valeur de la chaleur spécifique la plus petite (*b*) Figure 84) et l'autre avec la plus élevée (*a*) Figure 84). La consigne utilisée pour ces simulations est celle appliquée au moulage en compression-transfert (cf. Figure 74). Nous montrons sur la Figure 85 une comparaison de l'évolution de la température calculée et mesurée par le thermocouple C2 de la grille instrumentée.

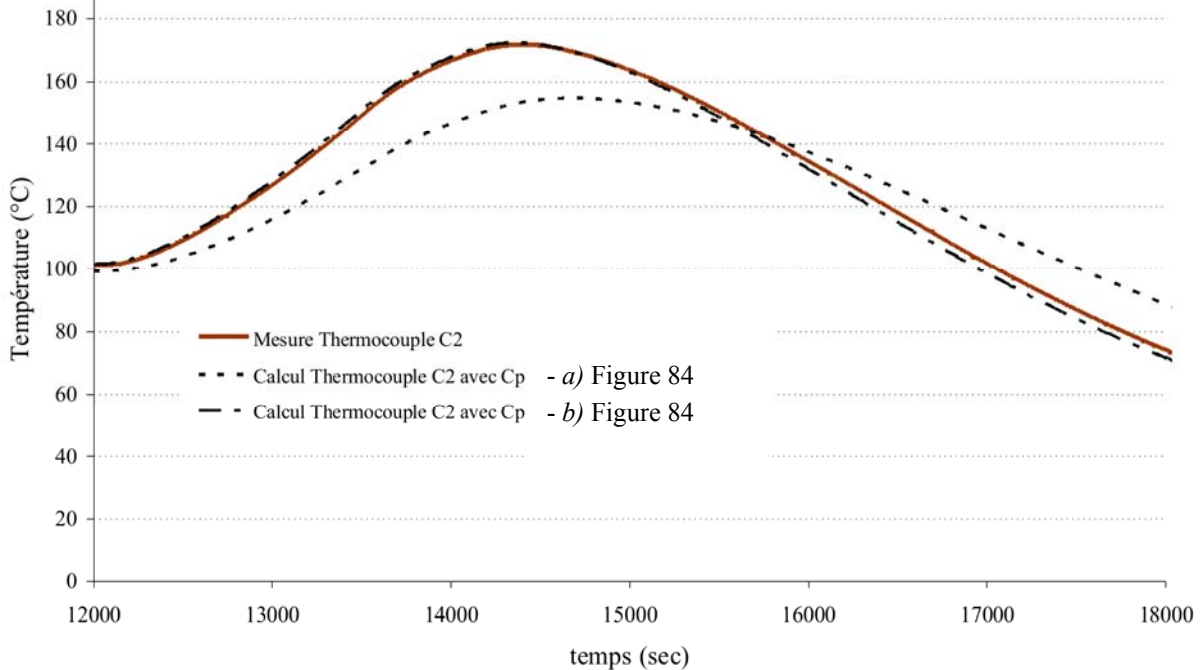


Figure 85 : Comparaison de l'évolution de température mesurée et calculée avec deux valeurs de C_p

Nous constatons que la valeur du C_p a une très forte influence sur les résultats de simulation et donc sur la validation du modèle. Cependant, nous pouvons remarquer que l'évolution de la température calculée en utilisant la valeur de chaleur spécifique caractérisée par l'appareil SETARAM disponible à l'IUT de Nantes, s'approche le plus de l'évolution mesurée expérimentalement. Ne disposant pas d'autres critères objectifs pour le choix de la chaleur spécifique, nous prendrons dans la suite de cette étude la valeur déterminée par nos soins. Même si au regard de la Figure 84, la chaleur spécifique que nous avons choisi de conserver est légèrement faible (Equation 36). Nous sommes conscients que ce choix est discutable, ainsi l'amélioration de la mesure de la chaleur spécifique sera une priorité dans les perspectives de poursuite des travaux du consortium Thermel.

$$C_p = 877,1665 + 24,12353 \times T - 0,1708354 \times T^2 + 4,002326e-4 \times T^3 \quad (J/kg \cdot ^\circ C) \quad \text{Equation 36}$$

(T en $^\circ C$)

2.2.3. Comparaison des résultats thermiques du moulage par compression

Nous avons simulé le cas de moulage par compression présenté dans les paragraphes précédents. La consigne expérimentale après la fermeture complète du moule, présentée sur la Figure 69, est utilisée comme condition aux limites du calcul numérique. La température initiale du caoutchouc est de 80°C. Le maillage du modèle et le pas de temps de calcul sont raffinés jusqu'à ce qu'on observe plus d'influence de la taille des mailles et du pas de temps sur les résultats. Nous présentons sur la Figure 86 et la Figure 87 la comparaison entre les évolutions des températures calculées et celles mesurées par les différents thermocouples

positionnés respectivement verticalement (le long de l'axe z) et horizontalement (le long de l'axe r) dans la grille.

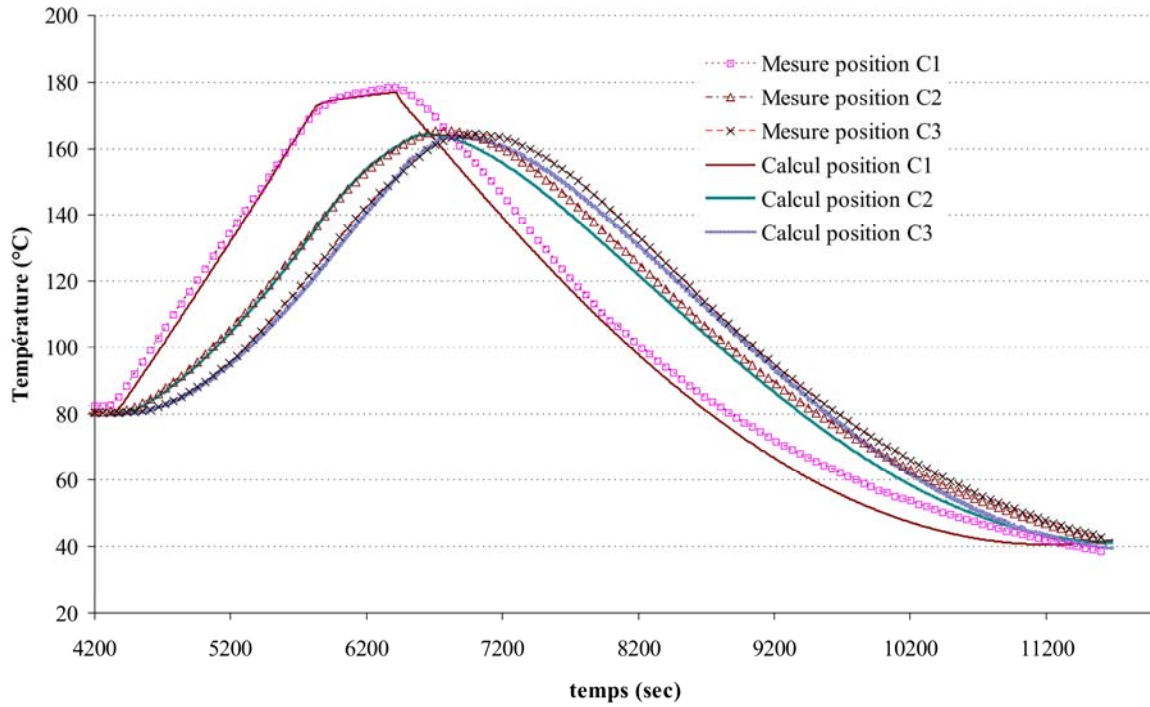


Figure 86 : Comparaison des évolutions des températures calculées et mesurées par les thermocouples verticaux de la grille

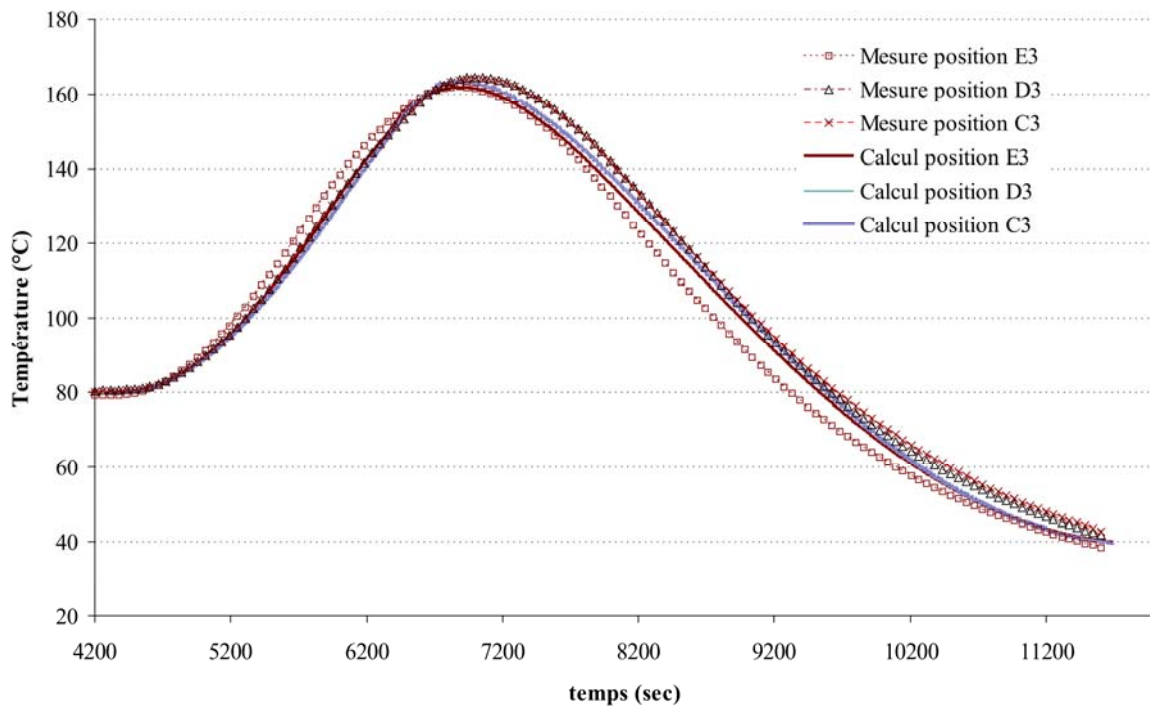


Figure 87 : Comparaison des évolutions des températures calculées et mesurées par les thermocouples horizontaux de la grille

On peut noter le bon accord obtenu entre les températures calculées et mesurées avec la grille instrumentée. Cette confrontation permet de valider la modélisation des transferts de chaleurs au sein de la pièce moulée (avec les paramètres thermo-physiques retenus).

2.2.4. Comparaison des résultats thermiques du moulage par compression-transfert

Nous avons simulé le cas du moulage par compression-transfert. La consigne expérimentale après le transfert de la matière dans l’empreinte, présentée dans la Figure 74, est utilisée comme condition aux limites du calcul numérique. La température initiale du caoutchouc est de 100°C. La comparaison entre les évolutions des températures calculées et celles mesurées par les différents thermocouples est présentée sur la Figure 88.

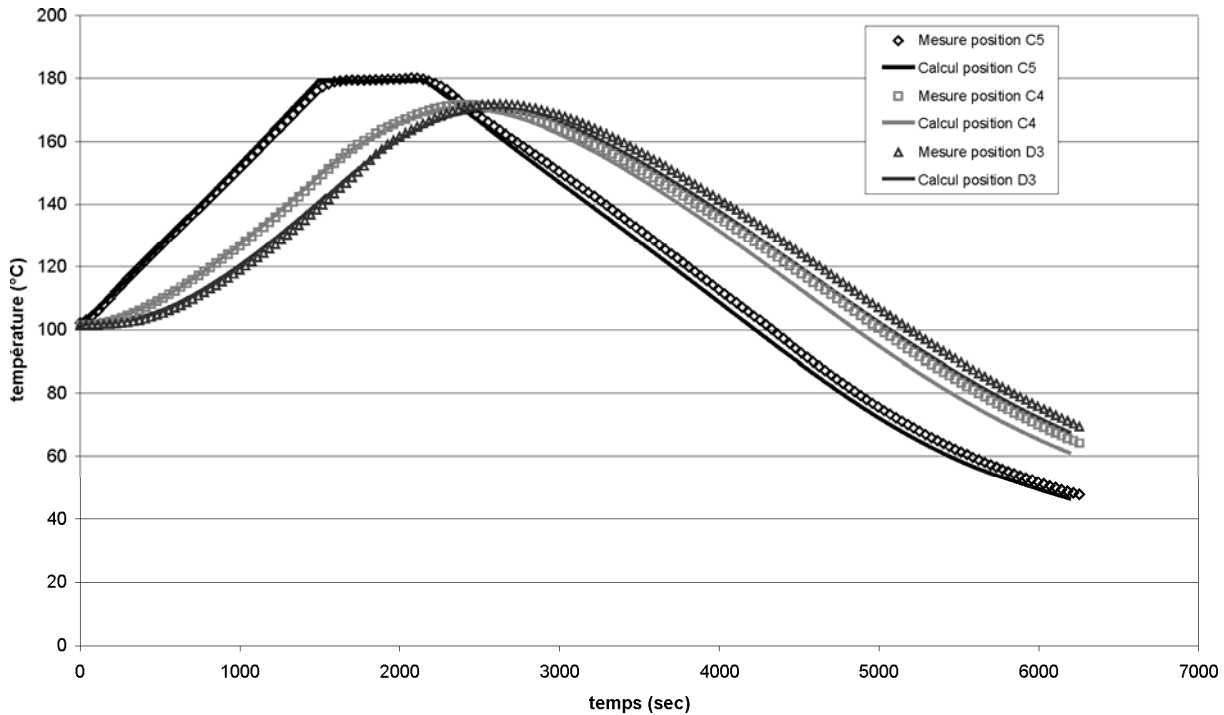


Figure 88 : Comparaison des évolutions des températures calculées et mesurées par les thermocouples de la grille utilisée pour le moulage par compression-transfert

D’après la Figure 88 on constate une bonne concordance entre les températures mesurées et calculées. Cet accord entre les mesures et le calcul confirme la qualité de la prédiction obtenue pour le moulage en compression.

3. Validation du modèle cinétique

La modélisation thermique est couplée au modèle de cinétique de vulcanisation qui permet de prédire la distribution du taux de vulcanisation. Certains cycles de moulage effectués avec le moule dont le transfert de chaleur est mono-directionnel, ont permis d’obtenir un front de vulcanisation (zone de la pièce où s’achève la phase d’induction et où débute la vulcanisation) situé à divers endroits dans l’épaisseur de la pièce. Les pièces ainsi moulées montrent un contraste de brillance entre la zone vulcanisée et la zone non-vulcanisée (Figure 90). Ce contraste a permis de repérer la localisation du front de vulcanisation. La validation de l’outil de prédiction se fait en comparant la position du front de vulcanisation avec le moulage expérimental après refroidissement de la pièce.

3.1. Comparaison du taux de vulcanisation (aspect visuel)

Nous montrons dans ce paragraphe deux cuissons différentes dans lesquelles nous obtenons deux positions différentes du front de vulcanisation. Lors d’un premier moulage par compression, en partant d’une température initiale de 20°C nous appliquons deux consignes

de températures différentes pour les parties inférieure et supérieure du moule. Ces consignes sont présentées sur la Figure 89.

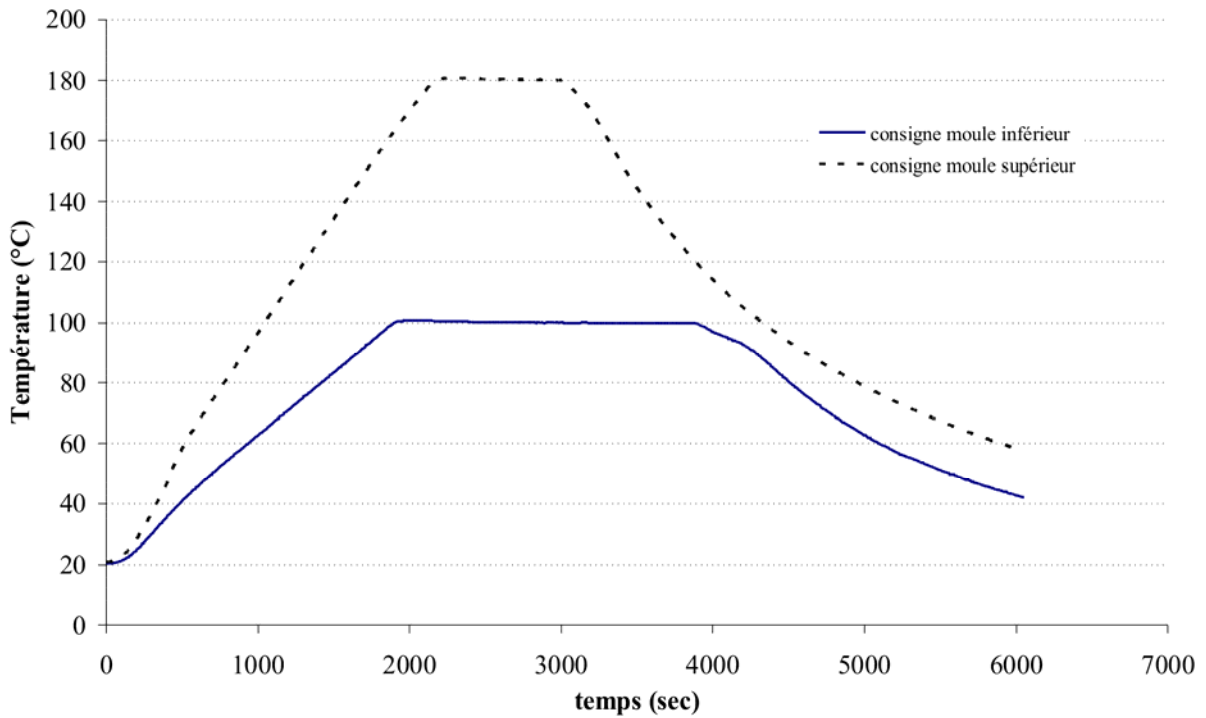


Figure 89 : Consignes du 1^{er} moulage

La Figure 90-a montre la position du front de vulcanisation sur une photographie de la pièce moulée et tranchée. Les résultats des simulations, effectuées avec les mêmes conditions aux limites que les consignes décrites sur la Figure 89 sont reportés sur la Figure 90-b.

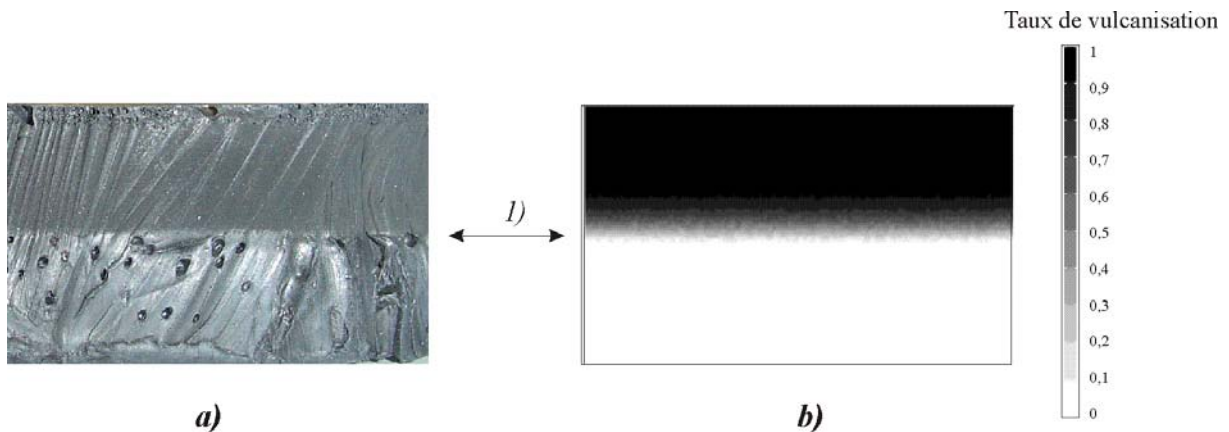


Figure 90 : Comparaison de la position du front de vulcanisation – 1^{er} moulage

Nous pouvons constater que le modèle restitue avec précision la position (et la forme) du front observé sur les pièces moulées. Nous montrons sur la Figure 91 la courbe de distribution du taux de vulcanisation calculée dans l'épaisseur de la pièce.

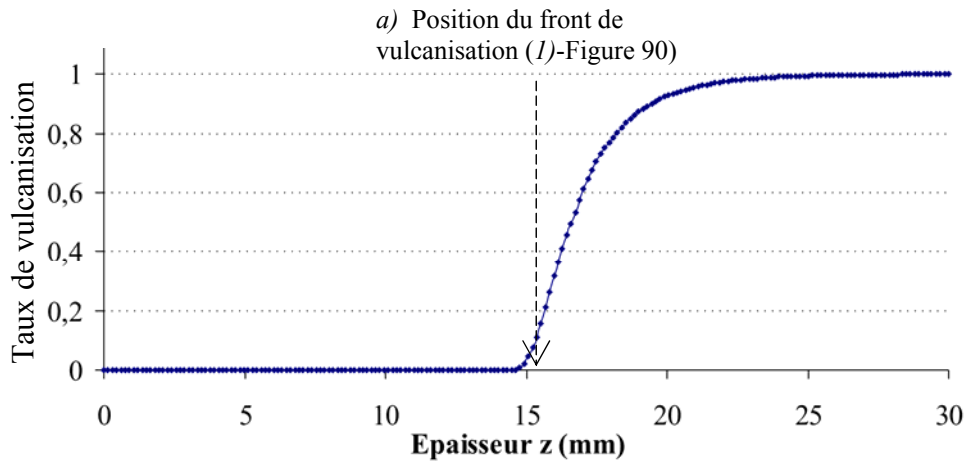


Figure 91 : Distribution calculée du taux de vulcanisation dans l'épaisseur de la pièce – 1^{er} moulage

Nous remarquons que la moitié inférieure de la pièce moulée est dans la phase d'induction tandis que la moitié supérieure a atteint une vulcanisation partielle ou complète. Nous observons la position du front de vulcanisation se situant à la frontière entre la partie vulcanisée de la pièce et celle non-vulcanisée (a)- Figure 91).

Nous présentons ci-dessous, un 2^{ème} exemple de comparaison de la position du front de vulcanisation entre l'expérience et le calcul numérique, afin de confirmer la validation du modèle cinétique. Les consignes utilisées pour les parties inférieure et supérieure du moule sont présentées dans la Figure 92.

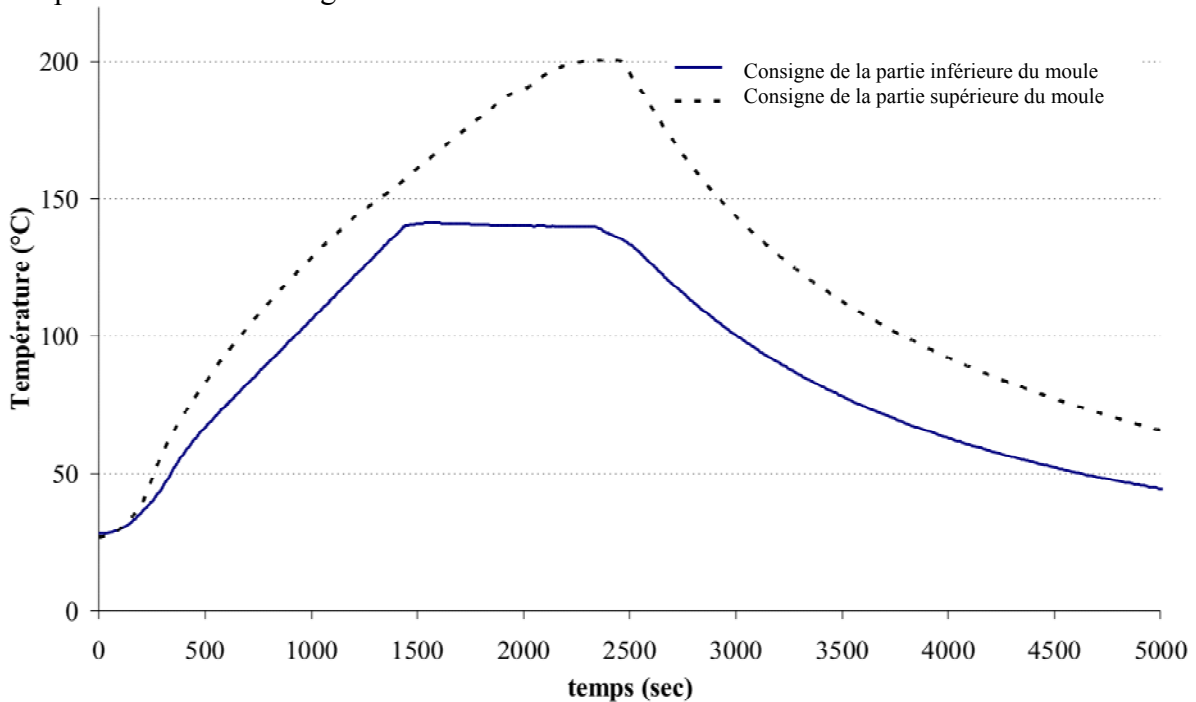
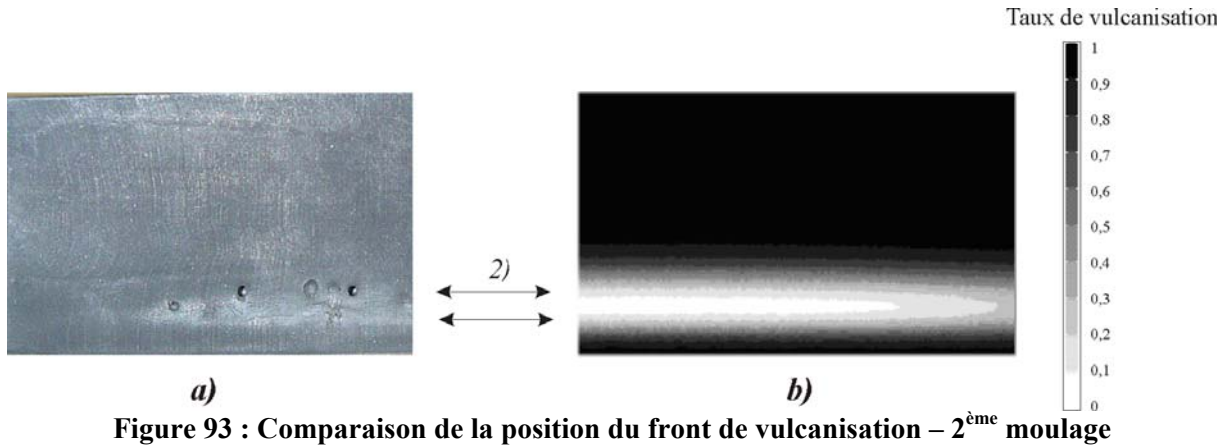
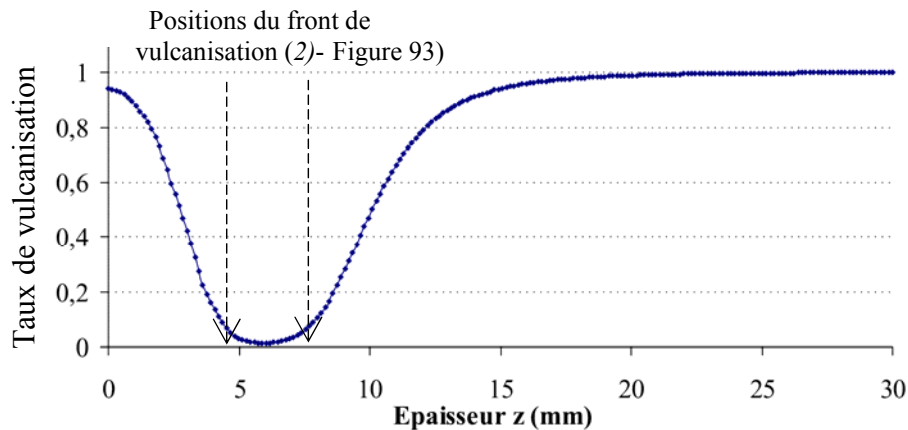


Figure 92 : Consignes du 2^{ème} moulage

La Figure 93-a montre la position du front de vulcanisation de la pièce moulée et tranchée. Les résultats des simulations, effectuées avec les mêmes conditions aux limites que les consignes décrites dans la Figure 92, sont reportés sur la Figure 93-b.



Nous montrons sur la Figure 94 la distribution calculée du taux de vulcanisation dans l'épaisseur de la pièce.



Comme dans le cas du 1^{er} moulage, nous pouvons constater le bon accord entre la localisation du front de vulcanisation obtenu par l'expérience et la modélisation. Ce résultat confirme l'aptitude du modèle à prédire le champ de température au sein de la pièce ainsi que le front de vulcanisation qui résulte de l'historique thermique.

D'après la Figure 91 et la Figure 94, il apparaît que le front de vulcanisation est localisé sur la zone où le taux de vulcanisation est voisin de zéro indiquant la fin de la phase d'induction.

Après la validation du modèle cinétique par localisation visuelle du front de vulcanisation, des mesures expérimentales (thermiques, mécaniques et chimiques) peuvent aussi donner une idée des taux de vulcanisation qui peuvent à leur tour être comparés avec les taux calculés.

3.2. Mesure expérimentale du taux de vulcanisation

Nous présentons dans cette partie la mesure du taux de vulcanisation par différentes méthodes expérimentales. Nous avons décrit dans le chapitre II-2.1 des méthodes de caractérisation de la vulcanisation. Nous avons choisi deux méthodes qui possèdent les avantages de disponibilité des appareils de mesure et de simplicité d'exploitation : la méthode thermique utilisant l'appareil DSC [BRA 80] et la méthode chimique utilisant la technique de gonflement des échantillons dans un solvant [SHE 66].

Nous avons choisi d'effectuer des mesures expérimentales du taux de vulcanisation sur une pièce moulée possédant des taux de vulcanisation qui couvrent différents niveaux. Ainsi, nous avons effectué un moulage en compression utilisant différentes consignes dans les parties supérieure et inférieure du moule dans le but d'obtenir un gradient de vulcanisation constant au sein de la pièce. Ces consignes sont présentées sur la Figure 95.

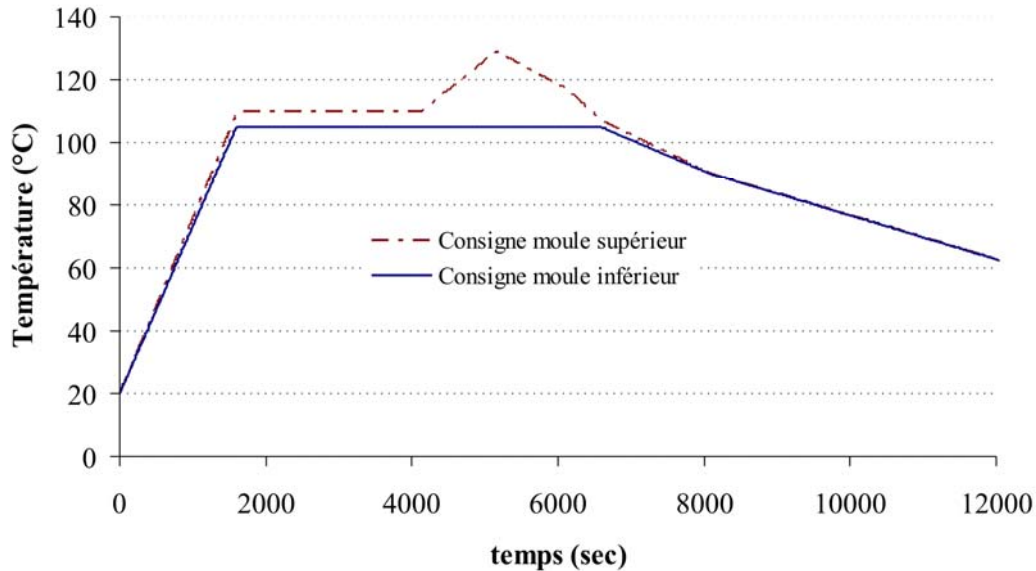


Figure 95 : Consignes utilisées dans les parties inférieure et supérieure du moule

En imposant les températures de consignes du moule montrées sur la Figure 95, on calcule la distribution du taux de vulcanisation, présentée sur la Figure 96.

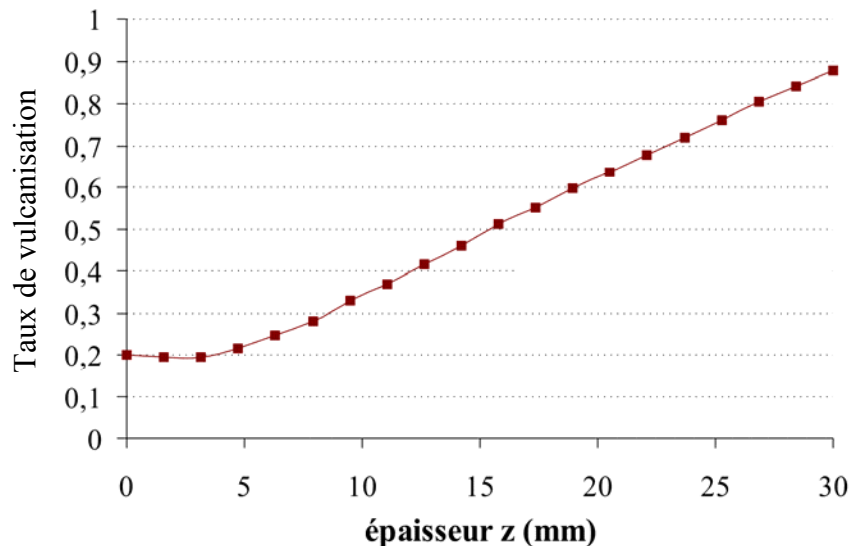


Figure 96 : Taux de vulcanisation calculé

Nous remarquons que la distribution du taux de vulcanisation présente un gradient régulier sur une grande partie de l'épaisseur de la pièce, couvrant les valeurs entre $\alpha=0,2$ et $\alpha=0,9$. La pièce, ainsi moulée, est tranchée dans son épaisseur à différents niveaux (Figure 97). Les tranches sont les plus fines possible afin d'obtenir un taux de vulcanisation homogène par tranche.

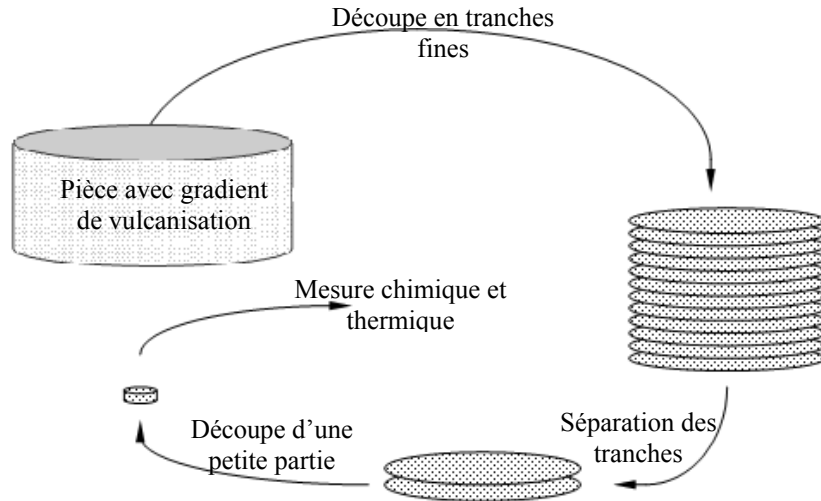


Figure 97 : Schéma descriptif du mode opératoire

Des éprouvettes sont prélevées dans chacune des tranches. Elles ont servi pour la caractérisation thermique du taux de vulcanisation et pour la mesure chimique.

3.2.1. Mesures thermiques par l'appareil DSC

Une campagne de mesure est effectuée utilisant l'appareil DSC Perkin-Elmer⁸. Nous présentons dans l'Annexe 9 les conditions des mesures ainsi que les différents thermogrammes obtenus.

Nous présentons sur la Figure 98 une comparaison dans l'épaisseur de la pièce des valeurs du taux de vulcanisation calculées et mesurées avec l'appareil DSC. L'incertitude de mesure du taux de vulcanisation par DSC est $\Delta\alpha = \pm 0,06.\alpha$ (étalonnage de l'appareil avec un échantillon de référence) et de l'épaisseur est $\Delta z = \pm 1mm$.

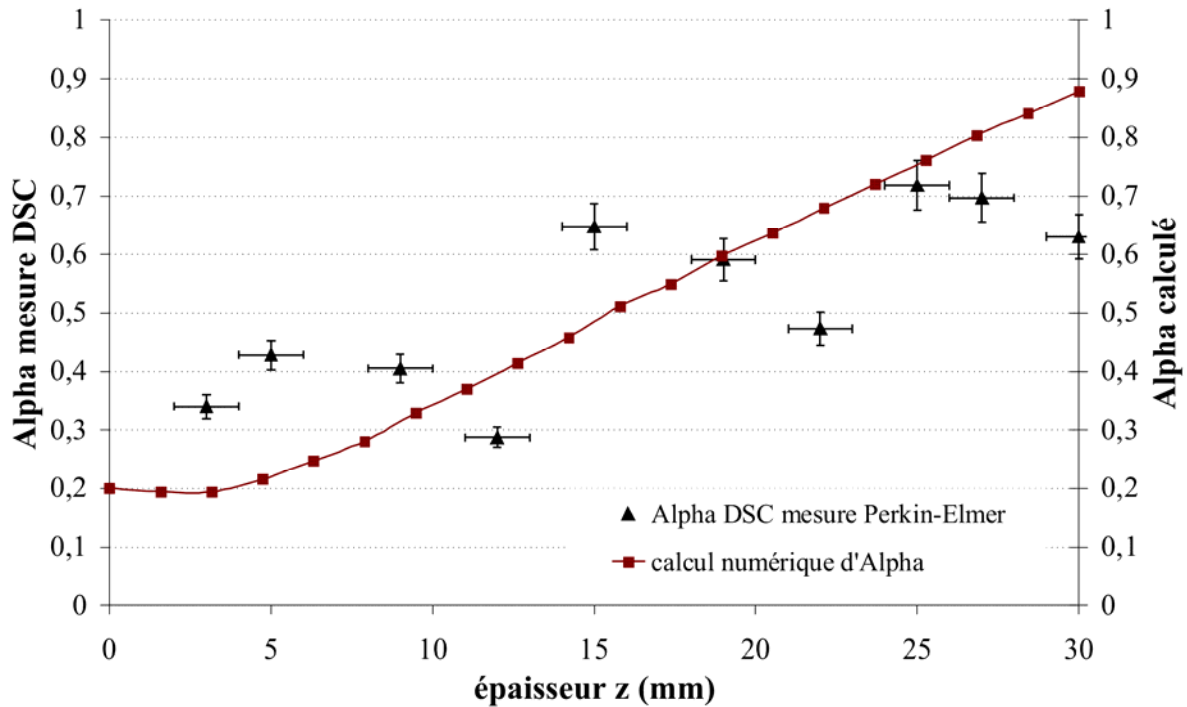


Figure 98 : Comparaison des calculs et des mesures du taux de vulcanisation par méthode thermique

⁸ Les mesures sont réalisées au CETIM Nantes.

Les mesures effectuées par l'appareil DSC donnent des résultats éloignés des valeurs calculées. Cependant, les mesures montrent l'existence d'un gradient de vulcanisation dans l'épaisseur. Ces résultats fluctuent de façon importante autour des valeurs calculées ($\pm 0,2$). Cette comparaison ne nous permet pas de valider les valeurs du taux de vulcanisation calculées de nos échantillons. La grande incertitude des résultats expérimentaux est due à la faible enthalpie de réaction de vulcanisation du mélange ainsi qu'au vieillissement probable du mélange dû au temps qui s'est écoulé (plusieurs mois) entre le moulage et les mesures.

3.2.2. Mesures chimiques : Gonflement

Les mesures de gonflement constituent une méthode permettant d'accéder au degré de réticulation d'un réseau vulcanisé. L'échantillon vulcanisé est plongé dans un solvant adapté à l'élastomère. En effet, les élastomères crus sont solubles dans certains solvants. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de vulcanisation, les pontages créés rendent le vulcanisat insoluble (chapitre II-2). Il résulte un gonflement relié aux propriétés physiques du matériau comme la masse entre les ponts covalents ou le module élastique à l'équilibre.

Nos mesures sont réalisées suivant le protocole de la norme Iso 1817. Cette norme est relative aux essais de résistance des produits en caoutchouc dans les solvants.

La masse des échantillons est de *60 mg*. Les échantillons vulcanisés sont testés au moins seize heures après le moulage. La moyenne des mesures sur trois échantillons est calculée. Le volume du liquide d'immersion est d'au moins quinze fois le volume de l'échantillon. Les échantillons sont séchés une fois stabilisés en masse. Le détail du mode opératoire que nous avons utilisé dans les mesures est le suivant :

- découpe de la pièce cylindrique en plaques de *2 mm* d'épaisseur dans le sens du diamètre
- découpe de trois échantillons alignés de *60mg* chacun sur chaque plaque ainsi obtenue
- pesée de toutes les éprouvettes, à 1mg de précision
- immersion des échantillons dans le solvant à température ambiante en évitant toute pénétration d'air
- réalisation des mesures de masse chaque *24 heures* en prenant soin d'éliminer l'excédant de solvant sur la surface
- répétition les mesures jusqu'à la stabilisation de la masse
- séchage des éprouvettes sous une hotte jusqu'à la stabilisation de la masse (c'est-à-dire jusqu'à ce que la différence entre deux pesées successives effectuées à 30mn d'intervalle ne dépasse pas 1mg).

Les échantillons ont des formes et des épaisseurs uniformes. Le solvant utilisé pour nos essais de gonflement est le cyclohexane dont l'indice d'interaction avec l'élastomère μ est de *0,399* [SHE 66].

Le pourcentage de gonflement ainsi que le pourcentage de la fraction soluble sont donnés respectivement par l'Equation 37 et l'Equation 38 où P_{orig} , P_G et P_{SEC} sont respectivement les poids des échantillons initial, gonflés et après séchage :

$$G\% = \frac{P_G - P_{SEC}}{P_{SEC}} \times 100 \quad \text{Equation 37}$$

$$Fract\% = \frac{P_{orig} - P_{SEC}}{P_{SEC}} \times 100 \quad \text{Equation 38}$$

Nous présentons sur la Figure 99 une comparaison entre une campagne de mesure du pourcentage de gonflement des différents échantillons dans l'épaisseur de la pièce et la distribution calculée du taux de vulcanisation.

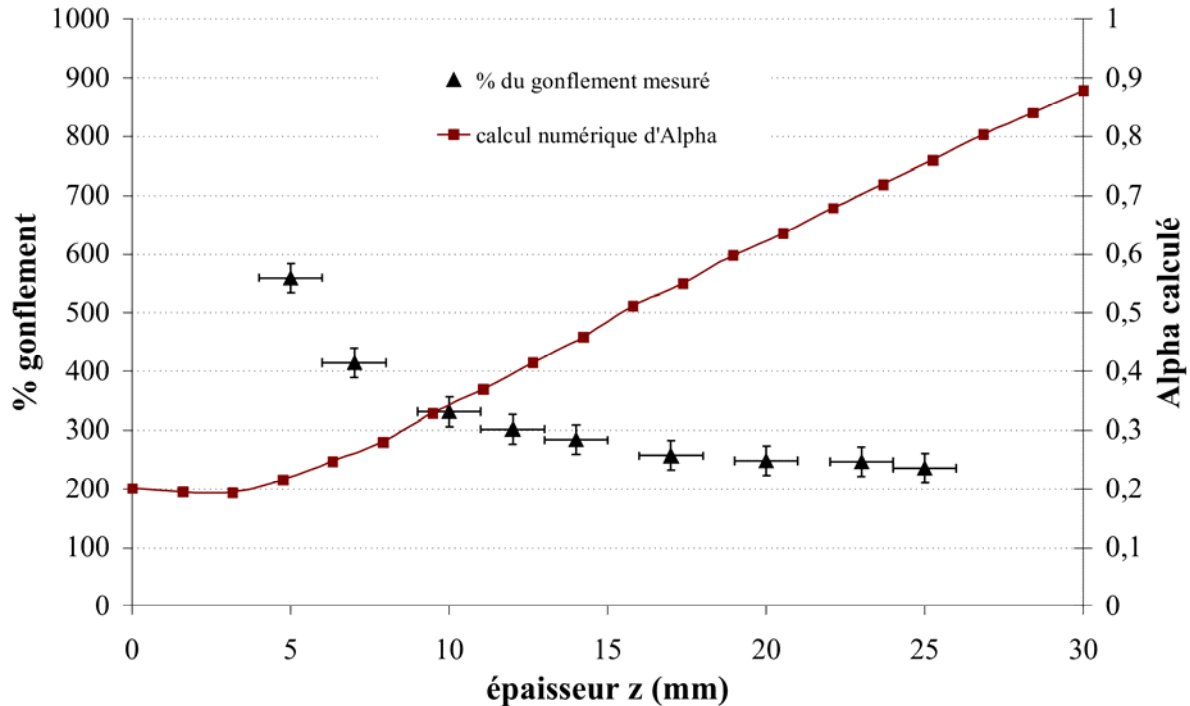


Figure 99 : Comparaison entre le pourcentage de gonflement mesuré et le taux de vulcanisation calculé dans l'épaisseur de la pièce

Les mesures montrent que le pourcentage de gonflement diminue en fonction de z , ce qui confirme la présence d'un gradient du taux de vulcanisation.

Afin de nous permettre de relier le taux de gonflement au taux de vulcanisation α mesuré par le rhéomètre, nous avons fait une campagne de vulcanisation d'échantillons sur le rhéomètre MDR afin d'obtenir des échantillons à différents niveaux de taux de vulcanisation stabilisés. Ces échantillons sont ensuite caractérisés par gonflement dans un solvant. Par la suite nous établissons une relation entre α et le pourcentage de gonflement. Cette relation peut servir à la détermination du taux de vulcanisation issu des mesures du pourcentage de gonflement obtenues dans l'épaisseur des pièces moulées.

Différents niveaux de vulcanisation des échantillons de rhéomètre MDR sont obtenus en faisant varier leur durée de séjour à température constante de 150°C dans la chambre du MDR avant de la refroidir jusqu'à la température ambiante (cf. Figure 100).

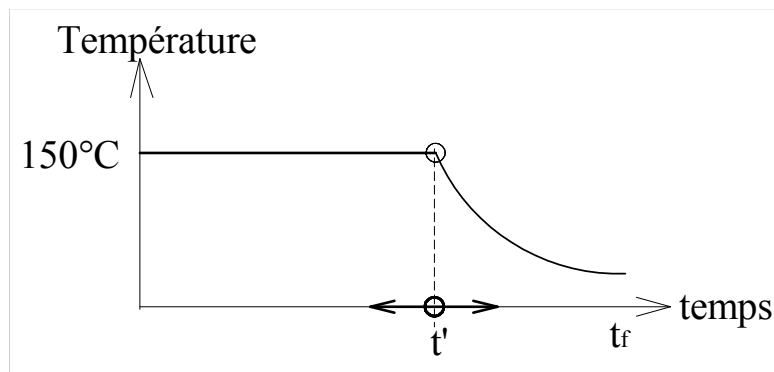


Figure 100 : Consignes du rhéomètre MDR

Nous montrons sur la Figure 101 les évolutions des couples mesurés pour différentes durées de chauffage dans la chambre du rhéomètre.

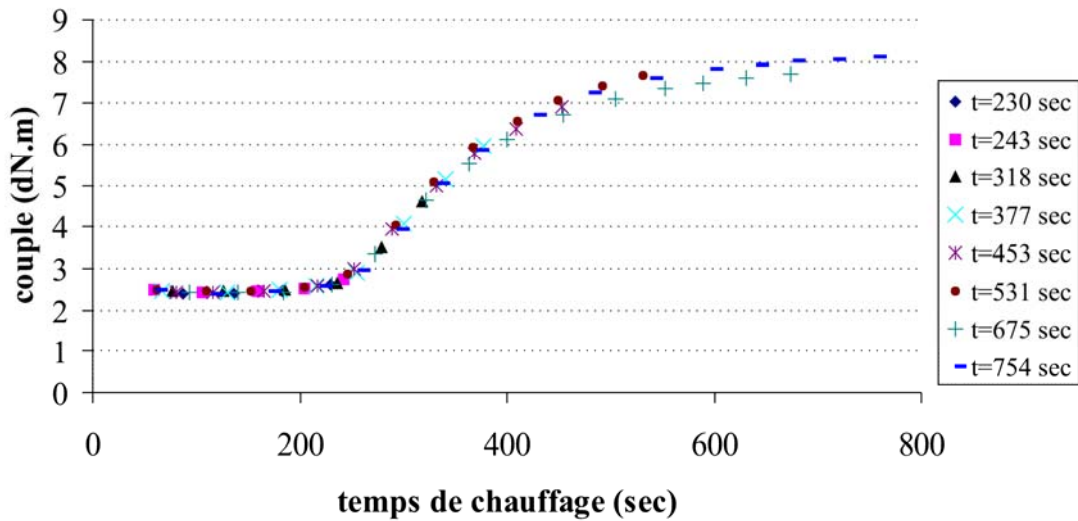


Figure 101 : Evolutions des couples pour différents temps de chauffage

Différents niveaux de vulcanisation sont atteints à la fin des différents temps de chauffage. Cependant, l'avancement de la vulcanisation se poursuit durant le refroidissement de la chambre. Cette vulcanisation résiduelle n'est pas mesurable par le rhéomètre et nous proposons de la calculer en simulant l'évolution du taux de vulcanisation durant la phase de refroidissement.

Nous montrons sur la Figure 102 la géométrie modélisée du quart de l'échantillon du rhéomètre MDR ainsi que le maillage utilisé dans les simulations.

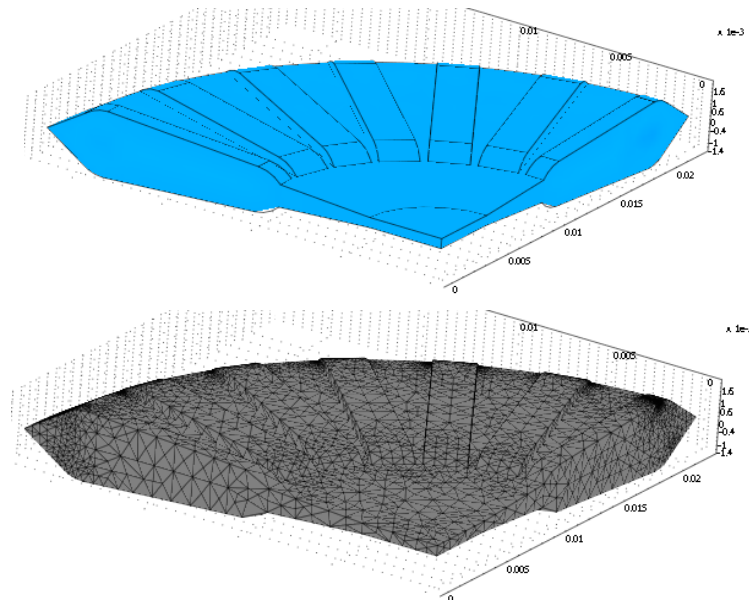


Figure 102 : géométrie et maillage du quart de l'échantillon du rhéomètre MDR

Le calcul du taux de vulcanisation résiduel permet de corriger le taux de vulcanisation mesuré par le rhéomètre. La Figure 103 montre les niveaux du taux de vulcanisation des différents échantillons mesurés par le MDR ainsi que la correction de ces niveaux.

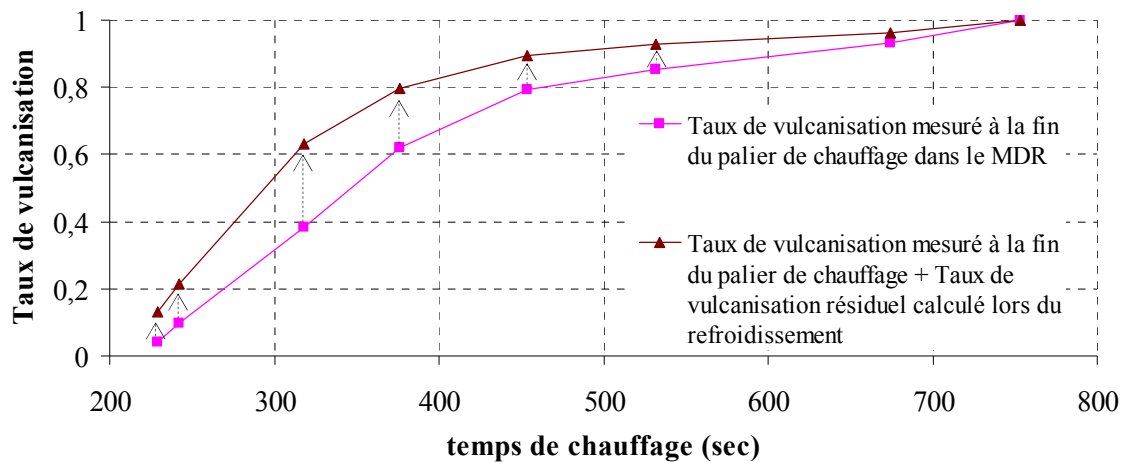


Figure 103 : Taux de vulcanisation mesurés par le MDR et corrigés par la simulation

D'après la Figure 103, nous pouvons remarquer que la correction du taux de vulcanisation diminue lorsque l'on s'approche de la vulcanisation complète de la matière moulée pour des temps de séjour croissants dans le rhéomètre.

Le taux de vulcanisation ainsi mesuré et corrigé pour plusieurs échantillons, est corrélé aux mesures du pourcentage de gonflement (Figure 104).

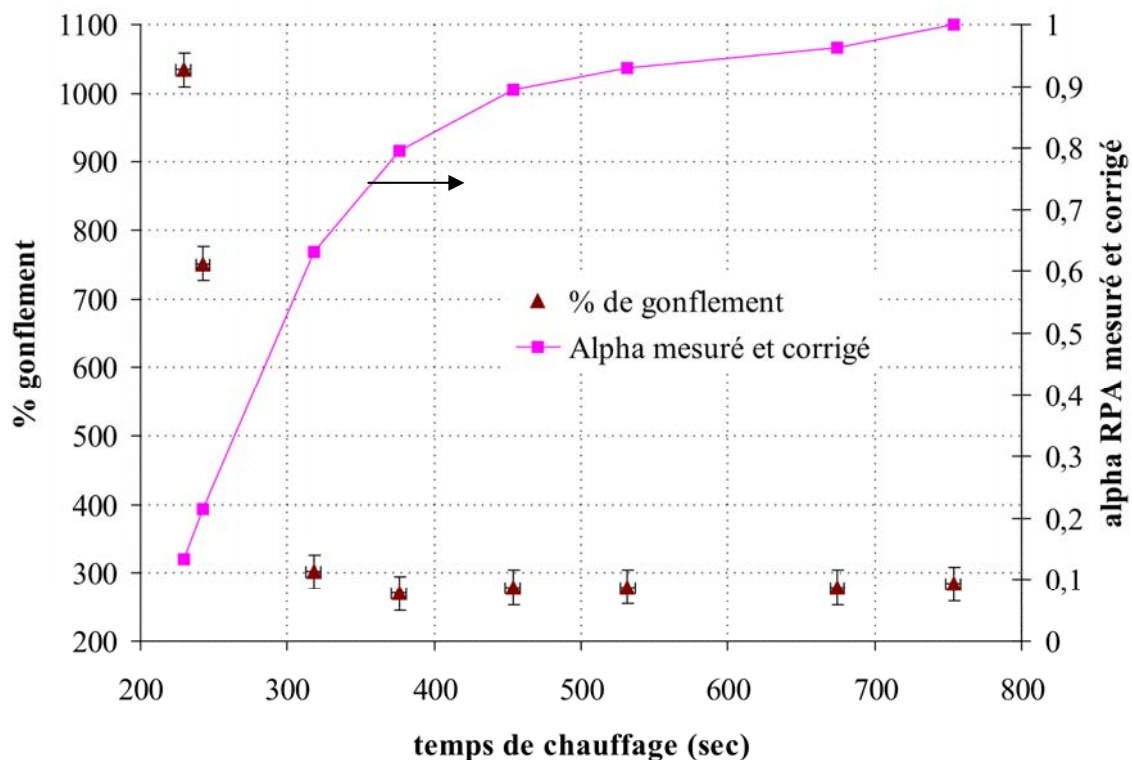


Figure 104 : % de gonflement des échantillons de différents niveaux de vulcanisation

En traçant sur la Figure 105 le pourcentage de gonflement en fonction du taux de vulcanisation, nous avons trouvé une courbe de tendance permettant d'établir une relation de forme polynomiale.

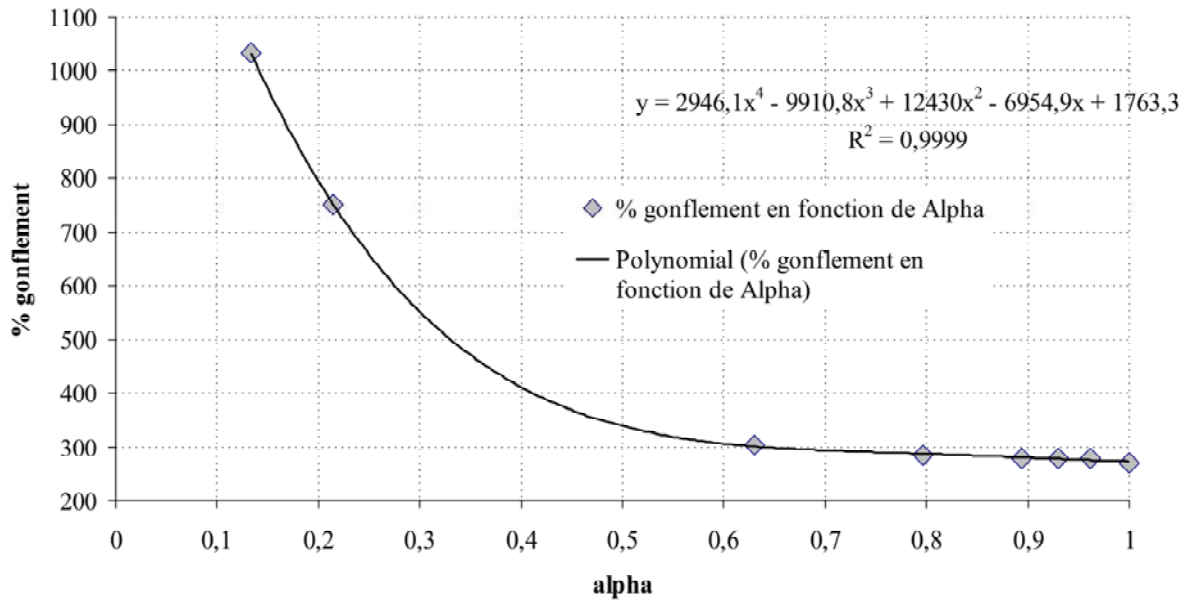


Figure 105 : Fonction polynomiale du pourcentage de gonflement et taux de vulcanisation

Cette fonction peut nous permettre de calculer le taux de gonflement issu du gradient de taux de vulcanisation calculé par la simulation dans l'épaisseur notre plot cylindrique, et comparer ainsi les mesures du pourcentage de gonflement aux calculs. Ceci est montré dans la Figure 106.

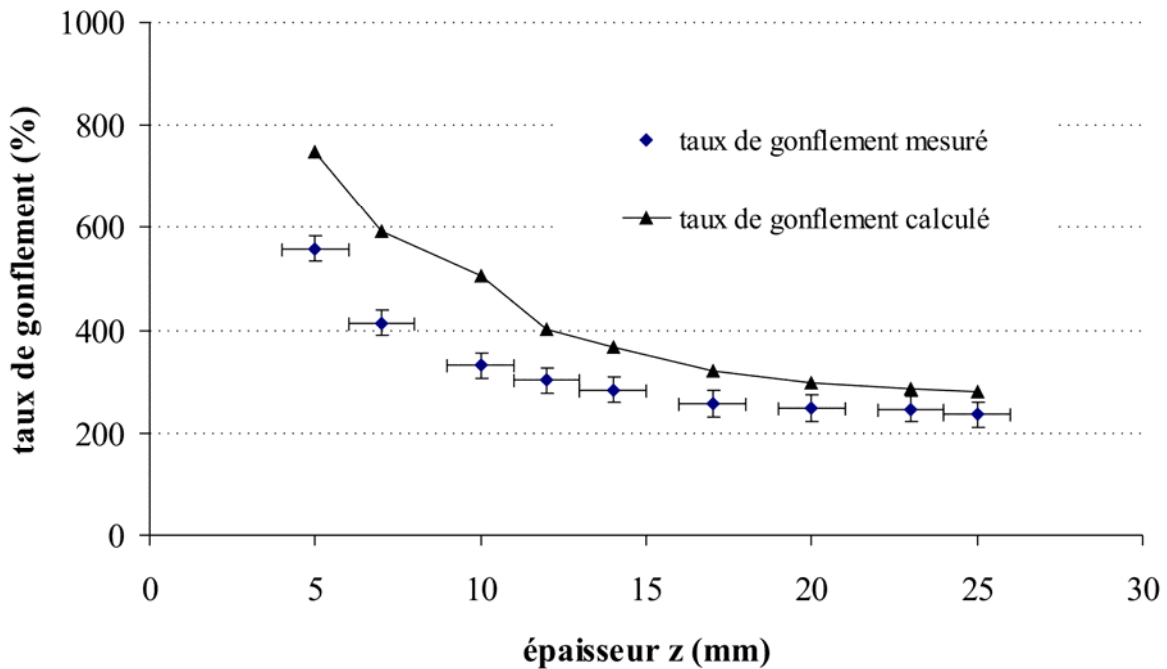


Figure 106 : Comparaison du pourcentage de gonflement calculé et mesuré

Nous pouvons remarquer que l'évolution du taux de gonflement calculé est similaire à l'évolution du taux de gonflement mesuré. Cependant l'écart entre les deux résultats est particulièrement important pour les taux de gonflement élevés (200%) et diminue avec la diminution de celui-ci (25%). Ce résultat valide nos prédictions numériques du taux de vulcanisation avec une incertitude de $\Delta\alpha=0,1$.

3.2.3. Conclusion

Après la validation de la prédiction du taux de vulcanisation par la comparaison de la position du front de vulcanisation, nous avons effectué des mesures du taux de vulcanisation par deux méthodes : thermique et chimique. La faible exothermie de notre matériau a été un obstacle qui a diminué la précision de nos mesures thermiques utilisant l'appareil DSC. Cependant les résultats obtenus par la méthode chimique utilisant le pourcentage de gonflement peuvent valider nos prédictions avec une incertitude de $\Delta\alpha=0,1$.

4. Conclusion

Nous avons vérifié la pertinence de l'outil de prédiction de la thermique et du champ de vulcanisation durant le moulage. La modélisation et la simulation de la thermique ainsi que la cinétique de la vulcanisation du caoutchouc sont validées par des mesures expérimentales. La thermique de la mise en œuvre est validée par la comparaison des évolutions des températures calculées et mesurées et ce au sein de la pièce durant le cycle de moulage complet. La cinétique de vulcanisation est validée par la comparaison de la position du front de vulcanisation entre des cartographies issues des calculs et des pièces tranchées et moulées avec les mêmes consignes utilisées comme conditions aux limites des calculs. La méthode chimique de mesure du taux de gonflement de la matière nous a aussi permis de valider nos prédictions de la cinétique, par ailleurs, les mesures thermiques ont été peu fiables à cause de la faible exothermie du mélange et au vieillissement probable du mélange dû au temps écoulé entre le moulage et les mesures. Ces résultats nous permettent de travailler sur l'optimisation du champ de vulcanisation dans le cas de pièces épaisses. Ceci va faire l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE V

OPTIMISATION DU CYCLE DE CUISSON

CHAPITRE V.....	106
OPTIMISATION DU CYCLE DE CUISSON	106
1. Introduction.....	108
2. Résolution du problème direct.....	108
2.1. Géométrie du problème.....	108
2.2. Les équations du problème direct	109
2.2.1. Phase (I) :	109
2.2.2. Phase (II) :	110
2.3. Exemple de résolution du problème direct	111
2.4. Etude des sensibilités et amélioration du modèle cinétique.....	114
3. Optimisation des niveaux des températures des cycles de cuisson.....	117
3.1. Position du problème inverse.....	117
3.2. Les équations adjointes et les gradients du critère.....	119
3.3. Les équations de sensibilités.....	121
3.4. Expérience numérique de validation.....	124
3.5. Influence des paramètres.....	126
3.5.1. Effet du cycle initial.....	126
3.5.2. Influence du nombre de points dans le critère (Nt).....	128
3.6. Exemples d'optimisation	130
3.6.1. Refroidissement dans le moule	130
3.6.2. Refroidissement hors moule	131
3.7. Conclusion	133
4. Optimisation simplifiée (couple : temps et température).....	133
4.1. Description de la méthode d'optimisation (<i>Levenberg-Marquardt</i>).....	134
4.2. Exemples d'optimisation	136
4.2.1. Optimisation de l'homogénéisation du taux de vulcanisation à 0,8 et 0,4	136
4.2.2. Construction du critère productivité (P)	138
4.2.3. Construction du critère qualité (Q)	139
4.2.4. Construction d'un indice de performance.....	140
4.3. Conclusion	141
5. Critères industriels et analyse des méthodes d'optimisation	141
5.1. Relation entre l'apparition de porosités et le taux de vulcanisation	142
5.2. Analyse des différentes méthodes d'optimisation respectant les critères industriels.....	145
6. Conclusion	147

1. Introduction

Le but de cette partie de notre étude est de maîtriser la distribution de l'état de vulcanisation dans l'épaisseur de la pièce dans des conditions de mise en œuvre optimales. Pour cela il est nécessaire de trouver le cycle thermique à utiliser qui permet de répondre à ces objectifs.

Lors d'un cycle de moulage traditionnel de pièces épaisses, le caoutchouc est positionné (ou injecté) dans un moule chaud puis maintenu en température le temps nécessaire à sa vulcanisation complète. Les durées de cuisson sont définies par l'expérience en contrôlant, a posteriori, la qualité des pièces, les pièces moulées sont ensuite éjectées et la cuisson s'achève lors du refroidissement (stockage à l'air libre). L'objectif de cette partie de notre étude est de proposer une méthodologie de mise en œuvre de pièces élastomères épaisses visant à obtenir un état de vulcanisation désiré de celles-ci en fin de refroidissement. La réalisation de cet objectif doit permettre de proposer un cycle optimal de régulation thermique du moule afin de contrôler et de maîtriser la qualité des pièces à la fin de leur refroidissement et de réduire les coûts énergétiques.

Le problème direct est défini par la résolution couplée de l'équation de l'énergie avec terme source et de l'équation de la cinétique chimique du caoutchouc. La géométrie est bidimensionnelle et axisymétrique. Le problème direct prend en considération un changement de type de conditions aux limites en cours de procédé : passage d'une condition d'échange thermique en conduction dans un moule à une condition d'échange couplé de radiation et de convection entre la pièce moulée (après éjection) et l'air ambiant de l'atelier de production.

La recherche de la consigne optimale (températures de régulation du moule) est construite sur la minimisation d'un critère d'écart entre l'avancement de la réaction calculé en fin de refroidissement et l'avancement désiré au même instant. Il s'agit d'une optimisation sous contraintes et l'algorithme choisi est de type gradients conjugués [BEC 85].

Parmi les travaux de recherche sur la modélisation et l'optimisation de la vulcanisation on peut citer les travaux de Bertrand Garnier [GAR 90], dans le cadre du projet Transmatériaux, qui a cherché à modéliser les transferts de chaleur qui se produisent lors de la mise en œuvre des élastomères. Il a ainsi apporté une contribution importante notamment dans le domaine de la caractérisation thermique de ces matériaux. Plus récemment, des travaux sur la cuisson des élastomères ont été menés [JAR 93], [GUY 95].

2. Résolution du problème direct

Le problème direct a pour but de simuler la cuisson d'un cylindre d'élastomère de 100 mm de diamètre et de 30 mm d'épaisseur, dans l'empreinte du moule en bronze béryllium (Ampco©), présenté au chapitre III-2.2. L'élastomère subit un cycle de chauffage suivi d'une phase de refroidissement hors moule.

2.1. Géométrie du problème

La Figure 107 présente schématiquement le domaine d'étude. La modélisation est axisymétrique à deux dimensions (r, z). Ω_m représente le domaine métallique du moule, Ω_{is} la garde isolante (Deltherm©) et Ω_c la pièce en caoutchouc. $T^+(t)$ et $T^-(t)$ représentent les consignes de régulation en températures, ce sont les paramètres que l'on cherche à optimiser.

Le calcul est décomposé en deux phases : une phase de cuisson entre 0 et t' dans le moule et une phase de refroidissement entre t' et t_f par convection naturelle et rayonnement hors moule.

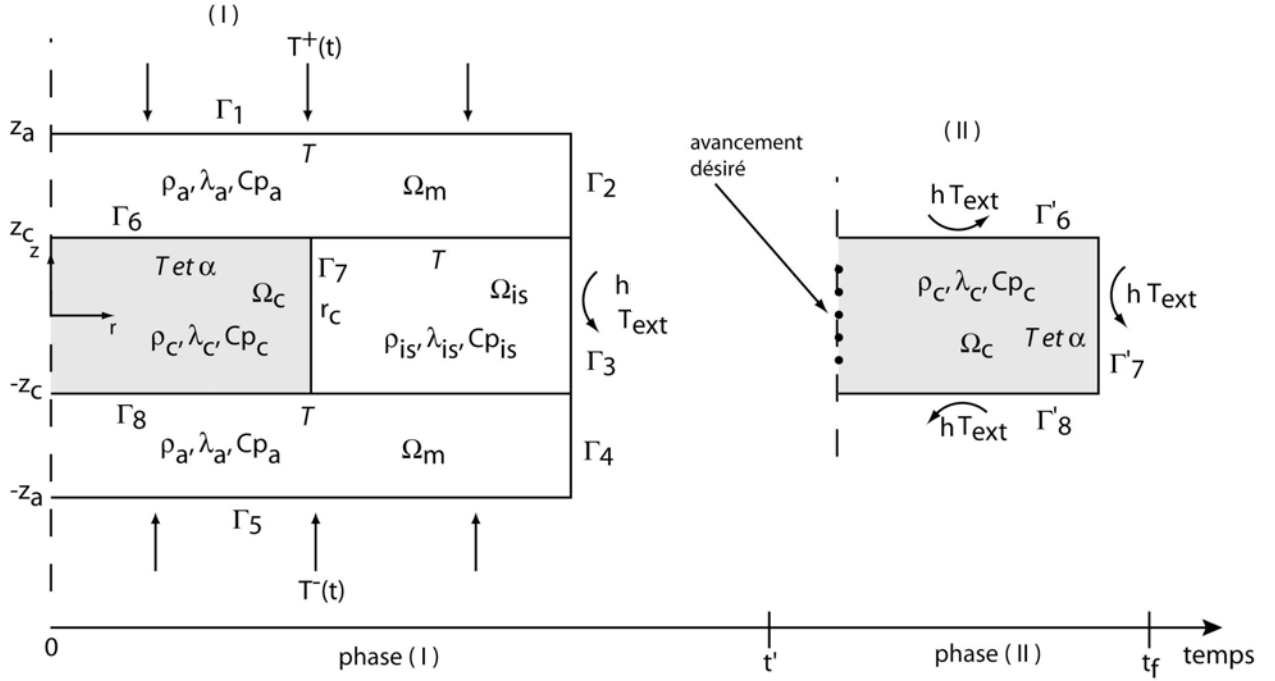


Figure 107 : schématisation de la géométrie du problème direct

2.2. Les équations du problème direct

Nous détaillons l'expression des équations sur chacune des deux phases de moulage.

2.2.1. Phase (I) :

Pour la première phase de moulage qui correspond au temps de séjour de la matière dans l'empreinte, nous distinguons l'équation de la chaleur écrite pour le moule de celle écrite pour le caoutchouc. Les paramètres thermophysiques du moule sont supposés constants. L'équation de la chaleur est décrite par l'Equation 39 :

$$\rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\Omega} \Delta T, \quad \Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}\} \quad \text{Equation 39}$$

Pour le caoutchouc (sur Ω_c), les mesures expérimentales des paramètres thermophysiques montrent que seule la capacité calorifique à pression constante varie de manière significative avec la température (cf. chapitre II-5). Ce sera donc le seul paramètre dont l'évolution avec la température sera prise en considération. Dans la cavité moulante, l'élastomère est le siège d'une génération de puissance durant sa vulcanisation, un terme source d'énergie intervient dans l'équation de la chaleur (Equation 40) :

$$\rho_c C p_c (T) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_c \Delta T + \rho_c \Delta H_c \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad \text{Equation 40}$$

La condition initiale ainsi que les conditions aux limites thermiques de l'ensemble, moule et pièce, s'écrivent :

$$T_{\Omega \cup \Omega_c} (t = 0) = T_{0; \Omega \cup \Omega_c} \quad \text{Equation 41}$$

$$T(t) \big|_{\Gamma_1} = T^+(t) \quad \text{Equation 42}$$

$$T(t) \big|_{\Gamma_5} = T^-(t) \quad \text{Equation 43}$$

$$-\lambda_a \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_2} = h [T - T_{ext}] \quad \text{Equation 44}$$

$$-\lambda_{is} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_3} = h [T - T_{ext}] \quad \text{Equation 45}$$

$$-\lambda_a \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_4} = h [T - T_{ext}] \quad \text{Equation 46}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad \text{Equation 47}$$

A l'équation de la chaleur et aux conditions limites, il faut ajouter l'équation de la cinétique de vulcanisation dont les termes sont déterminés expérimentalement à partir de mesures thermo-mécaniques. Nous avons choisi la loi de cinétique chimique décrite par Isayev [ISA 96] (cf. chapitre II-3.1). L'équation de la cinétique de vulcanisation s'écrit :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T) \quad \text{Equation 48}$$

Avec :

$$F(\alpha, T) = nk^{1/n} \alpha^{n-1/n} (1 - \alpha)^{n+1/n} \quad \text{Equation 49}$$

$$k = k_0 e^{(-E/RT)} \quad \text{Equation 50}$$

$$W(\tilde{t}) = \begin{cases} 0 & si & \tilde{t} < 1 \\ 1 & si & \tilde{t} \geq 1 \end{cases} \quad \text{Equation 51}$$

Le temps d'induction de la réaction dépend de l'histoire thermique du matériau et peut s'écrire en tous points :

$$\tilde{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T)} \quad \text{Equation 52}$$

Avec :

$$t_i = t_0 e^{(T_B/T)} \quad \text{Equation 53}$$

Le caoutchouc est cru à l'état initial, soit:

$$\alpha_{\Omega_c}(t=0) = 0 \quad \text{Equation 54}$$

Les valeurs des paramètres de la cinétique pour le mélange NR Thermel sont données dans le chapitre II-3.2.

2.2.2. Phase (II) :

Dans cette seconde phase, le caoutchouc est éjecté du moule et refroidi par convection et rayonnement dans l'ambiance de l'atelier. L'équation de la chaleur est identique à celle de la phase (I) mais ne s'applique plus que sur le domaine Ω_c . Afin de distinguer les variables des deux phases, nous remplaçons dans la phase (II) la variable T par T' et α par α' :

$$\rho_c C p_c (T') \frac{\partial T'}{\partial t} = \lambda_c \Delta T' + \rho_c \Delta H_c \frac{\partial \alpha'}{\partial t}, t > t' \quad \text{Equation 55}$$

La condition initiale de la seconde phase (début du refroidissement) est donnée par la condition finale de la première phase (fin du chauffage). Les conditions aux limites sont considérées identiques sur chacune des faces de la pièce, il s'agit d'une condition de Fourier

dans laquelle le coefficient h représente le coefficient d'échange thermique global par rayonnement et convection naturelle.

$$T'(t = t') = T(t = t') \quad \text{Equation 56}$$

$$-\lambda_c \frac{\partial T'}{\partial z} \Big|_{\Gamma'_6} = h [T' - T_{ext}] \quad \text{Equation 57}$$

$$-\lambda_c \frac{\partial T'}{\partial r} \Big|_{\Gamma'_7} = h [T' - T_{ext}] \quad \text{Equation 58}$$

$$\lambda_c \frac{\partial T'}{\partial z} \Big|_{\Gamma'_8} = h [T' - T_{ext}] \quad \text{Equation 59}$$

$$\frac{\partial T'}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad \text{Equation 60}$$

L'équation de la cinétique de vulcanisation a la même forme que lors de la phase I, soit :

$$\frac{\partial \alpha'}{\partial t} = W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha', T') \quad \text{Equation 61}$$

Avec :

$$F(\alpha', T') = nk^{1/n} \alpha'^{n-1/n} (1 - \alpha')^{n+1/n} \quad \text{Equation 62}$$

$$k = k_0 e^{(-E/RT')} \quad \text{Equation 63}$$

$$W(\tilde{t}) = \begin{cases} 0 & si \quad \tilde{t} < 1 \\ 1 & si \quad \tilde{t} \geq 1 \end{cases} \quad \text{Equation 64}$$

Et, l'équation du temps d'induction s'écrit :

$$\tilde{t} = \int_{t'}^t \frac{dt}{t_i(T')} \quad \text{Equation 65}$$

Avec :

$$t_i = t_0 e^{(T_B/T')} \quad \text{Equation 66}$$

L'avancement de réaction au début de la phase (II) est égal à l'avancement de la réaction à la fin de la phase (I), la condition initiale est donnée par :

$$\alpha'(t = t') = \alpha_{\Omega_c}(t = t') \quad \text{Equation 67}$$

2.3. Exemple de résolution du problème direct

La résolution du système d'équations couplées est faite à l'aide du logiciel *COMSOL*, présenté dans le chapitre II-6.1. Les conditions aux limites (consigne de températures : Equation 42 et Equation 43), sont données sous forme discrète (Equation 68). Le logiciel interpole entre chacun des points et lisse ces fonctions pour assurer la continuité des dérivées. Nous l'écrivons :

$$T^{+/-}(t) = \sum_{k=1}^{N_p} [T_k^{+/-} \times \sigma_k(t)] \quad \text{Equation 68}$$

Où N_p représente le nombre de paramètres de consignes et $\sigma_k(t)$ les fonctions "chapeau" définies par l'Equation 69 et représentées sur la Figure 108.

$$\sigma_k(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < t_{k-1} \\ \frac{t - t_{k-1}}{t_k - t_{k-1}} & \text{si } t \in [t_{k-1}, t_k] \\ 1 & \text{si } t = t_k \\ 1 - \frac{t - t_k}{t_{k+1} - t_k} & \text{si } t \in [t_k, t_{k+1}] \\ 0 & \text{si } t > t_{k+1} \end{cases} \quad \text{Equation 69}$$

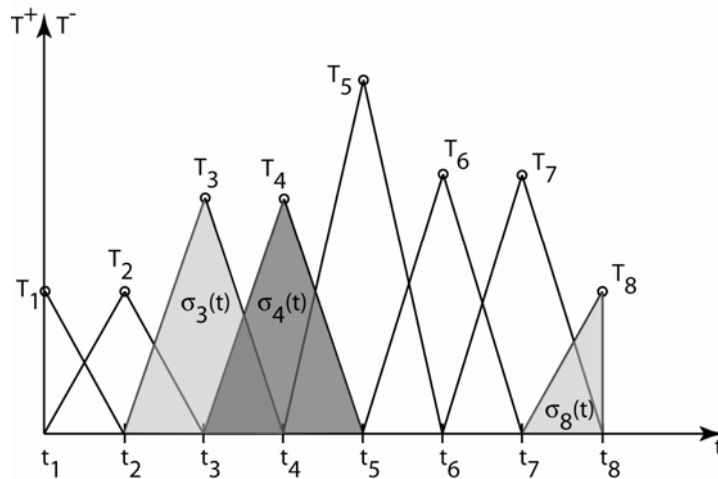


Figure 108 : Décomposition du cycle de températures en somme de fonctions indépendantes

Nous présentons de la Figure 109 à la Figure 112, deux exemples de résolution de problème direct. Dans l'exemple 1, les deux phases, chauffage et refroidissement, sont réalisées dans le moule alors que dans l'exemple 2, le refroidissement a lieu hors moule. La Figure 109 et la Figure 111 montrent l'évolution des températures calculées sur l'axe de symétrie de la pièce en $z=0\text{mm}$ (centre), $z=7\text{mm}$ (au quart) et $z=14\text{mm}$ (proche de la surface). La Figure 110 et la Figure 112 montrent les avancements de la réaction de vulcanisation calculés aux mêmes points.

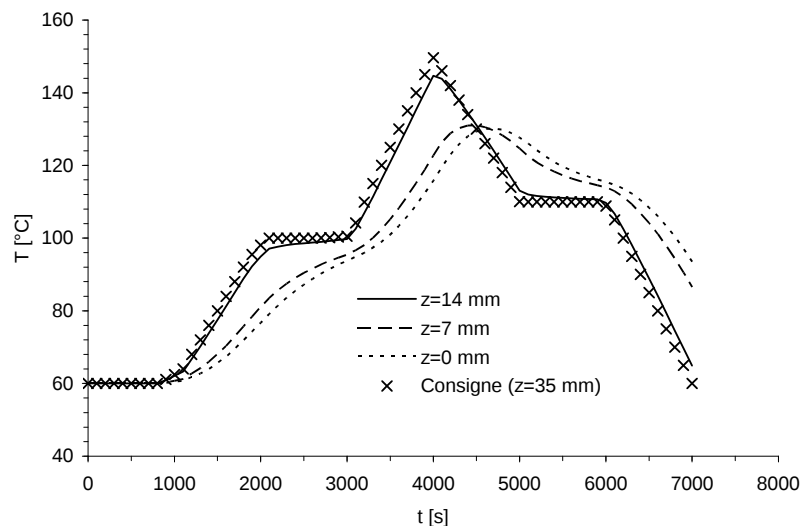


Figure 109 : Exemple 1, refroidissement dans le moule – Températures calculées en différents points de la pièce

Dans l'exemple 1 (Figure 109), $N_p = 8$ et les couples temps/températures sont donnés dans le Tableau 10.

k	1	2	3	4	5	6	7	8
t_k (s)	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000
T_k (°C)	60	60	100	100	150	110	110	60

Tableau 10 : Discrétisation de la consigne en températures

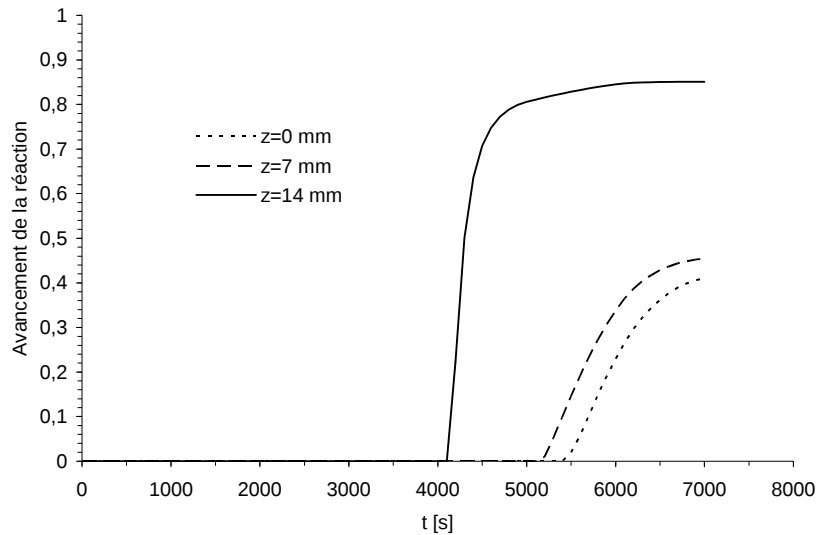


Figure 110 : Exemple 1, refroidissement dans le moule - Avancements calculés en différents points de la pièce

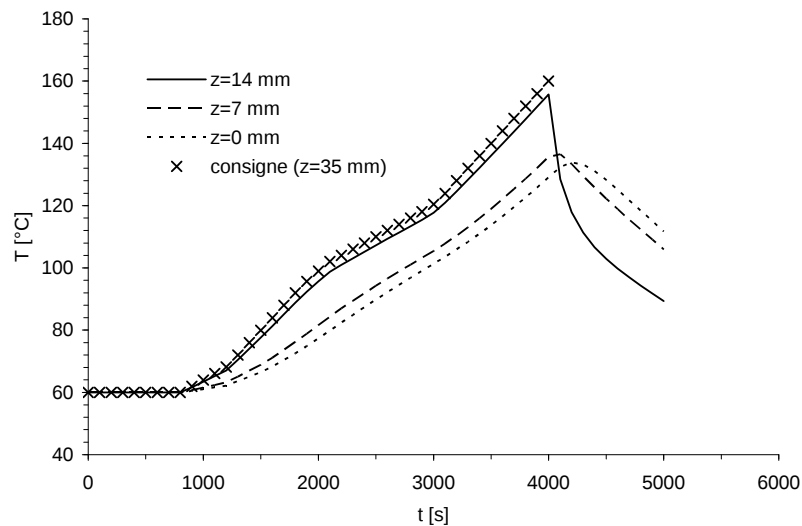


Figure 111 : Exemple 2, refroidissement de 1000s hors moule – Températures calculées en différents points de la pièce

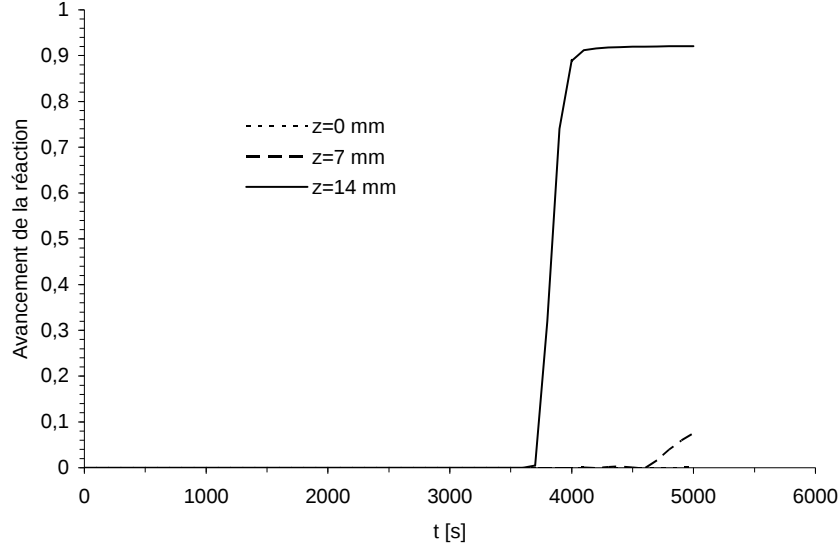


Figure 112 : Exemple 2, refroidissement de 1000s hors moule - Avancements calculés en différents points de la pièce

Nous pouvons constater, dans les conditions simulées ici, que la durée de la phase d'induction est d'environ 4000 secondes près de la paroi de la pièce et augmente en s'approchant du centre.

2.4. Etude des sensibilités et amélioration du modèle cinétique

En observant les résultats des Figure 110 et Figure 112, on constate que le taux de vulcanisation est nul pendant une grande partie du cycle de moulage. Etant donné que l'algorithme d'optimisation s'appuie sur les calculs des coefficients de sensibilités, pour s'assurer de son bon fonctionnement, nous souhaitons conserver un terme de sensibilité significatif le plus longtemps possible sur la durée du cycle. En se basant sur l'exemple 1 décrit précédemment, nous définissons les coefficients de sensibilités S_k qui représentent la réponse du système à une petite variation δT_k d'une des températures de consigne T_k .

$$S_k = \frac{\alpha(r, z, t, T_k + \delta T_k) - \alpha(r, z, t, T_k - \delta T_k)}{2 \times \delta T_k} \quad \text{Equation 70}$$

La Figure 113 et la Figure 114 montrent l'évolution temporelle des coefficients de sensibilités normalisés respectivement en surface et au cœur de la pièce tout au long du cycle de moulage dont les températures sont présentées dans le Tableau 10.

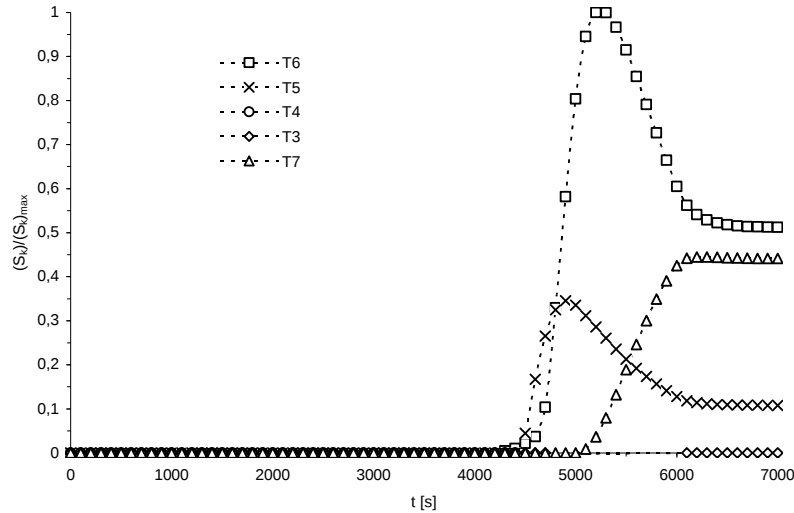


Figure 113 : Evolution des sensibilités en surface de la pièce

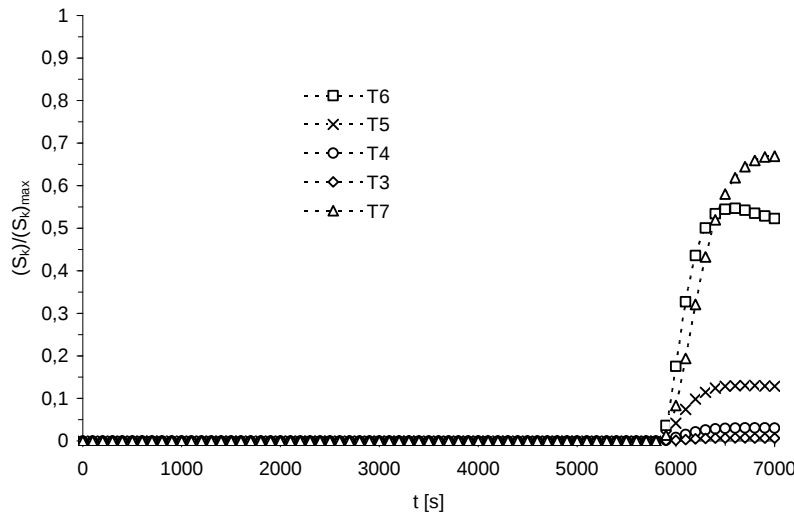


Figure 114 : Evolution des sensibilités au cœur de la pièce

On constate d'une part la forte hétérogénéité des valeurs de sensibilité aux différentes températures de consigne et d'autre part que les sensibilités sont nulles sur une très grande partie de l'expérience. Ceci signifie qu'une variation appliquée à une des températures de consigne située en deçà des 4000 premières secondes du cycle de régulation n'a pas d'influence sur la distribution de l'avancement de la réaction. Ce résultat est contraignant pour le développement de la méthode d'optimisation et révèle une carence du modèle physique de la cinétique que nous utilisons. Ce modèle ne prend en compte la phase d'induction de la réaction que par la définition d'un temps d'induction en deçà duquel l'avancement de la réaction est considéré comme nul (Equation 52). Or, dans la phase d'induction le processus réactionnel est amorcé et la transformation chimique du caoutchouc a débuté. Pour tenir compte de cela, nous proposons un modèle de cinétique chimique où l'avancement de la réaction varie pendant la phase d'induction. Pour montrer l'avancement de la réaction chimique durant la phase d'induction et distinguer cet avancement de la phase de vulcanisation, nous considérons que la phase d'induction est identifiée par un état d'avancement compris entre -1 (état initial cru) et 0 (démarrage de la phase de vulcanisation).

(cf. chapitre II-3). L'Equation 48 et l'Equation 61 du problème direct sont remplacées par l'Equation 71.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = W(\tilde{t}).F(\alpha, T) + (1 - W(\tilde{t})).\frac{1}{t_i(T)} \quad \text{Equation 71}$$

Avec la nouvelle condition initiale:

$$\alpha(t = 0) = -1 \quad \text{Equation 72}$$

La Figure 115 montre la modification obtenue sur l'évolution de l'avancement de la réaction de l'exemple 1 (Figure 109 et Figure 110).

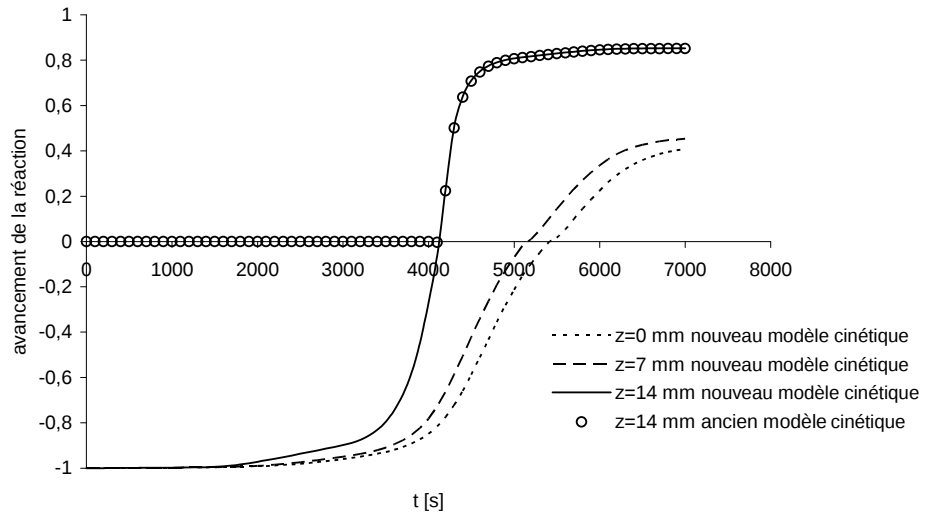


Figure 115 : Avancement de la réaction utilisant le nouveau modèle cinétique

La Figure 116 et la Figure 117 donnent les coefficients de sensibilités calculés avec le nouveau modèle cinétique.

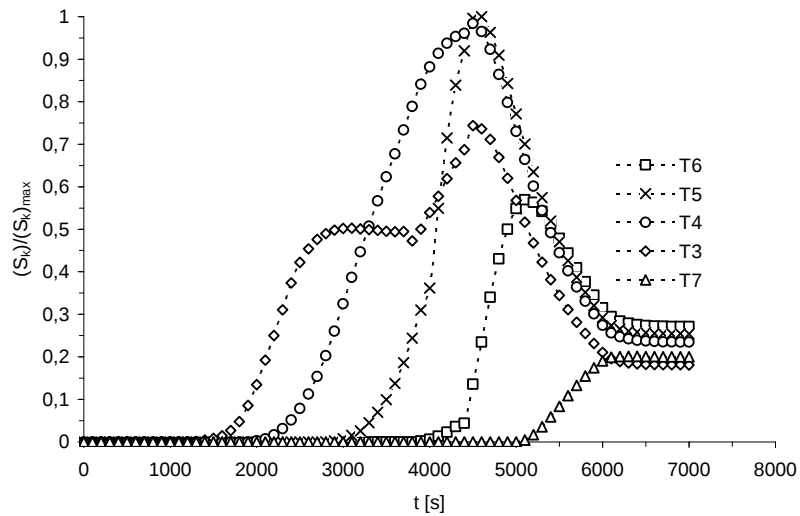


Figure 116 : Evolution des sensibilités en surface de la pièce avec le nouveau modèle

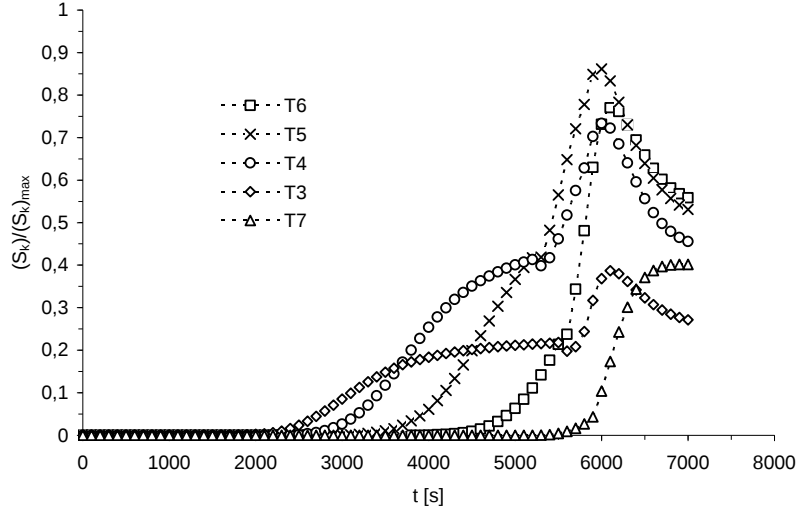


Figure 117 : Evolution des sensibilités au cœur de la pièce avec le nouveau modèle

Les évolutions des sensibilités montrées dans la Figure 116 et la Figure 117 sont d'une part plus homogènes que celles montrées dans la Figure 113 et la Figure 114 et d'autre part le nouveau modèle redonne de la sensibilité vers le début de l'expérience, ce qui doit permettre, dans un algorithme d'optimisation, de corriger les températures de début de cycle. Enfin, on peut remarquer que le cœur de la pièce gagne en sensibilité.

Par ailleurs, afin de quantifier correctement la qualité de cuisson des pièces, la description de la phase de réversion nous semble indispensable. Pour des valeurs de α souhaitées voisines de 1, la prédiction de la qualité des pièces dont la cuisson a été optimisée est souvent erronée en raison de la présence d'un état de réversion parfois avancé. Pour résoudre ce problème, nous avons ajouté à la loi modifiée d'Isayev une loi de réversion (cf. chapitre II-3). L'Equation 71 du problème direct est remplacée par l'Equation 73.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T) + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T)} + W(\tilde{t}) \cdot RV(T) \quad \text{Equation 73}$$

Avec :

$$RV(T) = k_{RV} \cdot e^{(-k_{RV} \cdot (t-t_i))} \quad \text{Equation 74}$$

$$\text{avec } k_{RV} = k_{RV_0} \cdot e^{\left(\frac{E_{RV_0}}{RT}\right)}$$

Pour le développement de la méthode inverse que nous présentons dans le paragraphe suivant, nous utiliserons donc la nouvelle loi décrivant la phase d'induction et la phase de réversion.

3. Optimisation des niveaux des températures des cycles de cuisson

3.1. Position du problème inverse

Le problème d'optimisation que nous développons ici consiste à chercher les conditions aux limites $T^+(t)$ et $T^-(t)$ qui permettent d'obtenir un avancement de réaction désiré à certains instants de la cuisson et stabilisé en fin de refroidissement. La méthode de résolution inverse que nous avons utilisée est une méthode Lagrangienne [MIN 89], [LEG 80]. On définit un critère de moindres carrés J :

$$J(T^+, T^-) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_t} \sum_{i=1}^{N_z} \left[\alpha(r=0, z_i, t_j) - \tilde{\alpha}(r=0, z_i, t_j) \right]^2 \quad \text{Equation 75}$$

$\tilde{\alpha}$ est l'avancement désiré. N_t est le nombre d'instantanés lors de la cuisson pour lesquels on souhaite comparer l'avancement désiré à l'avancement calculé. N_z représente le nombre de points dans l'épaisseur de la pièce et sur l'axe de symétrie (axe z de la Figure 107) sur lesquels le critère est calculé. On cherche $T^+(t)$ et $T^-(t)$ qui minimisent la fonction $J(T^+, T^-)$. Pour ce faire, on utilise une méthode d'optimisation numérique de type gradients conjugués [BEC 85]. Cette méthode est itérative, elle consiste à corriger la quasi-solution ($T^+(t)$ et $T^-(t)$) à chaque itération (n) en calculant la direction d et la profondeur μ de descente, Equation 76.

$$\begin{aligned} T^{+n+1} &= T^{+n} + \mu^n \cdot d^{n-1}(T^+) \\ T^{-n+1} &= T^{-n} + \mu^n \cdot d^{n-1}(T^-) \end{aligned} \quad \text{Equation 76}$$

Les directions de descente à l'itération n sont calculées à partir des directions de descente à l'itération $n-1$ et des gradients du critère $\nabla J(T^+)$ et $\nabla J(T^-)$, Equation 77.

$$\begin{aligned} d^n(T^+) &= -\nabla J(T^+) + \beta^n \cdot d^{n-1}(T^+) \\ d^n(T^-) &= -\nabla J(T^-) + \beta^n \cdot d^{n-1}(T^-) \end{aligned} \quad \text{Equation 77}$$

Le problème de minimisation de J est un problème d'optimisation sous contraintes puisque les variables α et T sont solutions des équations couplées de la chaleur et de la cinétique (Equation 40 et Equation 73 respectivement). Dans ce cas une technique classique d'inversion est celle faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange associés aux paramètres du système [LEG 80]. On écrit le Lagrangien associé au critère J et aux contraintes, Equation 78.

$$\begin{aligned} L(\alpha, T, \alpha', T', T^+, T^-, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_1', \varphi_2') &= J(T^+, T^-) + \int_0^{t'} \int_{\Omega} \left(\rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial T_{\Omega}}{\partial t} - \lambda_{\Omega} \Delta T_{\Omega} \right) \varphi_1 d\Omega dt \\ &+ \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\rho_c C p_c(T) \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda_c \Delta T - \rho_c \Delta H_c^r \frac{\partial \alpha}{\partial t} W(\tilde{t}) \right) \varphi_1 d\Omega_c dt \\ &+ \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} - \left(W(\tilde{t}) F(\alpha, T) + (1 - W(\tilde{t})) \frac{1}{t_i(T)} + W(\tilde{t}) \times RV(T) \right) \right) \varphi_2 d\Omega_c dt \\ &+ \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\rho_c C p_c(T') \frac{\partial T'}{\partial t} - \lambda_c \Delta T' - \rho_c \Delta H_c^r \frac{\partial \alpha'}{\partial t} W(\tilde{t}) \right) \varphi_1' d\Omega_c dt \\ &+ \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial \alpha'}{\partial t} - \left(W(\tilde{t}) \times F(\alpha', T') + (1 - W(\tilde{t})) \frac{1}{t_i(T')} + W(\tilde{t}) \times RV(T') \right) \right) \varphi_2' d\Omega_c dt \\ \text{avec } \Omega &\in \{\Omega_m, \Omega_{is}\} \end{aligned} \quad \text{Equation 78}$$

φ_1, φ_2 sont les multiplicateurs de Lagrange (ou variables adjointes) associés respectivement aux variables T et α , dans la première phase de la cuisson. φ_1', φ_2' sont les multiplicateurs de

Lagrange (ou variables adjointes) associés aux variables T' et α' , dans la deuxième phase de la cuisson.

Le problème de minimisation de J avec contraintes se ramène maintenant à la minimisation de L sans contrainte avec la méthode des gradients conjugués décrite plus haut.

3.2. Les équations adjointes et les gradients du critère

Les variables de l'Equation 77 sont indépendantes, la minimisation du Lagrangien revient à résoudre le système d'équations suivant :

$$\frac{\partial L}{\partial \alpha} \delta \alpha = 0 \quad ; \quad \frac{\partial L}{\partial \alpha'} \delta \alpha' = 0 \quad \text{Equation 79}$$

$$\frac{\partial L}{\partial T} \delta T = 0 \quad ; \quad \frac{\partial L}{\partial T'} \delta T' = 0 \quad \text{Equation 80}$$

$$\frac{\partial L}{\partial T^+} \delta T^+ = 0 \quad ; \quad \frac{\partial L}{\partial T^-} \delta T^- = 0 \quad \text{Equation 81}$$

L'Equation 79 et l'Equation 80 vont permettre d'établir les systèmes d'équation adjoints et l'Equation 81 que l'on cherche à obtenir donnera les gradients de l'algorithme itératif.

Le développement de l'Equation 79 et l'Equation 80 nécessite l'écriture des dérivées comme montré dans l'Equation 82, ensuite on utilise l'intégration par partie pour faire apparaître les frontières des domaines (le détail du calcul est présenté dans l'annexe 10).

$$\frac{\partial Y}{\partial X} \delta X = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} [Y(X + \varepsilon \delta X) - Y(X)] \quad \text{Equation 82}$$

La prise en compte des conditions aux limites et initiales du problème direct permet de simplifier de nombreux termes et de conduire aux équations adjointes.

Après développement, le problème adjoint obtenu dans les deux phases est décrit par l'ensemble des équations suivantes : Equation 83 à Equation 99. Il faut commencer par résoudre le problème dans la phase (II) puisque la condition aux limites temporelle est une condition finale (Equation 85 et Equation 86).

Phase (II) :

$$\frac{\partial \varphi_2'}{\partial t} + W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha'} \cdot \varphi_2' = \rho_c \Delta H_c' \frac{\partial \varphi_1'}{\partial t} - [\alpha'(r=0, z_i, t_j) - \tilde{\alpha}(r=0, z_i, t_j)] \cdot \delta(z - z_i) \cdot \delta(t - t_j) \quad \text{Equation 83}$$

$$\rho_c \cdot C p_c \cdot \frac{\partial \varphi_1'}{\partial t} + \left(W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial T'} + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{\partial (1/t_i(T'))}{\partial T'} \right) \cdot \varphi_2' + \lambda_c \Delta \varphi_1' = \rho_c \cdot \frac{\partial C p_c}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \varphi_1' \quad \text{Equation 84}$$

$$\varphi_1' \Big|_{t_f} = 0 \quad \forall \quad (r, z) \in \Omega_c \quad \text{Equation 85}$$

$$\varphi_2' \Big|_{t_f} = 0 \quad \forall \quad (r, z) \in \Omega_c \quad \text{Equation 86}$$

$$\bar{\nabla} \varphi_1' \Big|_{r=0} = \vec{0} \quad \text{Equation 87}$$

$$-\lambda_c \times \bar{\nabla} \varphi_1' \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_6', \Gamma_7', \Gamma_8'} = h \cdot \varphi_1' \Big|_{\Gamma_6', \Gamma_7', \Gamma_8'} \quad \text{Equation 88}$$

Le changement des conditions aux limites, c'est à dire le passage de la phase hors moule (phase II) à la phase dans le moule (phase I), apparaît par la continuité des variables adjointes dans la pièce (Equation 92 et Equation 93).

Phase (I):

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha} \cdot \varphi_2 = \rho_c \Delta H_c^r \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} - \left[\alpha(r=0, z_i, t_j) - \tilde{\alpha}(r=0, z_i, t_j) \right] \cdot \delta(z - z_i) \cdot \delta(t - t_j) \quad \text{Equation 89}$$

$$\rho_c \cdot C p_c \cdot \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \left(W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial T} + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{\partial (1/t_i(T))}{\partial T} \right) \cdot \varphi_2 + \lambda_c \Delta \varphi_1 = \rho_c \cdot \frac{\partial C p_c}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \varphi_1 \quad \text{sur } \Omega_c \quad \text{Equation 90}$$

$$\rho_\Omega \cdot C p_\Omega \cdot \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \lambda_\Omega \Delta \varphi_1 = 0 \quad \text{sur } \Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}\} \quad \text{Equation 91}$$

$$\varphi_1|_{t'(phase(I))} = \varphi_1'|_{t'(phase(II))} \quad \forall (r, z) \in \Omega_c \quad \text{Equation 92}$$

$$\varphi_2|_{t'(phase(I))} = \varphi_2'|_{t'(phase(II))} \quad \forall (r, z) \in \Omega_c \quad \text{Equation 93}$$

$$\varphi_1|_{t'} = 0 \quad \forall (r, z) \in \Omega_{m, is} \quad \text{Equation 94}$$

$$\varphi_2|_{t'} = 0 \quad \forall (r, z) \in \Omega_{m, is} \quad \text{Equation 95}$$

$$\varphi_1|_{\Gamma_1} = 0 \quad \text{Equation 96}$$

$$\varphi_1|_{\Gamma_5} = 0 \quad \text{Equation 97}$$

$$\vec{\nabla} \varphi_1|_{r=0} = \vec{0} \quad \text{Equation 98}$$

$$-\lambda_\Omega \times \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n}|_{\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4} = h \cdot \varphi_1|_{\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4} \quad \text{Equation 99}$$

Avec $\Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}, \Omega_c\}$.

On retrouve des équations fortement couplées qui ont la même forme que celles du problème direct et des conditions aux limites homogènes.

En dérivant le lagrangien par rapport aux variables T^+ et T^- , il vient:

$$\frac{\partial L}{\partial T^+} \cdot \delta T^+ = \int_0^{t'} \lambda_a \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n}|_{\Gamma_1} \cdot \delta T^+ \cdot dt \quad \text{Equation 100}$$

$$\frac{\partial L}{\partial T^-} \cdot \delta T^- = \int_0^{t'} \lambda_a \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n}|_{\Gamma_5} \cdot \delta T^- \cdot dt \quad \text{Equation 101}$$

La température ainsi que le taux d'avancement de la réaction sont solutions du problème direct donc :

$$L(\alpha, T, T^+, T^-, \varphi_1, \varphi_2) = J(T^+, T^-) \quad \text{Equation 102}$$

D'où :

$$\delta L = \frac{\partial L}{\partial T^+} \cdot \delta T^+ + \frac{\partial L}{\partial T^-} \cdot \delta T^- = \nabla J(T^+) \cdot \delta T^+ + \nabla J(T^-) \cdot \delta T^- \quad \text{Equation 103}$$

Les gradients du critère se déduisent alors des expressions (Equation 100), (Equation 101) et (Equation 103):

$$\begin{aligned}\nabla J(T^+) &= \int_0^{t'} \lambda_a \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_1} . dt \\ \nabla J(T^-) &= \int_0^{t'} \lambda_a \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_5} . dt\end{aligned}\tag{Equation 104}$$

3.3. Les équations de sensibilités

La détermination de la profondeur de descente se fait à partir des équations de sensibilités. Afin de déterminer l'expression de ces dernières, nous introduisons, de manière classique, la consigne modifiée par la direction et la profondeur de descente. Soit:

$$\begin{aligned}T^{+n+1} &= T^{+n} + \mu^n . d^{n-1}(T^+) \\ T^{-n+1} &= T^{-n} + \mu^n . d^{n-1}(T^-)\end{aligned}\tag{Equation 105}$$

Dans ces expressions, μ^n représente la direction de descente à l'itération n . Il s'agit d'un scalaire qui est défini de sorte à minimiser la fonctionnelle J suivante :

$$J(T^{+n} + \mu^n . d^n(T^+), T^{-n} + \mu^n . d^n(T^-)) = J(T^{+n+1}, T^{-n+1}) \quad \text{avec : } \mu^n > 0\tag{Equation 106}$$

Nous pouvons également écrire, en considérant l'Equation 75 :

$$J_\mu = \frac{1}{2} \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\begin{aligned} &\left(\alpha_j(T^+ + \mu . \delta T^+, T^- + \mu . \delta T^-) \Big|_{t_k} - \alpha_{j, \text{désiré}} \Big|_{t_k} \right. \\ &\left. + \alpha'_{j, \text{estimé}}(T^+ + \mu . \delta T^+, T^- + \mu . \delta T^-) \Big|_{t_k} - \alpha'_{j, \text{désiré}} \Big|_{t_k} \right)^2 \\ &\cdot \delta((r, z) - (r, z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \end{aligned} \right) . d\Omega_c . dt\tag{Equation 107}$$

Aux consignes T^+ et T^- correspondent le champ de température T et le champ de vulcanisation α . De manière analogue, aux consignes $T^+ + \mu . \delta T^+$ et $T^- + \mu . \delta T^-$ correspondent le champ de température T_μ et le champ de vulcanisation α_μ . En notant:

$$\delta\alpha = \lim_{\mu \rightarrow 0} \delta\alpha_\mu = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{\alpha - \alpha_\mu}{\mu} \quad \text{et} \quad \delta T = \lim_{\mu \rightarrow 0} \delta T_\mu = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{T - T_\mu}{\mu}\tag{Equation 108}$$

En écrivant les systèmes d'équations pour les deux couples de consignes et en soustrayant les deux systèmes puis en divisant par la profondeur de descente et en prenant la limite lorsque cette dernière tend vers zéro, nous obtenons les systèmes d'équations de sensibilités suivants pour les deux phases de cuisson (le détail des calculs est présenté dans l'annexe 10).

Phase (I):

$$\rho_{\Omega} Cp_{\Omega} \frac{\partial \delta T}{\partial t} = \lambda_{\Omega} \Delta \delta T \quad \text{où } \Omega \in \Omega_m, \Omega_{is}, \Omega_c \quad \text{Equation 109}$$

$$\rho_{\Omega_c} Cp_{\Omega_c}(T) \frac{\partial \delta T}{\partial t} + \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial Cp_{\Omega_c}(T)}{\partial T} \cdot \delta T \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\Omega_c} \Delta \delta T + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \delta \alpha}{\partial t} W(\tilde{t}) \\ + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial W(\tilde{t})}{\partial t} \cdot \delta T \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad \text{Equation 110}$$

$$\frac{\partial \delta \alpha}{\partial t} = \frac{\partial W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T)}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha + \frac{\partial W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T)}{\partial T} \cdot \delta T \\ + \frac{\partial \left[(1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i} \right]}{\partial T} \cdot \delta T + \frac{\partial W(\tilde{t}) \cdot RV(T)}{\partial T} \cdot \delta T \quad \text{Equation 111}$$

$$\delta T|_{t=0} = 0 \quad \text{Equation 112}$$

$$\delta \alpha|_{t=0} = 0 \quad \text{Equation 113}$$

$$\delta T|_{\Gamma_1} = \delta T^+(t) \quad \text{Equation 114}$$

$$-\lambda \frac{\partial \delta T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4} = h \quad \text{Equation 115}$$

$$\delta T|_{\Gamma_5} = \delta T^-(t) \quad \text{Equation 116}$$

$$-\lambda \frac{\partial \delta T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad \text{Equation 117}$$

Phase (II) :

$$\rho_{\Omega_c} Cp_{\Omega_c}(T') \frac{\partial \delta T'}{\partial t} + \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial Cp_{\Omega_c}(T')}{\partial T'} \cdot \delta T' \cdot \frac{\partial T'}{\partial t} = \lambda_{\Omega_c} \Delta \delta T' + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \delta \alpha}{\partial t} W(\tilde{t}) \\ + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial W(\tilde{t})}{\partial t} \cdot \delta T' \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad \text{Equation 118}$$

$$\frac{\partial \delta \alpha}{\partial t} = \frac{\partial W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T')}{\partial \alpha} \times \delta \alpha + \frac{\partial W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T')}{\partial T'} \times \delta T' + \frac{\partial \left[(1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i} \right]}{\partial T'} \times \delta T' \\ + \frac{\partial W(\tilde{t}) \cdot RV(T')}{\partial T'} \quad \text{Equation 119}$$

$$\delta T(\Omega_c, t')|_{phase1} = \delta T'(\Omega_c, t')|_{phase2} \quad \text{Equation 120}$$

$$\delta \alpha(\Omega_c, t')|_{phase1} = \delta \alpha'(\Omega_c, t')|_{phase2} \quad \text{Equation 121}$$

$$-\lambda \frac{\partial \delta T'}{\partial z} \Big|_{\Gamma'_6} = h \quad \text{Equation 122}$$

$$-\lambda \frac{\partial \delta T'}{\partial r} \Big|_{\Gamma'_7} = h \quad \text{Equation 123}$$

$$-\lambda \frac{\partial \delta T'}{\partial z} \Big|_{\Gamma'_8} = h \quad \text{Equation 124}$$

$$-\lambda \frac{\partial \delta T'}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad \text{Equation 125}$$

En prenant dans ces systèmes $d^n(T^+) = \delta T^+$ et $d^n(T^-) = \delta T^-$. Nous obtenons (Equation 126) :

$$J_\mu = \frac{1}{2} \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\begin{aligned} & \left(\alpha_j(T^+ + \mu.d^n(T^+), T^- + \mu.d^n(T^-)) \Big|_{t_k} - \alpha_{j,désiré} \Big|_{t_k} \right. \\ & \left. + \alpha'_{j,estimé}(T^+ + \mu.d^n(T^+), T^- + \mu.d^n(T^-)) \Big|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré} \Big|_{t_k} \right)^2 \\ & \cdot \delta((r, z) - (r, z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \end{aligned} \right) d\Omega_c \cdot dt \quad \text{Equation 126}$$

Par ailleurs, nous savons que:

$$\begin{aligned} \alpha(T^+ + \mu.d^n(T^+), T^- + \mu.d^n(T^-)) &\cong \alpha(T^+, T^-) + \mu.\delta\alpha \\ \text{et} \\ \alpha'(T^+ + \mu.d^n(T^+), T^- + \mu.d^n(T^-)) &\cong \alpha'(T^+, T^-) + \mu.\delta\alpha' \end{aligned} \quad \text{Equation 127}$$

L'écriture de la fonctionnelle d'écart devient :

$$\begin{aligned} J_\mu &= \frac{1}{2} \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\begin{aligned} & \left(\alpha_j(T^+, T^-) \Big|_{t_k} + \mu.\delta\alpha_j \Big|_{t_k} - \alpha_{j,désiré} \Big|_{t_k} \right) \\ & + \alpha'_j(T^+, T^-) \Big|_{t_k} + \mu.\delta\alpha'_j \Big|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré} \Big|_{t_k} \end{aligned} \right)^2 \\ & \cdot \delta((r, z) - (r, z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \end{aligned} \Bigg) d\Omega_c \cdot dt \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left[\begin{aligned} & \left(\alpha_j(T^+, T^-) \Big|_{t_k} - \alpha_{j,désiré} \Big|_{t_k} + \alpha'_j(T^+, T^-) \Big|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré} \Big|_{t_k} \right)^2 \\ & + 2 \cdot \mu \cdot (\delta\alpha_j \Big|_{t_k} + \delta\alpha'_j \Big|_{t_k}) \cdot \left(\alpha_j(T^+, T^-) \Big|_{t_k} - \alpha_{j,désiré} \Big|_{t_k} \right. \\ & \left. + \alpha'_j(T^+, T^-) \Big|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré} \Big|_{t_k} \right) \\ & + \mu^2 \cdot (\delta\alpha_j \Big|_{t_k} + \delta\alpha'_j \Big|_{t_k})^2 \\ & \cdot \delta((r, z) - (r, z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \end{aligned} \right] d\Omega_c \cdot dt \end{aligned} \quad \text{Equation 128}$$

Dans cette dernière écriture, la température T ainsi que le taux de vulcanisation α sont solutions du problème direct. D'autre part δT et $\delta\alpha$ sont solutions des équations de sensibilités. La fonctionnelle d'écart J peut s'écrire comme fonction de la profondeur de descente μ . Soit (Equation 129):

$$J_\mu = f(\mu) = a + 2.b.\mu + c.\mu^2 \quad \text{Equation 129}$$

Or, nous recherchons la profondeur de descente qui minimise le critère J , réduit ici à une parabole. Celle-ci présentera donc un minimum uniquement si le coefficient c est positif. Ceci est aisément vérifié puisque $\delta\alpha^2$ est positif. La minimisation de J se ramène donc à la recherche de la valeur de la profondeur de descente telle que la dérivée du critère par rapport à μ s'annule. Soit (Equation 130) :

$$\frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu} = 2.b + 2.c.\mu = 0 \quad d'où \quad \mu = -\frac{b}{c} \quad \text{Equation 130}$$

L'expression explicite de la profondeur de descente devient (Equation 131) :

$$\mu = - \frac{\int_0^{t_f} \int_{\Omega_1} (\alpha_j|_{t_k} - \alpha_{j,désiré}|_{t_k} + \alpha'_j|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré}|_{t_k}) \cdot \delta\alpha \cdot \delta((r,z) - (r,z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \cdot d\Omega_1 \cdot dt}{\int_0^{t_f} \int_{\Omega_1} \delta\alpha \cdot \delta\alpha \cdot \delta((r,z) - (r,z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \cdot d\Omega_1 \cdot dt} \quad \text{Equation 131}$$

Nous pouvons résumer l'ensemble de cette démarche par l'écriture d'un algorithme schématique de la méthode inverse (Figure 118) dont les étapes peuvent se représenter comme suit :

1. La résolution du problème inverse s'initialise en introduisant un premier jeu de données du cycle thermique des conditions aux limites (valeur initiale de l'algorithme).
2. On résout *le problème direct* en considérant connues toutes les données, et on détermine l'état de cuisson.
3. On quantifie l'écart entre l'état de cuisson obtenu et celui désiré au moyen du critère J .
4. La résolution inverse consiste à corriger le jeu de données initiales des consignes qui permet de minimiser le critère J . Cette correction est obtenue par la méthode itérative qui modifie les consignes par le calcul de la direction de descente d obtenue par la résolution du problème adjoint et une profondeur de descente μ obtenue par la résolution du problème de sensibilité.

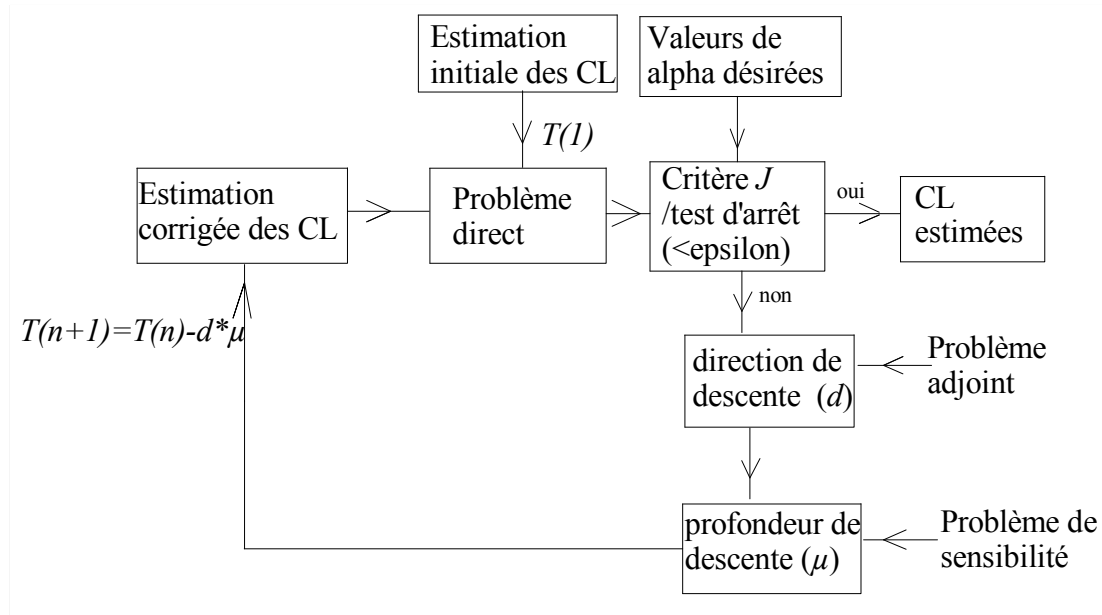


Figure 118 : Algorithme des méthodes inverses

3.4. Expérience numérique de validation

Pour tester la méthode d'optimisation décrite dans les paragraphes précédents, nous proposons une expérience numérique avec un cycle de régulation de référence appelé *cycle cible*. Nous avons pris comme exemple le cycle de moulage donné sur la Figure 119. La résolution du problème direct avec ce cycle cible permet de connaître les températures et avancements de réaction en tous points du domaine et à chaque pas de temps (Figure 119 et

Figure 120). Dans ce cas de moulage, on connaît alors les valeurs de $\tilde{\alpha}(r=0, z_i, t_j)$ qui sont les grandeurs observables du critère à partir desquelles l'algorithme va chercher à retrouver le cycle cible. Dans l'exemple que nous traitons ici :

$t_j (s) =$	$\{1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 5500, 6000, 6500, 7000\}$: instants de cycle auxquels alpha est désiré
$z_i (mm) =$	$\{-14, -7, 0, 7, 14\}$: épaisseurs de la pièce sur lesquelles alpha est désiré
$T_k (^\circ\text{C}) =$	$\{T_3, T_4, T_5, T_6, T_7\}$: températures de consignes du cycle à estimer

Tableau 11 : Paramètres des grandeurs observables du critère et du cycle de consigne

Les températures T_1 et T_2 de consignes du cycle à estimer sont responsables de mettre le mélange en température initiale et la température T_8 devant coïncider avec un retour à l'équilibre thermique de la pièce avec l'environnement extérieur.

Le problème traité ici est symétrique et le cycle de régulation inférieur T^- est confondu avec le cycle supérieur T^+ . La Figure 119 montre le *cycle cible*, le *cycle initial* qui sert à initier la méthode inverse et le *cycle estimé* T^+ après convergence de l'algorithme d'optimisation.

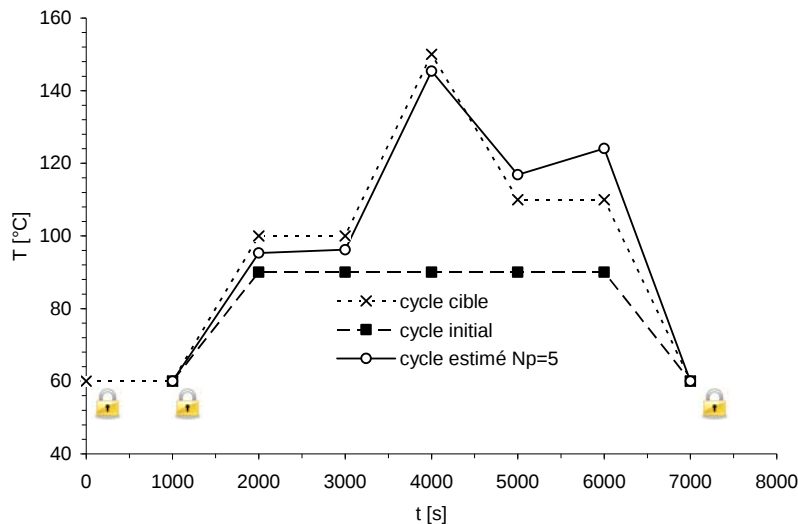


Figure 119 : Exemple 1 d'optimisation

On constate que l'algorithme corrige de manière significative le cycle initial. Malgré la bonne correction, le cycle estimé n'est pas identique au cycle cible. Cet écart s'explique en partie par les problèmes de sensibilités décrits précédemment. Bien que le modèle cinétique ait été amélioré, les sensibilités restent maximales lorsque la réaction démarre, c'est-à-dire autour de 4000s (voir Figure 116).

La Figure 120 et la Figure 121 montrent respectivement les résidus $R(z_i, t_j) = \alpha(r=0, z_i, t_j) - \tilde{\alpha}(r=0, z_i, t_j)$ et l'évolution du critère J^n en fonction du nombre d'itérations.

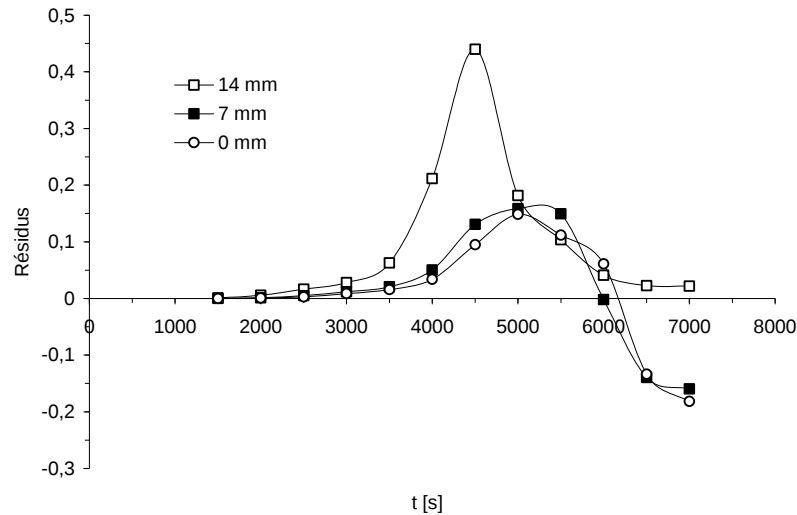


Figure 120 : Exemple 1 - Résidus d'avancement en fonction du temps

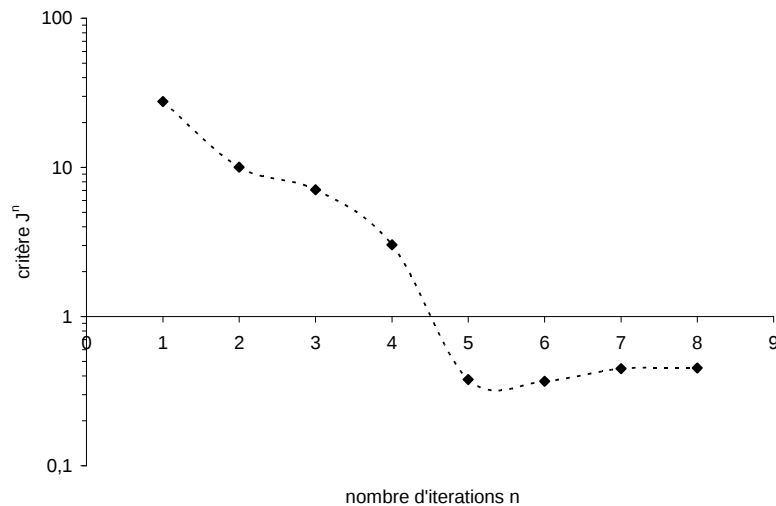


Figure 121 : Exemple 1 - Critère de convergence en fonction du nombre d'itérations

Sur la Figure 121, on peut vérifier la convergence de l'algorithme, le critère d'écart diminue avec les itérations de 30 à 0,4. Les résidus, quant à eux, sont les plus importants en surface de la pièce, entre 4000 et 5000 secondes. Cet intervalle correspond à l'intervalle de temps pour lequel la cinétique de réaction est la plus rapide, comme le montre la Figure 110. La forte vitesse de réaction de vulcanisation est un frein dans la recherche de l'optimum. L'écart entre la température cible n°6 et la température estimée est la conséquence des difficultés rencontrées par l'algorithme dans l'intervalle 4000 et 5000s.

3.5. Influence des paramètres

3.5.1. Effet du cycle initial

La Figure 122, la Figure 123 et la Figure 124 montrent les résultats d'optimisation des températures de consigne obtenus après convergence du calcul en partant d'un cycle initial de températures plus basses que celles du cycle initial de la Figure 119.

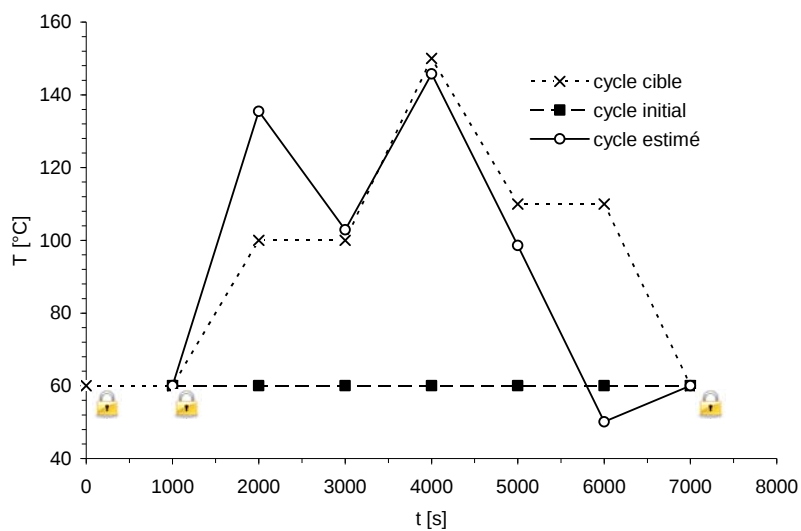


Figure 122 : Influence du cycle initial

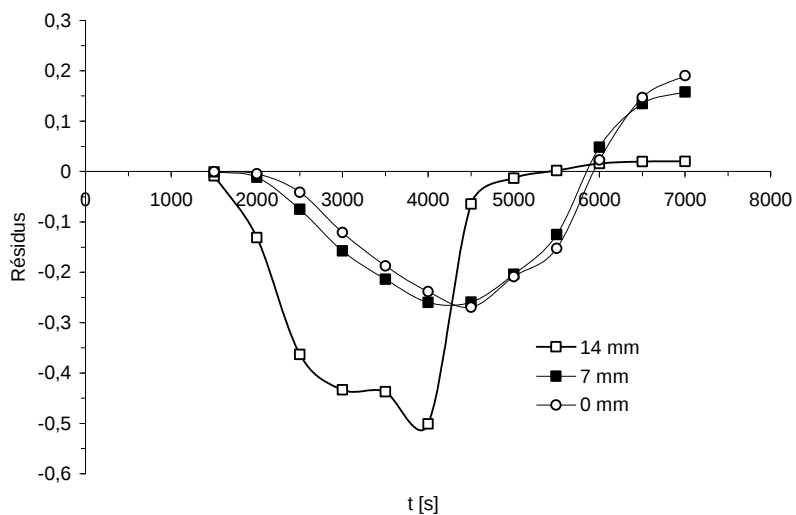


Figure 123 : Résidus d'avancement en fonction du temps

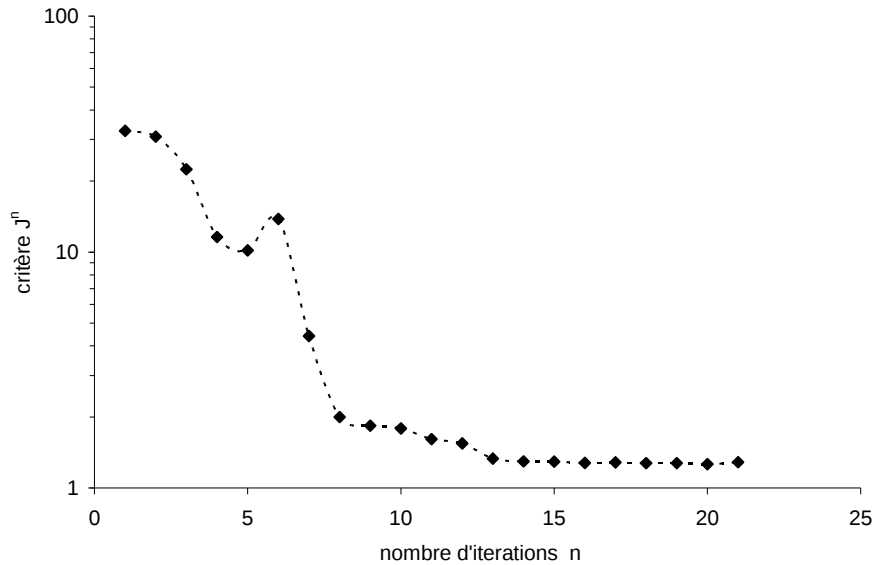


Figure 124 : Critère de convergence

La solution converge avec un critère plus élevé que dans le cas précédent, en effet le critère final est d'environ 1,5 au lieu de 0,4 dans le cas précédent. Il en résulte donc des résidus plus importants. Le cycle estimé est différent du cycle cible. Ceci révèle le caractère mal posé du problème inverse. Il n'y a pas unicité de la solution. Ce résultat montre que la méthode inverse développée est très sensible à la valeur initiale du cycle de températures.

3.5.2. Influence du nombre de points dans le critère (N_t)

Dans les exemples précédents le nombre de points dans le critère était $N_t = 12$ et ils étaient régulièrement répartis sur tout l'horizon de temps. Or la problématique industrielle se pose différemment en ce sens que le critère recherché est un avancement stabilisé en fin de cuisson. Des essais ont donc été réalisés avec un seul instant pour le critère ($N_t = 1$) à la fin du cycle ($t = 7000s$). Dans ce cas si l'algorithme est initié avec un cycle proche de la solution, les températures sont bien corrigées (Figure 125), l'algorithme converge (Figure 127) et les résidus sont faibles (Figure 126).

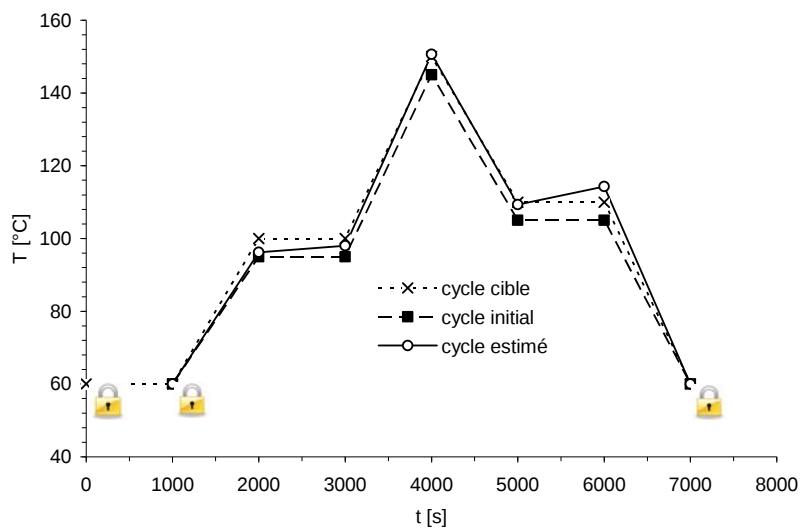


Figure 125 : Influence de Nt

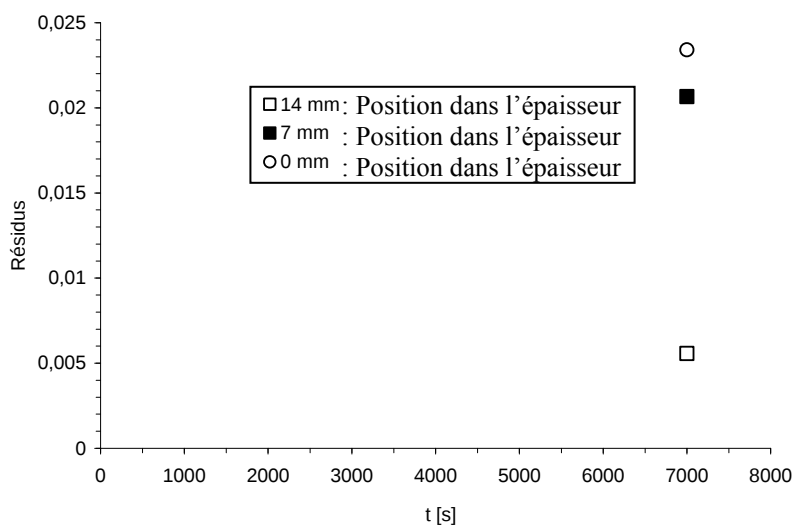


Figure 126 : Résidus d'avancement à la fin du cycle

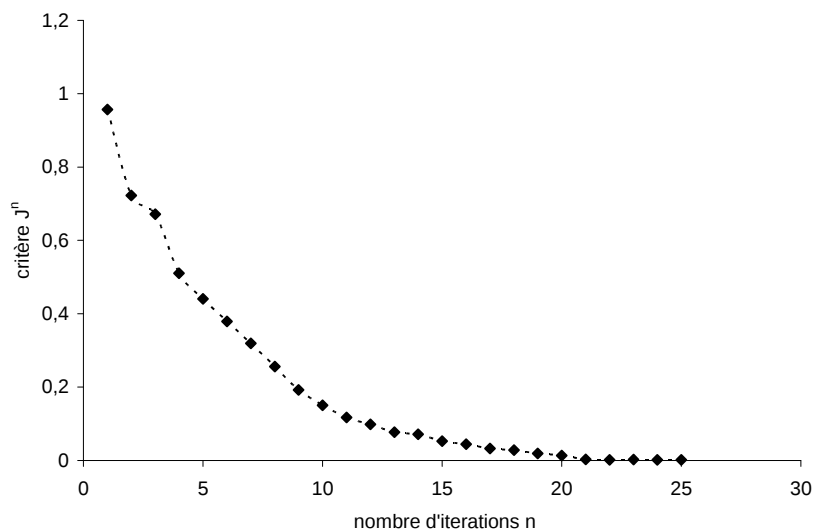


Figure 127 : Critère de convergence

Nous avons mis en évidence dans ce paragraphe la difficulté de l'optimisation et surtout la sensibilité de la solution au cycle initial ainsi qu'à l'horizon de temps utilisé pour définir le critère. Nous avons aussi mis en évidence l'intérêt de définir un taux de vulcanisation fictif, compris entre -1 et 0 pour prendre en considération la phase d'induction de la vulcanisation du mélange. Celui-ci nous permet en effet d'obtenir une certaine sensibilité sur la majeure partie du cycle de moulage.

3.6. Exemples d'optimisation

Dans cette partie, nous présentons deux exemples d'optimisation pour illustrer les potentialités de la méthode et son application aux problématiques industrielles.

3.6.1. Refroidissement dans le moule

Le premier exemple d'optimisation consiste à utiliser le refroidissement dans le moule pour obtenir des pièces homogènes en avancement de réaction dans l'épaisseur.

L'avancement souhaité dans l'épaisseur de la pièce et stabilisé à la fin du cycle est de $0,9$. Pour obtenir un état d'avancement stabilisé, on impose le critère ($\alpha=0,9$) à deux instants différents en fin de cycle ($N_t=2$ aux instants $t_1=12000s$ et $t_2=12500s$). Le cycle de moulage est représenté par 8 points de températures dont le premier et le dernier sont fixés. Il y a donc 6 paramètres « libres » à identifier ($N_p=6$). La Figure 128 donne le cycle estimé après convergence (Figure 130) ainsi que le cycle initial qui a servi à démarrer l'optimisation.

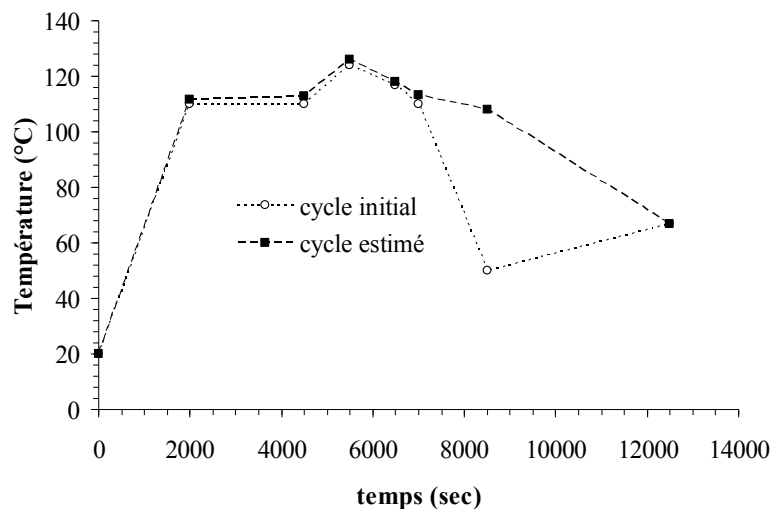


Figure 128 : Refroidissement dans le moule

Les problèmes de sensibilités évoqués précédemment expliquent pourquoi les corrections en début de cycle sont très faibles et importantes entre 8000 et 10000 secondes, intervalle dans lequel la cinétique de réaction est la plus rapide.

La Figure 129 montre la distribution de l'avancement de réaction α dans l'épaisseur de la pièce en fin de refroidissement ($t_2=12500s$), obtenu avec le cycle initial (avancement moyen de $0,3$) d'une part et obtenu avec le cycle optimisé d'autre part.

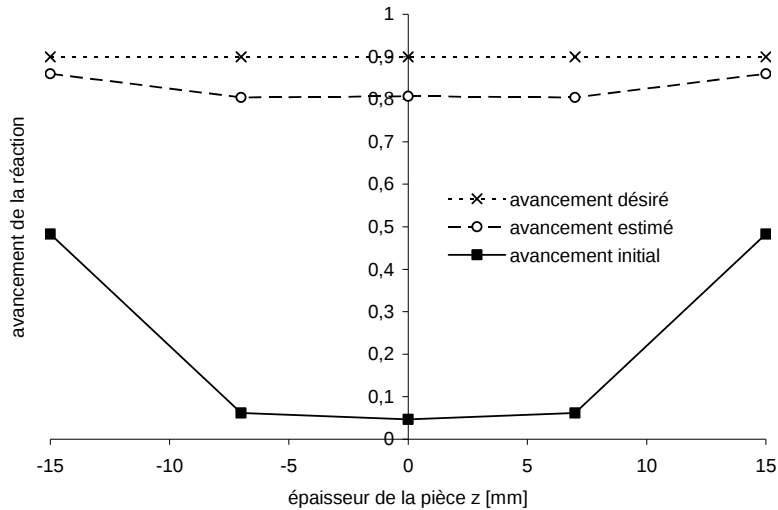


Figure 129 : Avancements dans l'épaisseur de la pièce

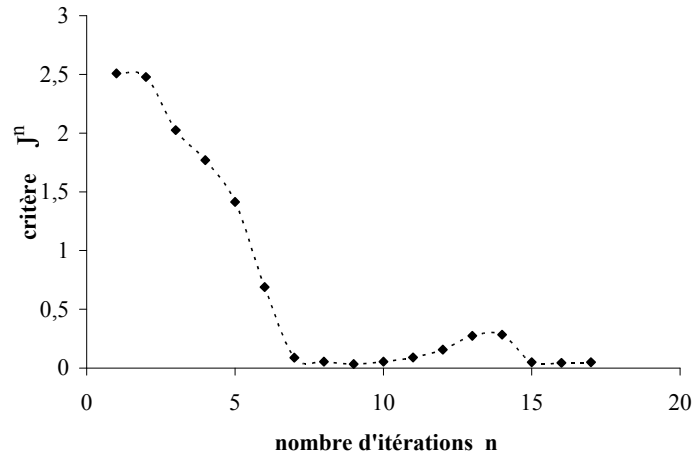


Figure 130 : Critère de convergence

Nous obtenons une homogénéisation du taux de vulcanisation. On peut remarquer que l'avancement aux bords de la pièce est toujours supérieur à celui du centre. Comme la réaction est très faiblement exothermique, et que le matériau est faiblement diffusif, il est très difficile d'annuler totalement le gradient du taux de vulcanisation. Le cycle estimé réduit l'écart entre le cœur et la surface et offre un avancement moyen proche de 0,9.

3.6.2. Refroidissement hors moule

L'optimisation proposée jusqu'à présent nécessite un dispositif de régulation des températures de l'outillage en chauffage et en refroidissement. Ce système de régulation est coûteux en investissement (en particuliers le système de refroidissement) et nécessite une immobilisation longue de la pièce dans l'outillage qui entraîne des coûts de production élevés. Pour éviter ces inconvénients nous proposons un cycle d'optimisation dans lequel le refroidissement de la pièce se fait hors du moule. La phase de chauffage dans le moule peut être modulée dans les limites des possibilités d'un système de chauffage traditionnel. On cherche alors à optimiser le cycle de cuisson pour obtenir un état de cuisson qualifié non pas en sortie de moule mais à la fin du refroidissement hors du moule. Dans l'exemple traité ici, l'avancement de réaction

souhaité est de 0,9 à $t_2 = 5000\text{ s}$ (fin de la phase II : refroidissement hors moule). Pour garantir une cuisson superficielle permettant l'éjection de la pièce, on ajoute dans le critère un avancement souhaité en surface de la pièce de 0,9 à $t_2 = 4000\text{ s}$ (fin de la phase I : éjection de la pièce). La Figure 131 montre le cycle de température initial et le cycle optimisé obtenu après la convergence de l'algorithme (Figure 134).

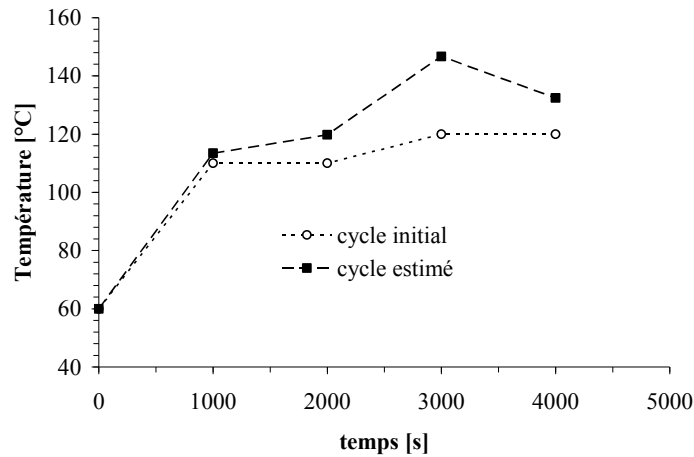


Figure 131 : Cycle optimisé avec refroidissement hors moule

La Figure 132 montre la distribution d'avancement dans l'épaisseur de la pièce à l'éjection et en fin de refroidissement pour le cycle initial et le cycle estimé.

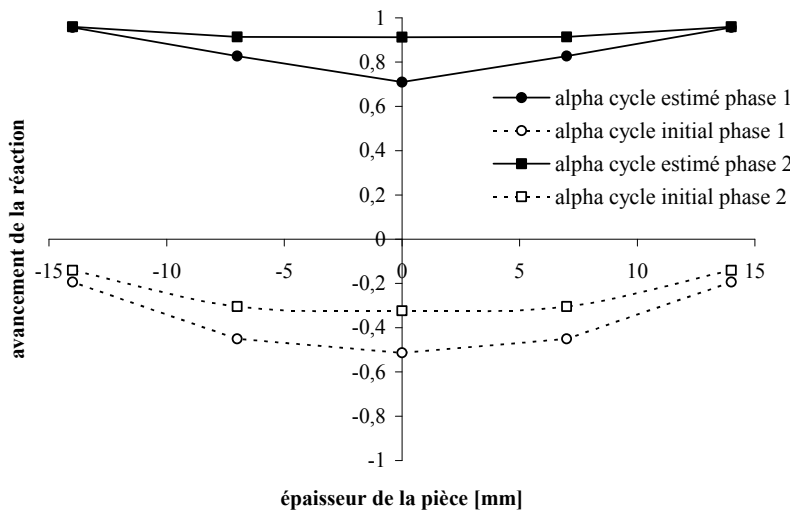


Figure 132 : Avancements dans l'épaisseur de la pièce

La différence des distributions obtenues entre le cycle initial et le cycle estimé est très significative. Après convergence, l'avancement est bien de 0,9 à la surface de la pièce mais conserve un gradient dans l'épaisseur, qu'il est difficile d'estomper. On vérifie que les résidus aux points du critère sont très faibles (Figure 133).

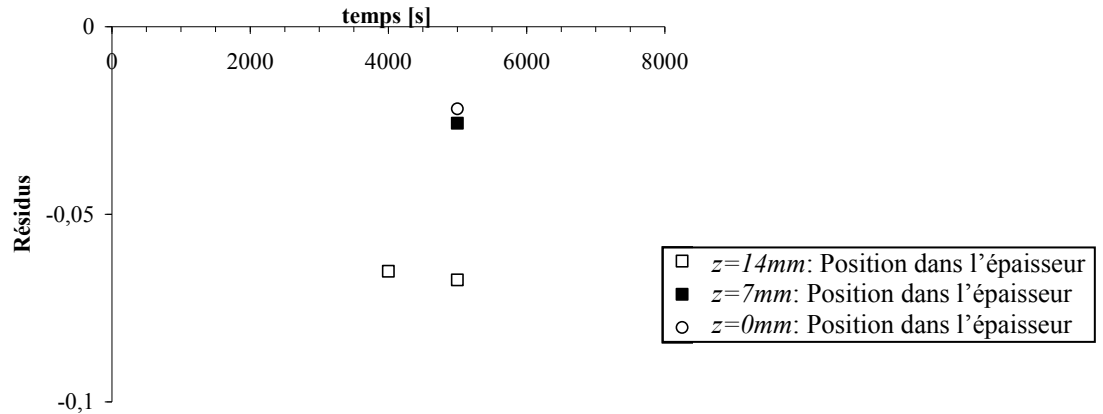


Figure 133 : Résidus d'avancement en fonction du temps

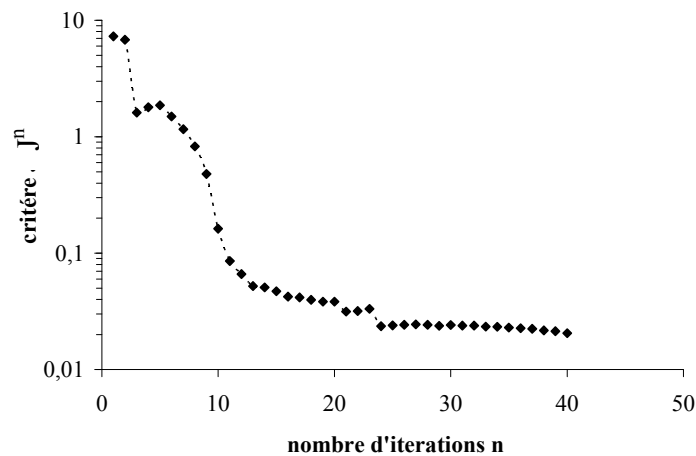


Figure 134 : Critère de convergence

3.7. Conclusion

L'objectif de cette partie de notre étude était dans un premier temps d'obtenir un état de vulcanisation maîtrisé de l'élastomère en fin de refroidissement. Pour identifier l'état d'avancement de la réaction pendant l'induction et éviter toute ambiguïté sur l'état de réversion, nous avons mis en œuvre un nouveau modèle d'écriture du taux de vulcanisation. Comme nous l'avons montré, la description de la période d'induction nous a permis de gagner en sensibilité d'optimisation sur les temps courts et de pouvoir ainsi élargir l'horizon d'optimisation du cycle thermique. Pour éviter les contraintes économiques imposées par le refroidissement de la pièce dans le moule, nous avons développé un modèle d'optimisation comportant une modification du type de conditions limites dans le temps pour passer d'une température imposée par les parois du moule à une condition d'échange radiato-convectif en dehors du moule. La prise en considération de cette phase hors moule et la recherche d'une cible en fin de refroidissement permet de réduire de manière significative le temps d'immobilisation du moule ce qui rend la solution d'optimisation plus réaliste d'un point de vue économique.

4. Optimisation simplifiée (couple : temps et température)

Nous avons étudié jusqu'à ce stade, l'optimisation avec la modulation complète du cycle thermique de consigne, considérant le refroidissement de la pièce dans le moule ou hors du moule. Dans le but d'éviter toutes les contraintes économiques de la modulation du chauffage

et afin de se rapprocher des cycles de moulage industriels, nous étudions l'optimisation de la consigne de chauffage utilisant une température constante pendant une durée d'immobilisation du moule, suivie d'un refroidissement hors du moule.

La méthode d'optimisation d'un couple de temps d'immobilisation et d'une température de consigne est basée sur le calcul du champ de vulcanisation (par résolution du problème direct) et la détermination de la sensibilité de ce champ de vulcanisation aux variations de conditions aux limites au sein d'un algorithme de méthode inverse. Cette procédure itérative permet de converger vers le temps de cuisson optimal qui, pour des températures fixes du moule et des refroidissements à l'air libre, minimise l'écart entre la distribution du taux de vulcanisation désirée et calculée.

4.1. Description de la méthode d'optimisation (Levenberg-Marquardt)

Le nombre de paramètres à estimer dans cette partie de l'optimisation est réduit à un couple : temps d'immobilisation et température de consigne. La méthode inverse présentée précédemment est utilisée pour l'estimation d'un nombre élevé de paramètres. Nous avons choisi une méthode plus simple à programmer : méthode de « Levenberg-Marquardt » [OZI 00]. Cette méthode est utilisée pour l'estimation des paramètres des problèmes non-linéaires, elle est adaptée à l'optimisation d'un nombre de paramètres réduit. La méthode est basée sur la minimisation d'un critère de moindres carrés $J(t')$ donné par l'Equation 132 :

$$J(t') = \sum_{i=1}^{N_z} [\tilde{\alpha}(r=0, z_i) - \alpha(r=0, z_i)]^2 \quad \text{Equation 132}$$

$\tilde{\alpha}$ est l'avancement désiré en fin de refroidissement à l'air libre (à t_f , Figure 107). N_z représente le nombre de points dans l'épaisseur de la pièce, sur l'axe de symétrie sur lesquels le critère est calculé. Pour une température fixe du moule, on cherche le temps t' qui minimise la fonction $J(t')$. Le critère peut être écrit sous forme matricielle (Equation 133) :

$$J(t') = [\tilde{\alpha} - \alpha(t')]^T \cdot [\tilde{\alpha} - \alpha(t')] \quad \text{Equation 133}$$

Pour minimiser le critère donné sous forme matricielle, nous posons la condition d'une valeur nulle de la dérivée du critère $J(t')$ par rapport au temps (Equation 134):

$$\frac{\partial J(t')}{\partial t'} = 0 \quad \text{Equation 134}$$

La représentation matricielle de cette condition est donnée par l'Equation 135:

$$\nabla J(t') = 2 \left[-\frac{\partial \alpha}{\partial t'} \right] \cdot [\tilde{\alpha} - \alpha(t')] = 0 \quad \text{Equation 135}$$

Avec :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t'} = \left[\frac{\partial}{\partial t'} \right] \cdot [\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{N_z}] \quad \text{Equation 136}$$

La matrice de sensibilité est définie comme le transposé l'Equation 137 :

$$S(t') = \begin{bmatrix} \frac{\partial \alpha_1}{\partial t'} \\ \frac{\partial \alpha_2}{\partial t'} \\ \vdots \\ \frac{\partial \alpha_{N_z}}{\partial t'} \end{bmatrix} \quad \text{Equation 137}$$

Où les coefficients de la matrice de sensibilité de l'Equation 137, $\frac{\partial \alpha_i}{\partial t'}$ sont donnés par une discrétisation de type différence finie centrée (Equation 138) :

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t'} = \frac{\alpha_i(t' + \varepsilon.t') - \alpha_i(t' - \varepsilon.t')}{2.\varepsilon.t'} \quad \text{Equation 138}$$

Utilisant la matrice de sensibilité, la représentation matricielle de la condition représentée par l'Equation 135 sera sous la forme :

$$-2.S(t').[\tilde{\alpha} - \alpha(t')] = 0 \quad \text{Equation 139}$$

Dans le cas d'un problème non linéaire, la solution du paramètre à estimer nécessite l'emploi d'une procédure itérative donnée par *Levenberg-Marquardt* [OZI 00] de la forme :

$$t'^{n+1} = t'^n + \left[[S^n]^T . S^n + \mu^n . \Omega^n \right]^{-1} . [S^n]^T . [\tilde{\alpha} - \alpha(t'^n)] \quad \text{Equation 140}$$

Où μ^n est un scalaire positif nommé « *paramètre d'amortissement* » et Ω^n est la matrice diagonale de $[S^n]^T [S^n]$. L'objet du terme $\mu^n \Omega^n$ est d'amortir les oscillations et les instabilités dues au caractère non-linéaire du problème. Au début des itérations, le *paramètre d'amortissement* est élevé, il décroît avec les itérations lorsque la solution converge. Un algorithme schématique de cette méthode de résolution est montré sur la Figure 135 [OZI 00].

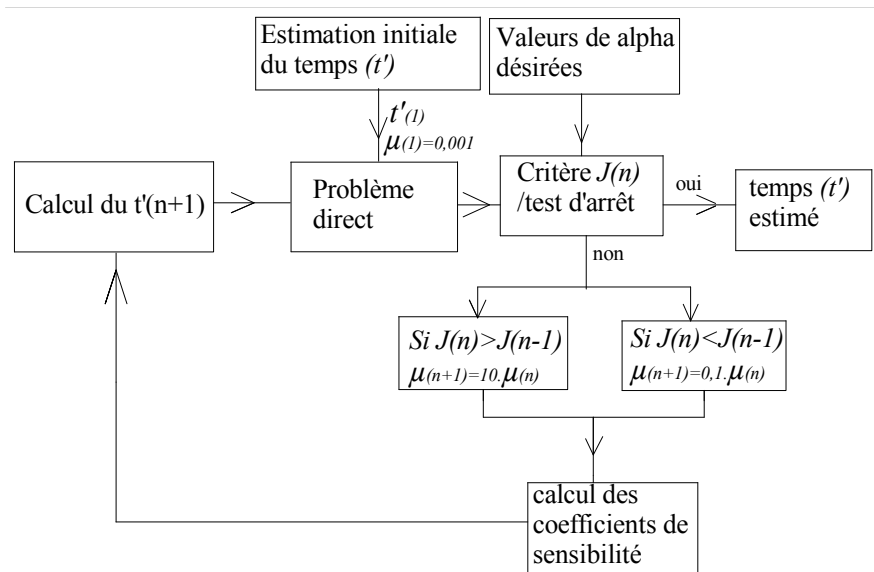


Figure 135 : Algorithme de la méthode d'optimisation « *Levenberg-Marquardt* »

4.2. Exemples d'optimisation

Nous présentons dans cette partie deux exemples d'optimisation du couple (t', T) : temps d'immobilisation dans le moule (t') et température de régulation (T) (Figure 136).

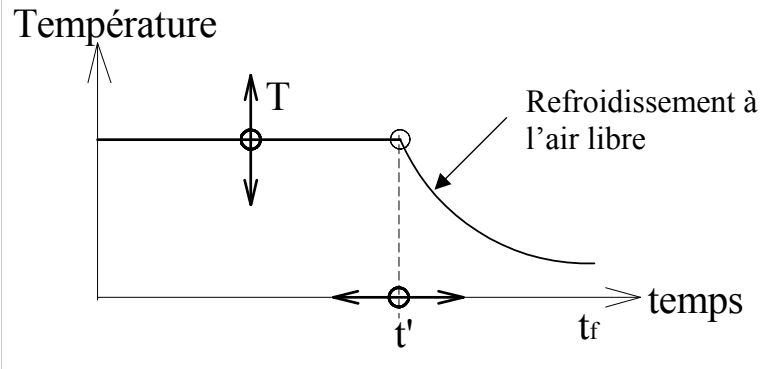


Figure 136 : Optimisation du couple : temps et température du cycle thermique du moulage

Ce couple optimal correspond à l'obtention du meilleur compromis entre la qualité des pièces obtenue à partir de l'homogénéité du champ de vulcanisation d'une part et la productivité issue de la durée d'immobilisation du moule d'autre part.

4.2.1. Optimisation de l'homogénéisation du taux de vulcanisation à 0,8 et 0,4

Comme exemple d'optimisation du temps d'immobilisation du moule, nous présentons sur la Figure 137 les temps optimisés pour différents niveaux de températures de régulation afin de minimiser l'écart entre la distribution du taux de vulcanisation calculée et deux niveaux de vulcanisation homogènes désirés de $\alpha=0,8$ et $\alpha=0,4$ à la fin de refroidissement à l'air libre.

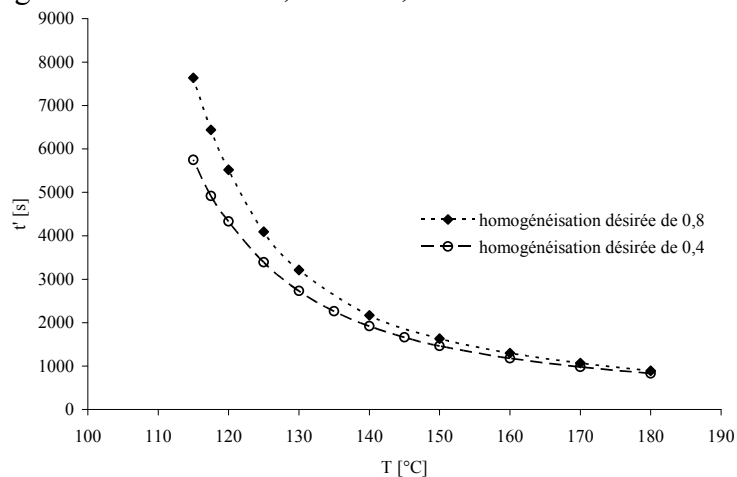


Figure 137 : temps optimisé en fonction de la température pour des distributions homogènes désirées de 0,8 et 0,4

Nous remarquons que les temps optimisés pour les températures élevées sont proches les uns des autres contrairement aux temps optimisés pour les faibles températures. Nous présentons sur la Figure 138 et le Tableau 12 respectivement le critère de convergence et les résidus du taux de vulcanisation pour le cas d'optimisation du temps d'immobilisation du moule pour une température constante de 140°C et une distribution homogène du taux de vulcanisation de 0,8.

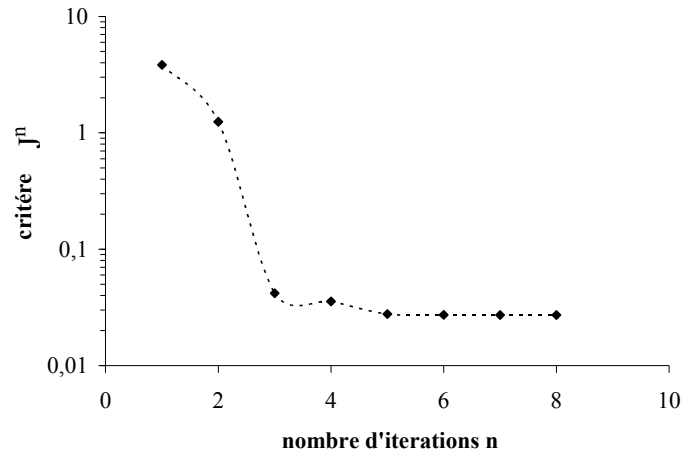


Figure 138 : Le critère de convergence pour le cas d'optimisation du temps d'immobilisation pour une température constante de 140°C

Position dans l'épaisseur z	$z=14mm$ (près de la surface)	$z=7mm$ (au quart de la pièce)	$z=0mm$ (au centre de la pièce)
Résidus du taux de vulcanisation	0,165	0,00156	-0,01188

Tableau 12 : Résidus du taux de vulcanisation pour le cas d'optimisation du temps d'immobilisation pour une température constante de 140°C et alpha cible de 0,8

Nous présentons sur la Figure 139 et la Figure 140 les distributions du taux de vulcanisation à la fin du refroidissement correspondantes à différentes valeurs du couple de temps et température (t' , T) optimisés par le calcul précédent.

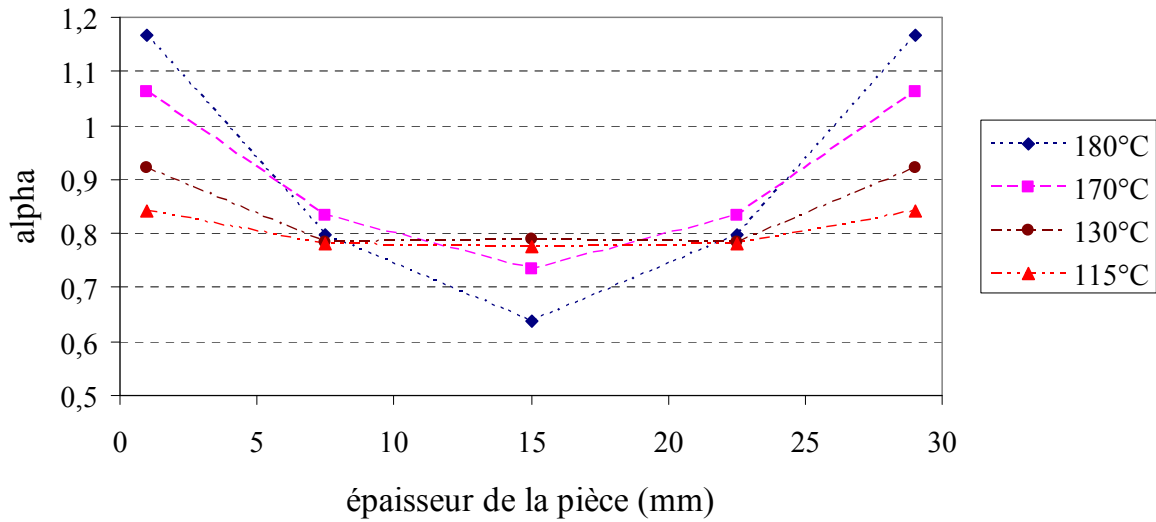


Figure 139 : distribution du taux de vulcanisation dans l'épaisseur de la pièce pour un niveau désiré de 0,8

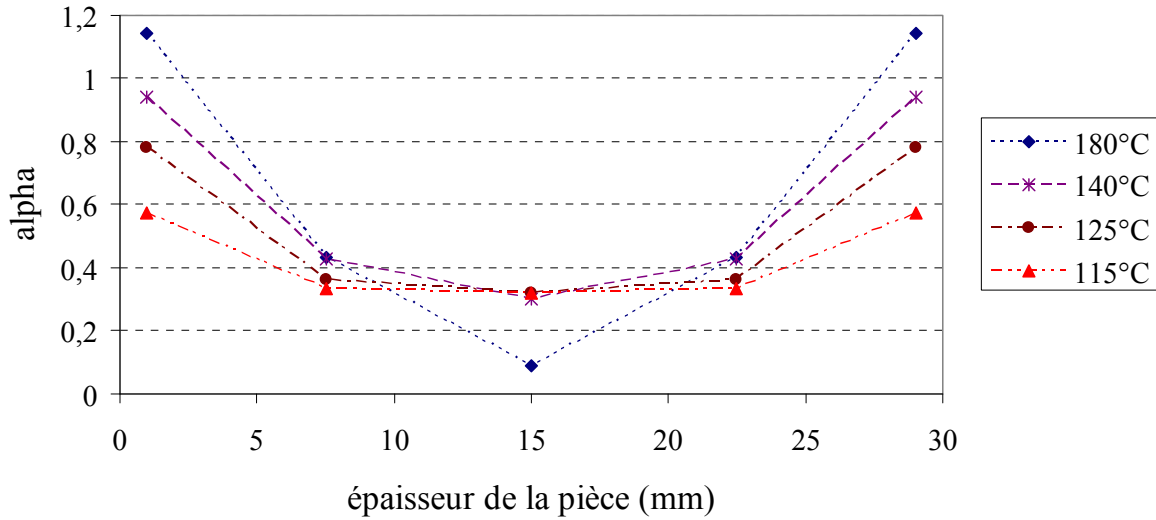


Figure 140 : distribution du taux de vulcanisation dans l'épaisseur de la pièce pour un niveau désiré de 0,4

Comme on pouvait s'y attendre, on constate que l'augmentation de la température permet de diminuer le temps d'immobilisation dans le moule. D'un point de vue industriel, une augmentation de la productivité engendre une diminution de l'homogénéité du taux de vulcanisation. Un compromis doit être choisi entre la productivité qui économise la durée d'immobilisation de la presse et la qualité des pièces proportionnelle à l'homogénéité du champ de vulcanisation. Afin de choisir le meilleur compromis : couple (t', T) optimal, nous proposons d'écrire l'évolution d'un indice de performance comportant un terme de productivité (P) et un terme de qualité (Q). Ce compromis est défini par le produit de ces deux critères construits dans les paragraphes suivants.

4.2.2. Construction du critère productivité (P)

Une augmentation de la productivité de $+\delta p$ se traduit par une diminution relative de la durée d'immobilisation de la presse $-\frac{\delta t}{t}$

Nous avons donc (Equation 141):

$$+\delta p = -\frac{\delta t}{t} \quad \text{Equation 141}$$

En intégrant l'Equation 141 nous avons :

$$\begin{aligned} \int +\delta p &= -\int \frac{\delta t}{t} \\ P &= -\ln(t) + Cte \\ P &= A \ln\left(\frac{1}{t}\right) \\ P &= -A \ln(t) \end{aligned} \quad \text{Equation 142}$$

L'évolution du critère de productivité (P) est tracée sur la Figure 141 en fonction du temps d'immobilisation optimisé pour différentes températures dans les cas d'optimisation pour des distributions homogènes du taux de vulcanisation désirées de 0,4 et 0,8.

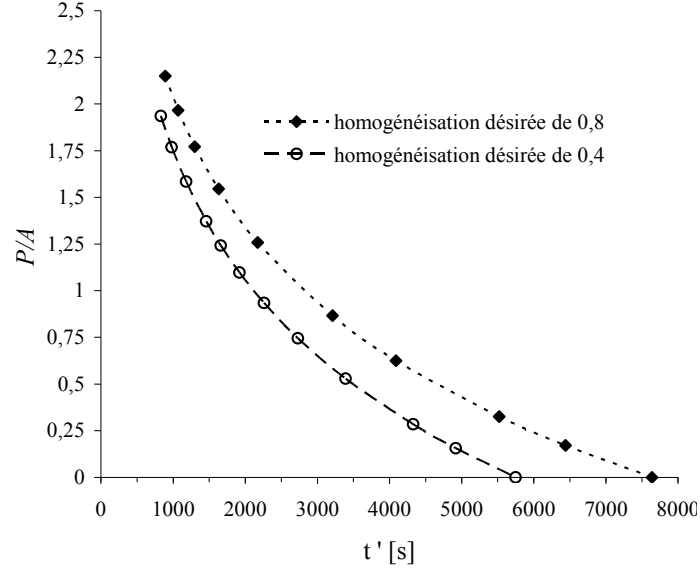


Figure 141 : Le critère de la productivité en fonction du temps optimisé pour des distributions homogènes désirées de 0,8 et 0,4

On constate une dégradation non linéaire de la productivité avec l'augmentation du temps optimisé de l'immobilisation du moule.

4.2.3. Construction du critère qualité (Q)

Une augmentation de la qualité $+\delta q$ se traduit par une diminution de la variation du taux de vulcanisation de $-\frac{\delta\alpha}{\alpha}$ dans l'épaisseur de la pièce.

Nous avons donc :

$$+\delta q = \frac{\left. \frac{\delta\alpha}{\alpha} \right|_1 - \left. \frac{\delta\alpha}{\alpha} \right|_2}{\left. \frac{\delta\alpha}{\alpha} \right|_1} \quad \text{Equation 143}$$

En intégrant l'Equation 143 nous obtenons (Equation 144) :

$$\begin{aligned} \int +\delta q &= - \int \frac{\delta \left(\frac{\delta\alpha}{\alpha} \right)}{\frac{\delta\alpha}{\alpha}} \\ Q &= -Ln \left(\frac{\delta\alpha}{\alpha} \right) + Cte \\ Q &= B Ln \left(\frac{1}{\frac{\delta\alpha}{\alpha}} \right) \\ Q &= -B Ln \left(\frac{\delta\alpha}{\alpha} \right) \end{aligned} \quad \text{Equation 144}$$

Le critère de qualité des pièces (Q) est tracé sur la Figure 142 en fonction du temps d'immobilisation optimisé pour différentes températures dans les cas d'optimisation pour des distributions homogènes du taux de vulcanisation désirées de 0,4 et 0,8.

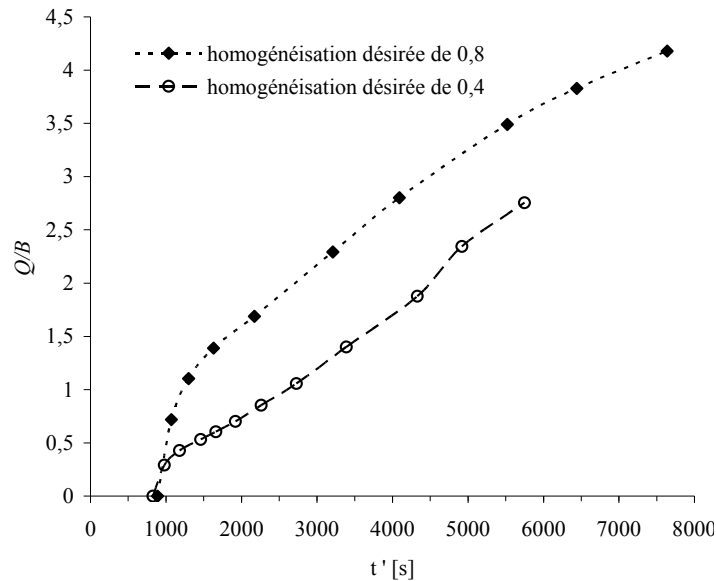


Figure 142 : Le critère de la qualité en fonction du temps optimisé pour des distributions homogènes désirées de 0,8 et 0,4

4.2.4. Construction d'un indice de performance

Le produit des deux critères, productivité et qualité, nous permet de définir un indice de performance représentatif du compromis entre la productivité et la qualité. Nous appelons cet indice de performance CPI (Curing Performance Indicator). Nous le présentons comme le produit (Equation 145) :

$$CPI = \frac{P}{P_{maxi}} \times \frac{Q}{Q_{maxi}} \quad \text{Equation 145}$$

Nous montrons sur la Figure 143 et la Figure 144 l'évolution du CPI en fonction du temps d'immobilisation t' , respectivement pour le cas d'une distribution du taux de vulcanisation homogène désiré de 0,8 et de 0,4.

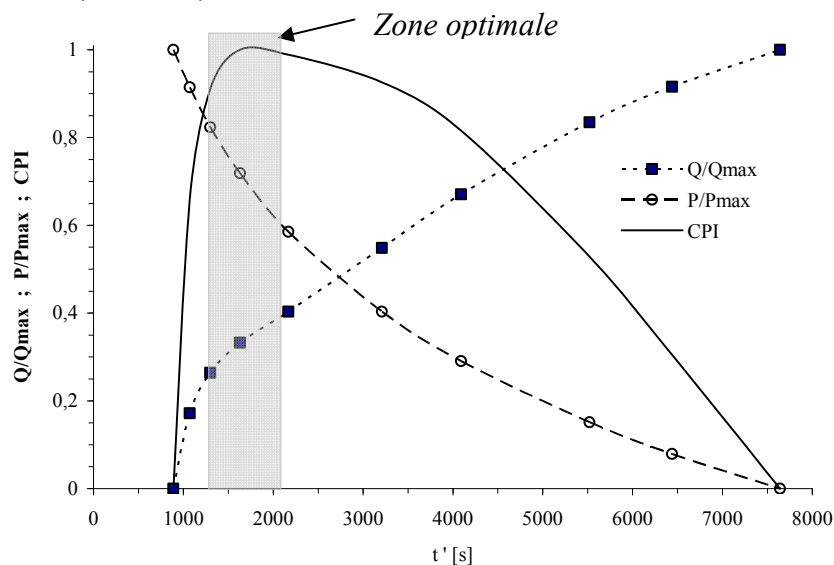


Figure 143 : L'évolution du CPI en fonction de temps optimisé pour des distributions homogènes désirées de 0,8

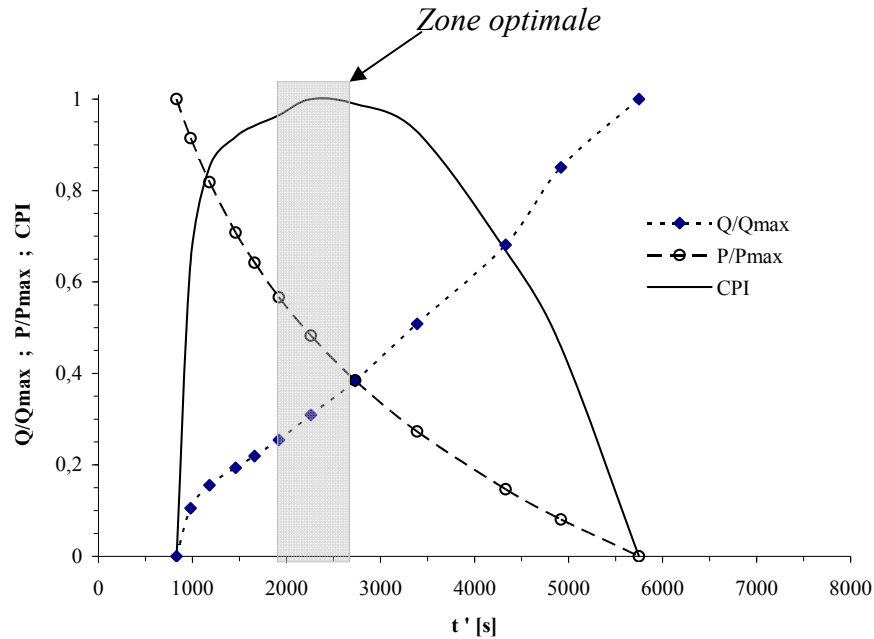


Figure 144 : L'évolution du *CPI* en fonction de temps optimisé pour des distributions homogènes désirées de 0,4

A partir de la Figure 143 et de la Figure 144, nous pouvons constater que l'indice de performance *CPI* passe par une valeur maximale indiquant la zone de meilleur compromis. Cette zone définit le couple optimal: temps d'immobilisation du moule et température de régulation. On peut remarquer que la zone du compromis optimale est assez proche de la zone de productivité maximale.

4.3. Conclusion

Nous avons proposé dans cette partie de notre étude, une méthode d'optimisation de temps d'immobilisation du moule régulé à température constante basée sur la détermination de la sensibilité du champ de vulcanisation aux variations de conditions aux limites au sein d'un algorithme de méthode inverse. Deux exemples d'optimisation ont été présentés afin d'obtenir l'homogénéisation du taux de vulcanisation α à la valeur de 0,8 et de 0,4 à la fin de refroidissement. Un compromis entre la qualité des pièces et la productivité du procédé est présenté par un indice de performance qui peut définir une fenêtre optimale de mise en œuvre.

5. Critères industriels et analyse des méthodes d'optimisation

Jusqu'à ce stade de notre étude, nous avons présenté différentes méthodes d'optimisation. Nos recherches étaient orientées vers l'obtention d'un taux de vulcanisation homogène dans l'épaisseur des pièces moulées à la fin de la phase de refroidissement. Du point de vue industriel, ceci est nécessaire pour éviter la réversion aux parois des pièces (excès de cuisson qui dégrade les propriétés mécaniques). Mais ceci n'est pas suffisant car dans l'industrie des élastomères, une pièce moulée de bonne qualité ne doit pas comporter de « porosités » ou présence de cavités au sein de la matière au moment du démoulage (signe de sous-cuisson qui entraîne une dégradation des propriétés mécaniques de la pièce). Cependant, aucune information n'est disponible sur l'état de vulcanisation lors de l'apparition de porosités dans les pièces. Ceci va faire l'objet de l'étude présentée dans la partie suivante avant d'étudier l'optimisation du cycle thermique nécessaire pour atteindre les deux critères industriels qui évitent la réversion et l'apparition de porosités.

5.1. Relation entre l'apparition de porosités et le taux de vulcanisation

Afin d'estimer la valeur minimale du taux de vulcanisation nécessaire pour éviter l'apparition des porosités dans la pièce, nous proposons d'effectuer diverses opérations de moulage en vue d'obtenir différentes positions du front de vulcanisation dans l'épaisseur. Ce front de vulcanisation sépare la zone poreuse de la zone compacte de la pièce. Nous avons recherché par le calcul le taux de vulcanisation correspondant dans chacun des cas et nous l'avons comparé avec les mesures. Nous avons utilisé, comme conditions aux limites, une température constante de 150°C appliquée pour différentes durées de moulage. Le refroidissement de la pièce est fait à l'air libre après son démoulage et sa découpe. La Figure 145 présente la consigne utilisée pour la campagne de moulage où t' est la durée variable de la consigne.

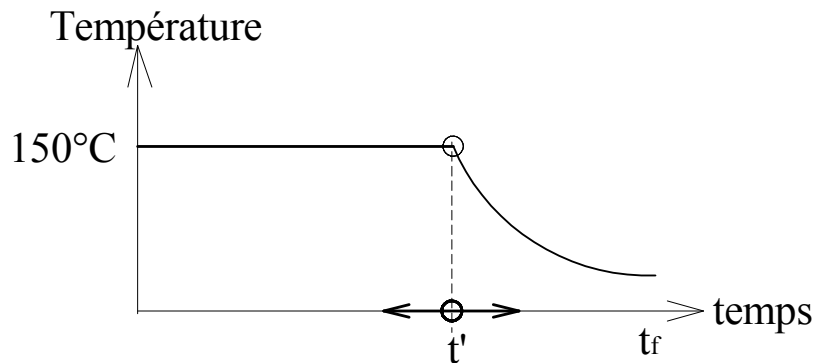


Figure 145 : Consigne utilisée avec un temps de cuisson variable (t') pour les moulages nécessaires à l'identification du critère d'apparition de porosités

La Figure 146 montre les photos des différentes pièces moulées avec des consignes de différentes durées.

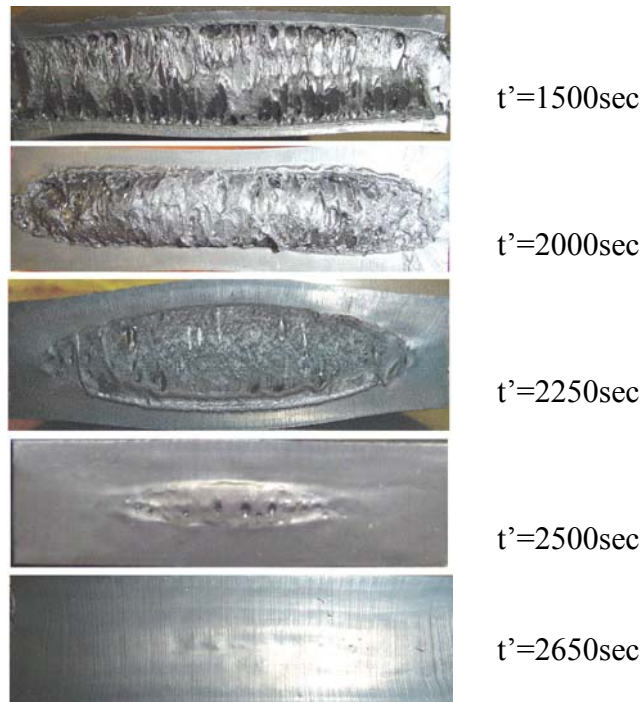


Figure 146 : Différentes pièces moulées avec différentes positions du front de vulcanisation

La mesure de la position du front de vulcanisation dans chacun des cas est comparée avec des résultats numériques issus des simulations utilisant les mêmes consignes des moulages. La mesure de la position du front de vulcanisation est effectuée à l'aide du contraste entre une zone brillante et une zone mate, une zone compacte et une zone poreuse. Cette position est montrée sur la Figure 147 pour les différents cas de moulage. L'incertitude de mesure est de $\pm 0,5 \text{ mm}$.

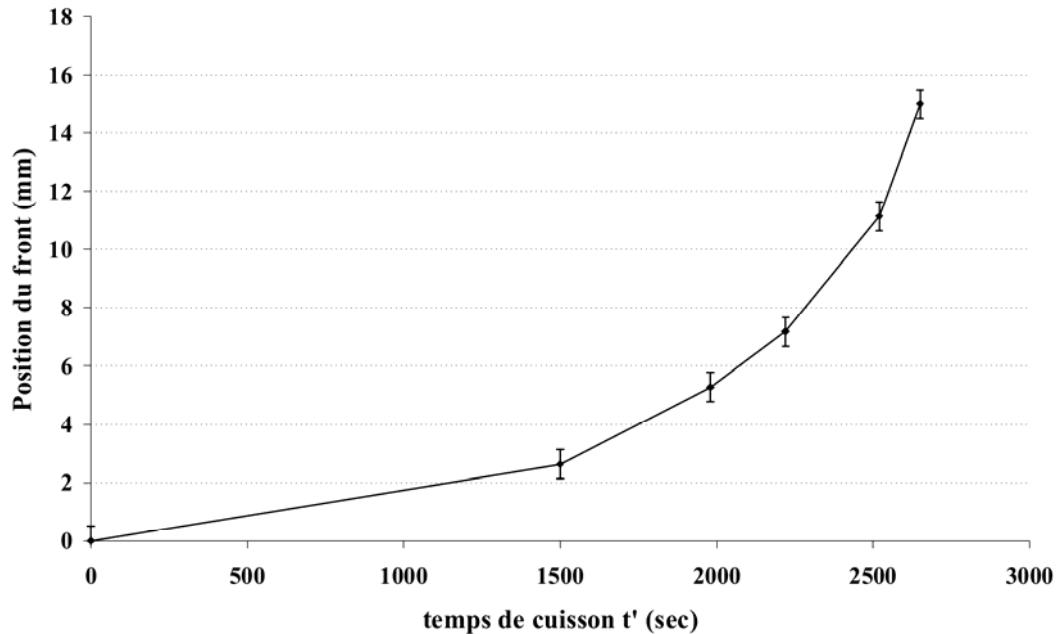


Figure 147 : Position du front de vulcanisation en fonction du temps de cuisson

Les différentes distributions du taux de vulcanisation issues des différents cas de moulage sont calculées par la simulation numérique utilisant les mêmes conditions aux limites que celles appliquées comme consignes de la campagne de moulage effectuée. Nous présentons sur la Figure 148 les différentes distributions du taux de vulcanisation calculées dans l'épaisseur de la pièce.

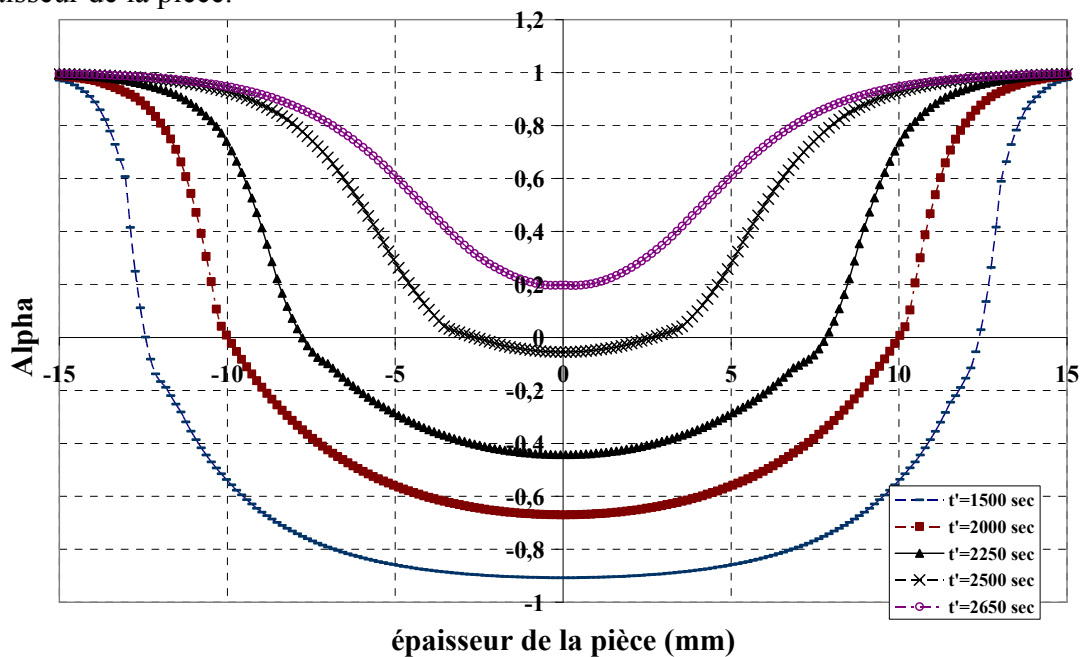


Figure 148 : Distributions calculées du taux de vulcanisation (alpha) pour les différents cas de la campagne de moulage

Le critère d'apparition de la porosité est déterminé par la superposition des mesures expérimentales de la position du front de vulcanisation avec ses incertitudes et les courbes des distributions du taux de vulcanisation calculées numériquement avec ses incertitudes liées à l'écart de temps entre le démoulage et la découpe de la pièce. La Figure 149 montre cette superposition dans un cas de moulage.

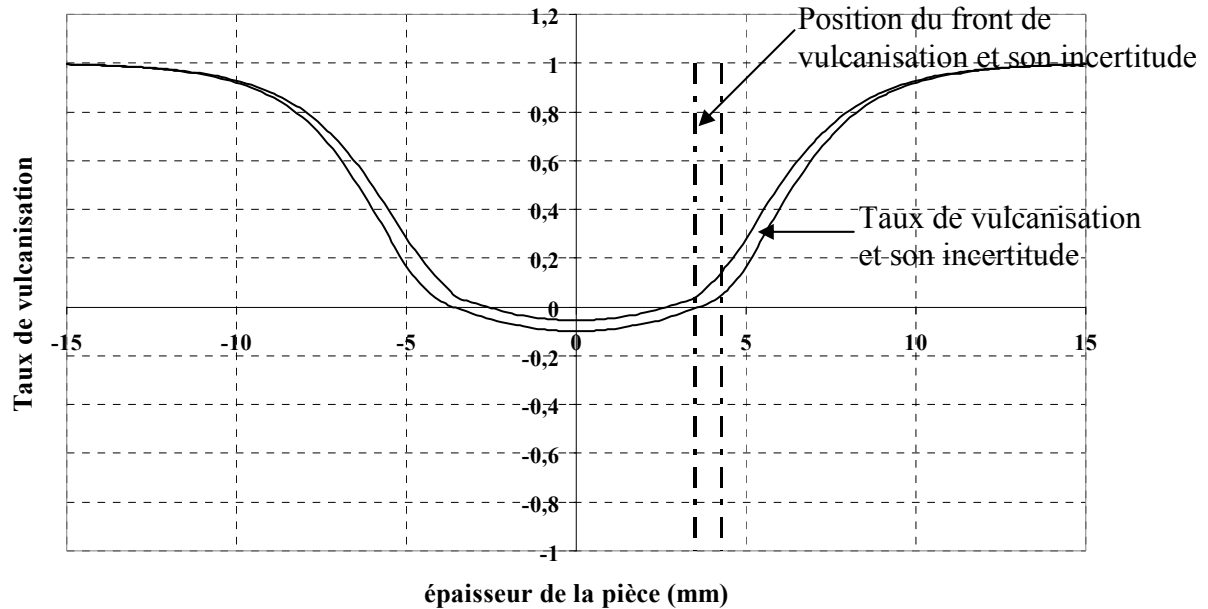


Figure 149 : Distribution calculée du taux de vulcanisation (α) et position mesurée du front de vulcanisation pour le moulage durant 2500 secondes

A partir de la superposition des mesures de la position du front de vulcanisation avec le calcul des distributions du taux de vulcanisation, nous avons constaté que la valeur nulle du taux de vulcanisation avec une incertitude de 0,05 ($\alpha = 0 \pm 0,05$) se situe à l'endroit d'apparition des porosités. Nous montrons sur la Figure 150 la position mesurée du front de vulcanisation en fonction de la position calculée du taux de vulcanisation lorsqu'il est nul ($\alpha = 0$).

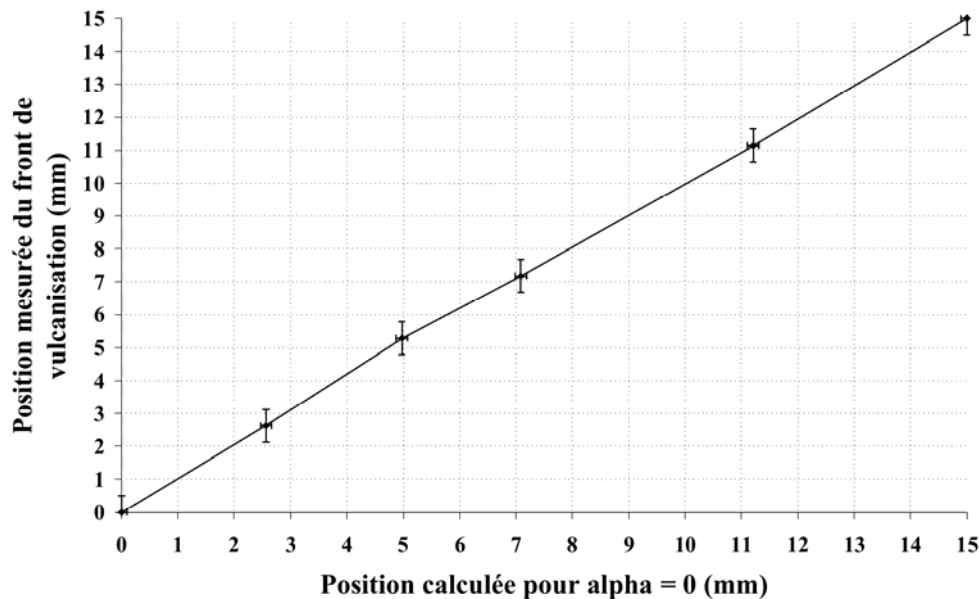


Figure 150 : Position mesurée du front de vulcanisation en fonction de la position calculée à $\alpha=0$

La courbe de la Figure 150 confirme la bonne concordance entre la position du front de vulcanisation mesurée et la valeur de la position z pour laquelle $\alpha = 0$.

5.2. Analyse des différentes méthodes d'optimisation respectant les critères industriels

Le cas de moulage suivant consiste à homogénéiser le taux de vulcanisation à la valeur de $\alpha=0,9$ à la fin de la phase de refroidissement tout en évitant la réversion et l'apparition de porosités à l'éjection. La méthode de réglage traditionnelle dans l'industrie consiste à appliquer une consigne de température de 170°C durant un temps nécessaire à éliminer les porosités à l'éjection de la pièce. Ce temps est défini par une série d'expériences successives. En utilisant les deux méthodes d'optimisation développées dans notre étude, nous avons calculé trois consignes différentes optimisées. La première consigne est obtenue en utilisant la méthode de *Levenberg-Marquardt* qui optimise le temps d'immobilisation du moule et la température de régulation. Les deux autres consignes sont obtenues en utilisant la méthode inverse qui optimise les niveaux de températures pour deux cas différents : modulation des températures de chauffage et refroidissement à l'air libre hors du moule d'un part et modulation des températures de chauffage et de refroidissement dans le moule d'autre part. Nous présentons sur la Figure 151 la consigne traditionnelle et les consignes optimisées par les différentes méthodes.

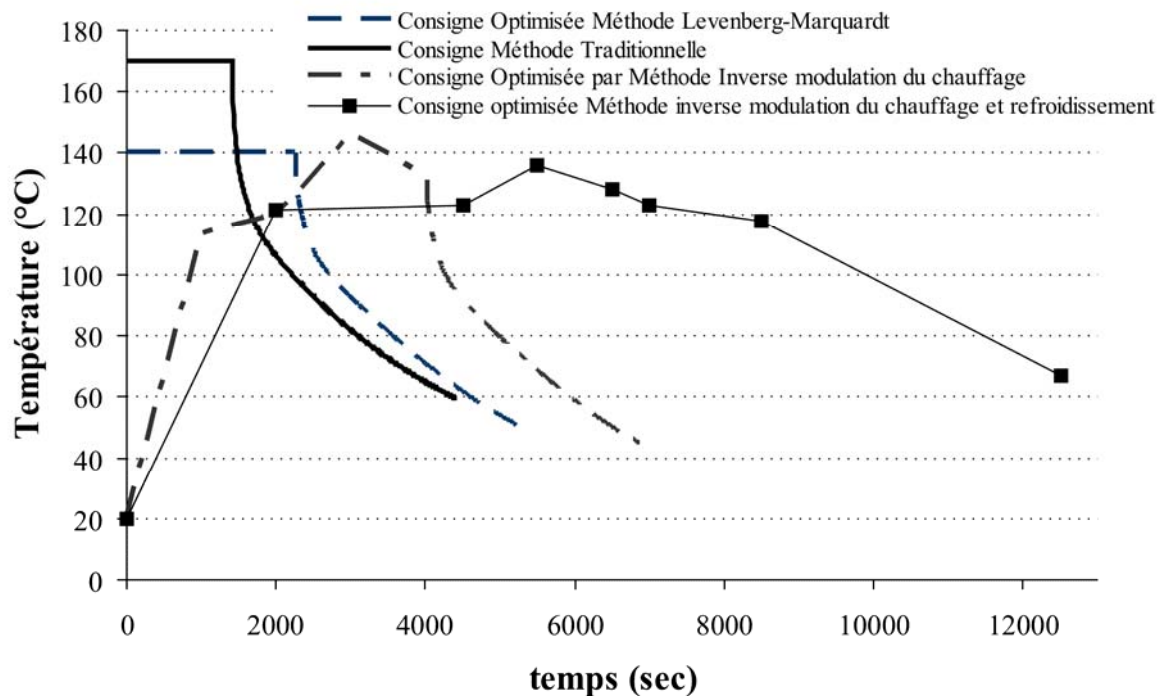


Figure 151 : Comparaison des différentes consignes optimisées et la consigne traditionnelle

Nous remarquons que la consigne optimisée par la méthode de *Levenberg-Marquardt* possède un temps d'immobilisation du moule de *2240 secondes*, supérieure à celui de la consigne traditionnelle qui est de *1400 secondes* ainsi qu'une température de 140°C , inférieure à la consigne de 170°C de la méthode traditionnelle. Les consignes optimisées par la méthode inverse montrent des temps d'immobilisation du moule supérieurs, ce qui diminue la productivité des cycles utilisant ces consignes. Nous présentons sur la Figure 152 et la Figure 153 une comparaison entre les distributions du taux de vulcanisation respectivement au moment de l'éjection de la pièce et à la fin de la phase de refroidissement pour les différentes consignes utilisées.

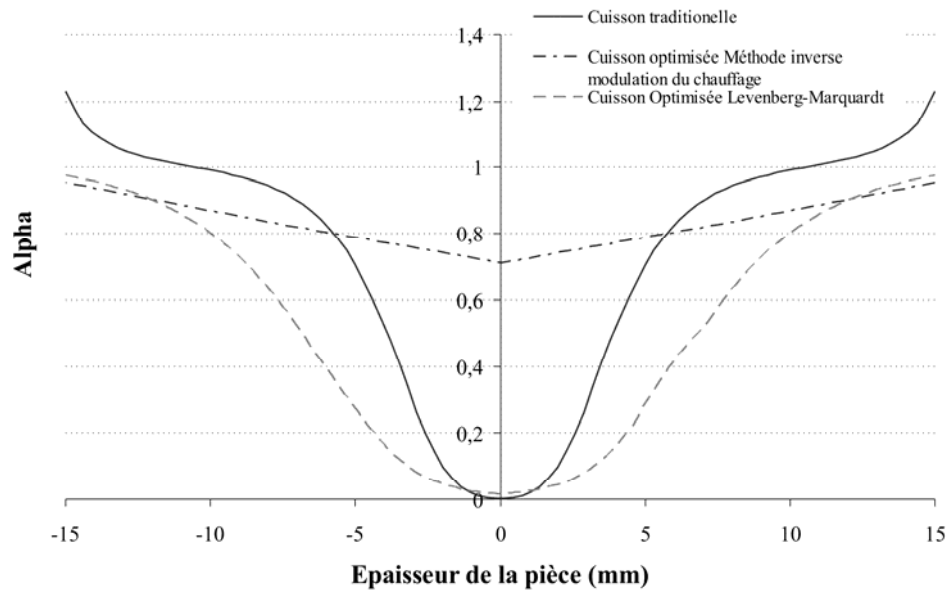


Figure 152 : Comparaison de la distribution du taux de vulcanisation pour les consignes optimisées et celle traditionnelle au moment de l'éjection de la pièce

La Figure 152 montre que les porosités sont évitées lors de l'éjection de la pièce dans les différents cas de moulage. Cependant, la réversion est atteinte sur les parois de la pièce lors de l'utilisation de la consigne traditionnelle.

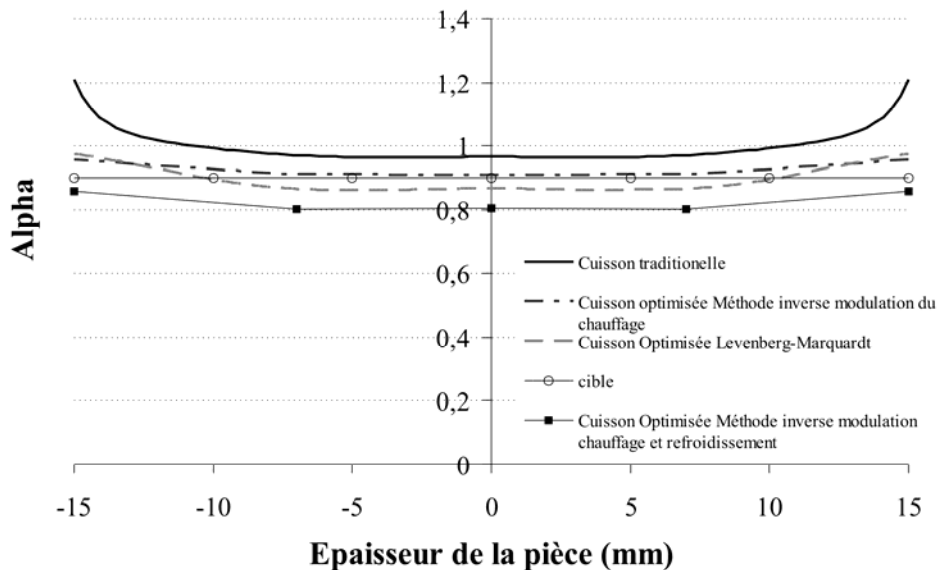


Figure 153 : Comparaison de la distribution du taux de vulcanisation pour les consignes optimisées et celle traditionnelle à la fin de la phase de refroidissement

La Figure 152 et la Figure 153 montrent que notre but d'éviter les porosités à l'éjection et la réversion en fin de cycle est atteint par toutes les consignes optimisées. Cependant, les différences des distributions de l'état de vulcanisation sont assez faibles à la fin des cycles, à l'exception de la cuisson traditionnelle qui montre la réversion aux parois de la pièce. Ainsi nous pouvons distinguer les quatre types de cuisson par les caractéristiques suivantes :

- Cuisson traditionnelle : le temps d'immobilisation du moule est court ce qui augmente la productivité, mais la réversion est très probable aux parois des pièces.

- Cuisson optimisée par la méthode de Levenberg-Marquardt : un bon compromis entre la qualité et la productivité est obtenu à condition de prendre en compte le bon contrôle de l'instant de l'éjection de la pièce durant le moulage ainsi que le contrôle des conditions ambiantes de l'atelier lors du refroidissement à l'air libre. Un mauvais contrôle peut entraîner une sous-cuisson ou un excès de cuisson.
- Cuisson optimisée par la méthode inverse en refroidissant la pièce hors du moule : la productivité utilisant ces cycles optimisés est moins bonne que celles utilisant les cycles optimisés par la méthode de Levenberg-Marquardt. Cependant la qualité des pièces est bonne à la condition de contrôler les conditions d'ambiance de l'atelier lors du refroidissement à l'air libre.
- Cuisson optimisée par la méthode inverse en refroidissant la pièce dans le moule : la productivité utilisant ces cycles optimisés est la moins bonne. Cependant, la qualité des pièces est la meilleure assurée puisque le refroidissement est contrôlé dans le moule indépendamment des conditions ambiantes.

6. Conclusion

Après la validation de notre prédiction du champ de température et d'état de vulcanisation dans la pièce suite à des consignes quelconques appliquées lors du moulage, nous avons optimisé les cycles thermiques afin de maîtriser la distribution du taux de vulcanisation dans l'épaisseur de la pièce étudiée. Nous avons mis en œuvre un nouveau modèle d'écriture du taux de vulcanisation. Nous avons ainsi introduit la prise en considération de l'avancement de la réaction dans les phases d'induction et de réversion. Comme nous l'avons montré, ceci nous a permis de gagner en sensibilité sur les temps courts et de pouvoir ainsi élargir l'horizon d'optimisation du cycle thermique.

Nous avons également présenté le développement de deux méthodes d'optimisation. D'une part la méthode inverse dédiée à l'estimation des niveaux de températures du cycle optimal, cette méthode possède une originalité qui réside dans la modification du type de conditions aux limites dans le temps pour passer d'une température imposée par les parois du moule à une condition d'échange radiato-convectif en dehors du moule. D'autre part la méthode de Levenberg-Marquardt qui optimise le couple : temps d'immobilisation du moule et température constante du moule nécessaire pour s'approcher au plus près du champ de vulcanisation désiré.

CONCLUSION

Les échanges thermiques contrôlent la réaction de vulcanisation dans les procédés de mise en œuvre. La maîtrise de la vulcanisation des pièces épaisses est un défi industriel. Notre travail a porté essentiellement sur la prédiction et le contrôle de l'état de vulcanisation des pièces en caoutchouc moulées, ceci en optimisant et en contrôlant les conditions thermique de moulage.

Après avoir présenté d'une manière générale les principales matières premières ainsi que la mise en œuvre des matériaux en caoutchouc, nous nous sommes penchés sur le problème de la cuisson des pièces épaisses.

Afin de pouvoir modéliser et simuler la vulcanisation du caoutchouc, nous avons présenté, dans le chapitre II, la caractérisation des propriétés thermiques et cinétiques du mélange NR Thermel. Nous utilisons la loi d'Isayev et Deng pour décrire la cinétique de vulcanisation. Nous avons modifié cette loi afin de décrire l'avancement de la réaction durant la phase d'induction et la phase de réversion. Nous avons obtenu un bon accord entre les calculs d'états de vulcanisation effectués avec le logiciel de simulation et les résultats expérimentaux d'une étude effectuée par Isayev et Wan.

La validation de la pertinence de l'outil numérique de prédiction et de quantification du taux de vulcanisation a nécessité la conception d'un dispositif expérimental de moulage. Nous avons détaillé, dans le chapitre III, la conception et la réalisation du dispositif expérimental. Cet appareillage de moulage de pièces élastomères permet de maîtriser le champ de température, il est complété par un système original de mesure de température au sein des pièces moulées, peu perturbant pour le champ de température.

La modélisation et la simulation de la thermique ainsi que la cinétique de la vulcanisation du caoutchouc sont validées par des mesures expérimentales. Ceci est présenté dans le chapitre IV. La thermique de la mise en œuvre est validée par la comparaison des évolutions des températures calculées et mesurées au sein de la pièce durant toute la mise en œuvre. La cinétique de vulcanisation est validée par l'aspect visuel de la position du front de vulcanisation ainsi que par des mesures du taux de vulcanisation dans les pièces moulées.

Nous avons optimisé les cycles thermiques afin de maîtriser la distribution du taux de vulcanisation dans l'épaisseur de la pièce étudiée. Nous avons présenté le développement de deux méthodes d'optimisation : l'une est la méthode inverse dédiée à l'estimation des niveaux de températures du cycle optimal et l'autre est la méthode de Levenberg-Marquardt qui optimise le temps de moulage et la température nécessaire pour s'approcher au plus près du champ de vulcanisation désiré.

Nous pouvons dire que d'une manière générale les objectifs initiaux que nous nous étions fixés ont été atteints. L'appareillage de validation développé ainsi que sa méthodologie thermique associée ont donné des résultats satisfaisants.

De même, le modèle de simulation donne de bons résultats et peut être très facilement modifié pour traiter le moulage de mélanges différents. Pour ce qui est de la méthode d'optimisation, sa modification pour un autre matériau est également très facile et peut être transportée à un grand nombre de procédés d'élaboration (autoclave, extrusion, vulcanisation en continu...).

A la suite de ce travail de nombreux aspects peuvent encore être développés. Nous citons :

- L'amélioration du développement de la méthode inverse d'optimisation des cycles thermiques afin d'avoir des convergences robustes moins sensibles au cycle initial ou au nombre de paramètres à identifier.
- La définition d'autres critères liés à la qualité des pièces et à la productivité (critère d'éjection...), ceux-ci peuvent ajouter des contraintes à la méthode d'optimisation limitants la fenêtre de recherche du cycle optimal.
- L'amélioration de la méthode d'optimisation Levenberg-Marquart par la recherche directe du CPI suite à un critère de convergence prenant en compte à la fois la qualité des pièces et la productivité.

A la suite du projet THERMEL des perspectives peuvent être développés. Nous citons :

- L'utilisation de l'outillage développé pour analyser l'échauffement par dissipation visqueuse lors du transfert ou l'injection. Ceci peut aboutir à une réduction des temps de cuisson par échauffement dans les canaux et à la prévention des risques de grillage lors de l'écoulement.
- Utilisation de la démarche actuelle et du moule instrumenté pour la modélisation de la thermique d'adhésion de mélanges caoutchoucs sur différents supports.
- Mise au point d'un dispositif de mesure spécifique pour la caractérisation des mélanges dans les conditions de mise en œuvre.
- Extension du modèle issu de ce travail à des géométries plus complexes.
- Mise en place de systèmes de chauffage multizone et optimisation du positionnement des zones de chauffage et refroidissement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [AND 05] M. ANDRE, P. WRIGGERS, « *Thermo-mechanical behaviour of rubber materials during vulcanization* ». International Journal of Solids and Structures, 42, 4758-4778 (2005)
- [ARR 07] A. ARRILLAGA, A.M. ZALDUA, R.M. ATXURRA, A.S. FARID «Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds». European Polymer Journal, 43, 4783-4799 (2007)
- [BAI 97] J.L. BAILLEUL, « Optimisation du cycle de cuisson de pièces épaisses en matériau composite. Application à un preimprégné résine époxyde / fibre de verre ». Thèse « Transfert thermique », ISITEM, Université de Nantes (1997)
- [BAK 47] J.W. BAKER, J.B. HOLDSWORTH « *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, 26, 713-726 (1947)
- [BAT 63] L. BATEMAN, C.G. MOORE, M. PORTER, B. SAVILLE «*Chemistry of vulcanisation*», dans L. BATEMAN (dir.) The chemistry and physics of rubber-like substances, McLaren, Londres (1963)
- [BEC 85] J.V. BECK, « Inverse heat conduction: ill posed problem », Wiley Interscience, New York, NY, (1985).
- [BOU 90] A. BOUSSICAUD, « *Calcul des pertes de charges* », les Editions Parisiennes (1990).
- [BOU 97] M-N. BOUCHEREAU « *Génie Mécanique des Caoutchoucs* ». APOLLOR, INPL (1997)
- [BRA 80] D.W. BRAZIER, G.H. NICKEL, Z. SZENTGYORGHY «*Enthalpic analysis of vulcanization by calorimetry. Thiuram monosulfide /sulphur vulcanization of NR, BR, SBR* ». Rubber Chemistry and Technology 53:160 (1980)
- [BRA 80 b] D.W. BRAZIER «*Calorimetric studies of rubber vulcanization and vulcanisates*». GRASSIE N., Volume 3, 27 (1980)
- [BRI 93] J-S. LE BRIZAUT, D.DELAUNAY, B.GARNIER, Y.JARNY, «*Implementation of an inverse method for identification of reticulation kinetics from measurements in a thick piece sample* », Int. Journal of Heat and Mass Transfer, 36 (16), 4039-4047, (1993).
- [CHE 06] A. CHEYMOL, « *Mise en œuvre des élastomères*». Traité MIM, série polymères, Hermès Lavoisier (2006)
- [CLA 64] N.E. CLAXTON, J.W. LISKA «*Calculation of state of cure in rubber under variable time temperature conditions* ». Rubber Age, 9, 237-244 (1964)
- [COR 64] A.Y. CORAN, «*Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics*». Rubber Chemistry and Technology, vol.37 pp. 689-697 (1964)
- [DEC 63] GE. DECKER, RW. WISE, D. GUERRY, «*An oscillating disk rheometre for measuring dynamic properties during vulcanization*». Rubber chemistry and technology, vol.36 (1963)
- [DEL 82] D. DELAUNAY, P. CARRE, «*Dispositif de mesure automatique de la conductivité thermique des matériaux à changement de phase*» Revue Phys. Appli. 17 avril (1982).
- [DET 97] R. DETERRE, G. FROYER, «*Introduction aux matériaux polymères*», Tec & Doc, Paris (1997)
- [DEN 89] J.S. DENG, A.I. ISAYEV, « *Injection molding of rubber compounds: Experimentation and simulation*» 136st Meeting of rubber division, ACS,

- Detroit, Paper N°112 (1989).
- [DEN 91] J.S. DENG Meeting of rubber division, ACS, Detroit Michigan, October 8-11, Paper N°55 (1991).
- [DIC 95] J.S. DICK, H. PAWLOWSKI «*Alternate instrumental methods of measuring scorch and cure characteristics*». Polymer Testing, 14, 45-84 (1995)
- [DIM 03] F. DIMIER, «*Injection de système réactifs : Détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation* ». Thèse « Sciences et Génie des Matériaux », Ecole Nationale des Mines de Paris (2003)
- [DIN 96] R. DING, I. LEONOV, Y. CORAN, «*A study of the vulcanization kinetics of an accelerated sulfur SBR compounds*». Rubber chemistry and technology, vol.69 n°1 (1996), pp. 81-91
- [FAN 02] R.L. FAN, Y. ZHANG, C. HUNANG, P. GONG, Y. ZHANG «*Simulation and verification for sulphur accelerated vulcanization of gum natural rubber compound* ». Rubber Chemistry and Technology 75:287 (2002)
- [FLE 87] R. FLETCHER, «*Practical Methods of Optimisation* », Second Edition, John Wiley, Chichester and New York, (1987)
- [FLO 53] J.P. FLORY «*Principles of polymer chemistry* ». Cornell University Press (1953)
- [FLO 43] P.J. FLORY, J. RHENER «*Statistical mechanics of cross-linked polymers networks*». Journal of Chemistry and Physics 11,521-526 (1943)
- [FLO 69] J.P. FLORY «*Statistical Mechanics of Chains Molecules* ». Wiley Intersciences, New York (1969)
- [GAR 90] B. GARNIER, «*Etude de couplage entre transferts thermiques et une réaction chimique. Application à la vulcanisation du caoutchouc* ». Thèse « Transfert thermique », ISITEM, Université de Nantes (1990).
- [GEB 94] R.B. GEBART, «*Critical parameters for heat transfer and chemical reactions in thermosetting materials*». Journal of Applied Polymer Sciences 52, 153-168 (1993).
- [GEN 74] A.N. GENT, J.Polym.Sci. Polym.Symp. 48, 1 (1974).
- [GEN 78] A.N. GENT, dans F.R. EIRICH (dir.) «*Science and Technology of Rubber* ». Academic Press, New York (1978).
- [GEN 99] G. GENT, «*Handbook of fillers* ». Chem. Tech. Pub. (1999).
- [GHO 99] P. GHOSH, S.KATARE, P.PATKAR, J.CARUTHERS «*Kinetic model for sulfur vulcanisation for natural rubber*». 156th ACS Rubber Division Meeting, Conference preprints, Orlando (1999).
- [GRE 99] I.H. GREGORY, A.H. MUHR, A.B. IMIZAN «*Prediction of state of cure throughout rubber components*». Journal of Rubber Research 2(1):1-22 (1999).
- [GRO 05] J-P.E. GROLIER «*Advances experimental techniques in polymer thermodynamics*». Journal of Chemistry and Thermodynamics 37, 1226-1238 (2005).
- [GUI 84] J.L. GUINDOLLET, «*Les Latex* ». Technique de l'Ingénieur, A 7 725 (1984).
- [GUY 95] G.GUYONVARCH, «*Analyse et optimisation des transferts thermiques couplés lors du moulage de matériaux composites par transfert de résine (procédé RTM). Application à la pièce automobile d'aspect en polyesters / fibres de verre.*», Thèse « Transfert thermique », ISITEM, Université de Nantes (1995)
- [IFO 84] IFOCA, Groupe français d'études et d'applications des polymères «*Synthèse,*

propriétés et technologie des élastomères » (1984).

- [ISA 87] A.I. ISAYEV, «*Injection moulding of rubber compounds in 'injection and compression moulding fundamentals'*». New York, Marcel Dekker, 435-479 pp. 689-697 (1987).
- [ISA 96] A. ISAYEV, M. WAN, RUBBER CHEM. TECHNOL **69**, 277 (1996).
- [ISA 87] A. ISAYEV, J. DENG, «*Nonisothermal vulcanization of rubber compounds*» Rubber chemistry and technology, vol.69 (1987), pp. 277-312
- [JAR 93] Y. JARNY, D. DELAUNAY, J-S. LE BRIZAUT, « Inverse analysis of the elastomer cure control of vulcanisation degree » 1st Int. Conf. on inverse problems in engineering, theory and practice, Palm Coast, Florida, June 13-18-1993.
- [KAM 73] M.E. KAMAL, S. SOUROUR, « *Kinetics and thermal characterisation of thermoset cure*» Polymer Engineering Sciences, vol.13, pp. 59-64 (1973)
- [KAM 80] M. R. KAMAL, M.E. RYAN, «*The Behavior Of Thermosetting Compounds in injection molding Cavities*». Polym. Eng. Sci., vol.20, pp. 859-867 (1980)
- [KAR 95] S. KARAM, « *Modélisation de l'injection des élastomères chargés : approche expérimentale et théorique* ». Thèse « Sciences et Génie des Matériaux », Ecole Nationale des Mines de Paris (1995).
- [KAY 93] W.M. KAYS, M.E. CRAWFORD et B. WEIGAND – Convective Heat and Mass Transfer – *Mac Graw Hill* (1993)
- [KOE 91] J.L. KOENIG, M.ANDREIS, « *Application of solid state NMR spectroscopy too sulfur vulcanised natural rubber*». Dans L.J. Mathias (dir.), Solid state NMR of polymers, Plenum Press, New York (1991).
- [KOS 03] M. KOSCHER, « *Etude de l'extrusion monovis de mélanges d'élastomères. Approche expérimentale et simulation numérique*». Thèse « Sciences et Génie des Matériaux », Ecole Nationale des Mines de Paris (2003).
- [LA CHA 04] C. de La CHAPELLE, « *Développement d'une technique torsionnelle dynamique pour l'étude du comportement non-linéaire de matériaux élastomères non-vulcanisés*» Thèse « Chimie et physico-chimie macromoléculaire », Université Paris VI Pierre et Marie Curie (2004)
- [LEB 96] J. L. LEBLANC, «*Rhéologie des élastomères et mise en œuvre des polymères*». Artel (1996) Namur, Belgique.
- [LEG 80] J.LEGRAS, « Algorithmes et programmes d'optimisation non linéaire avec contraintes. Application au control optimal », Edition MASSON (1980).
- [MAR 63] J.E. MARK « *Science and Technology of Rubber* ». Academic Press, San Diego (1994).
- [MAU 85] P.D. MAURO, Proc in International Rubber Conference Kyoto, Japan: Japan Society of Rubber Industry (1985).
- [MIN 89] MINOUX, « Programmation mathématique, théorie et algorithmes », Tome 1 & 2, Edition DUNOD (1989).
- [MOO 40] M. MOONEY, J.Appl.Phys., 11, 582, 1940.
- [MON 92] RPA 2000 – Rubber Process Analyser – Notice MONSANTO (1992).
- [MOR 95] Mori M. et Koenig J.L., «*Solid state C-13 NMR studies of vulcanized elastomers*», Rub. Chem. Tech., 68, 551-562 (1995).
- [MUL 63] L. MULLINS, A.G. THOMAS dans L.BATEMAN (dir.), «*The chemistry and physics of rubber-like substances* » John WILEY and sons, New York (1963).

- [NAU 75] J.L.NC. NAUGHTON, C.T. MORTIMER «*La calorimétrie différentielle à balayage*». Perkin Elmer Corporation (1975).
- [NOZ 07] Sh. NOZU, H. TSUJI, M. ITADANI, W. FUJIWARA, K. OHNISHI «*Study of cure process of thick solid rubber*». Journal of Materials Processing Technology 11, 231 (2007).
- [OUD 93] Ch. OUDET «*Polymères, Structure et Propriétés* ». MASSON, Paris (1993).
- [OZI 00] N. OZISIK, H. ORLANDE, «*Inverse Heat transfer* », Taylor & Francis (2000).
- [PER] J.Ph. PEREZ, A.M. ROMULUS, Thermodynamique, fondements et applications, p155 édition Masson
- [PER 98] J. PEREZ «*Physics and Mechanics of Amorphous Polymer* ». Ed. A.A. Balkema, Rotterdam/Brookfield (1998).
- [SEZ 84] J.A. SEZNA, «*Rubber processing prediction by modelling* ». The Energy Rubber Group Meeting, September 27, Houston, Texas (1984).
- [SER 93] J.B. SERIER «*Histoire du caoutchouc* ». Desjonqueres, Paris (1993)
- [SEZ 93] J.A. SEZNA, Meeting of rubber division, ACS, Denver, Colorado, May 18-21, Paper N°69 (1993).
- [SHE 66] C.J. SHEEHAN et A.L. BISIO, «*Polymer / solvent interaction parameters*». Rub. Chem. Tech., 39,149-192 (1966).
- [SKI 72] T.D. SKINNER, «*The CBS accelerated sulfuration of natural rubber and cis-1,4-polybutadiene*». Rubber chemistry and technology, vol.45 pp. 182-192 (1972)
- [SOB 88] M. SOBHANIE, J.S. DENG, A.I. ISAYEV «*Simulation and experimental studies of injection moulding of rubber compounds*». International Seminar on Elastomers Symposium Proceedings, Appl. Polym. Symp. 44, Akron, Oh., 115-165 (1988)
- [SOB 89] M. SOBHANIE, J.S. DENG, A.I. ISAYEV, Journal of Applied Polymer Science: Applied polymer Symposium, 44, 115 (1989).
- [SOM 00] N. SOMBATSOMPOP, W. CHAIWATTANPIPAT, «*Temperature distribution of molten polypropylene during injection molding*». Advances in Polymer Technology, Vol. 19, No. 2, 79-86 (2000).
- [SNC 06] Syndicat National du Caoutchouc et des Polymères, Site web www.lecaoutchouc.com
- [TAL 95] A.G. TALMA, R.N. GATTA, A.H.M. SCHOTMAN, W.H. HELT «*Reversion chemistry: Compensation of reversion and application possibilities by using 1, 3-biscitraconimidomethylbenzene*». 148th ACS Rubber Division, Conference preprints, Cleveland, paper 64, 1-21 (1995).
- [TRE 58] L.R.G. TRELOAR «*The Physics of Rubber Elasticity* ». Clarenton Press, Oxford (1958).
- [WAR 80] J. WARSCHNITTER «*A la rencontre d'Hutchinson* ». Chottard et Associés, Paris (1980).
- [WAR 87] R.L. WARLEY, R.J. DEL VECCHIO, «*Comparisons of methods of state of cure determination*» 131st Meeting of rubber division, ACS, Montreal, Quebec, Canada, May 26, Paper N°29 (1987).
- [WON 91] S.W. WONG, K.C. FRISCH, «*Studies of catalysed isocyanate reactions by high performance liquid chromatography*». Progress Rubber and Plastic technology, 7, 243-270 (1991).

ANNEXES

ANNEXES	155
Annexe 1	156
Notions et équations de la rhéologie	156
Annexe 2	157
Différentes méthodes de détermination du temps d'induction	157
Annexe 3	161
Analyse numérique	161
Annexe 4	163
Protocole de mesure de la conductivité thermique par la méthode de la plaque chaude gardée	163
Annexe 5	164
Dispositif expérimental et moule	164
Annexe 6	166
Descriptions de différents moyens expérimentaux	166
Annexe 7	168
Dimensionnement du circuit de chauffage du moule	168
Dimensionnement du circuit de refroidissement du moule	170
Annexe 8	172
Calcul de perte de charges du système de refroidissement	172
Annexe 9	173
Conditions de mesure thermique par DSC	173
Annexe 10	175
Détails du calcul du modèle inverse en 2-D axisymétrique considérant le refroidissement hors du moule	175

Annexe 1

Notions et équations de la rhéologie

L'élasticité se définit comme la propriété d'une éprouvette d'un matériau de retrouver sa géométrie initiale après avoir subi une contrainte de déformation. La *loi de Hooke* décrit le comportement de déformation élastique de cisaillement d'un solide idéal. Cette loi définit la *contrainte de cisaillement* σ par le rapport de la force F appliquée sur la surface S :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{Équation 146}$$

La déformation γ est proportionnelle à la contrainte et l'Équation 147 définit un coefficient G , appelé *module de cisaillement* [LEB 96] :

$$\sigma = G \times \gamma \quad \text{Équation 147}$$

La loi de Newton décrit le comportement d'un fluide idéal et elle définit la viscosité du matériau par la proportionnalité entre la *contrainte de cisaillement* σ et la *vitesse de cisaillement* $\dot{\gamma}$ [DET 97] :

$$\sigma = \eta \times \dot{\gamma} \quad \text{Équation 148}$$

Au-delà de leur température de transition vitreuse, la plus part des matériaux polymères non réticulés présentent une réponse complexe lorsqu'ils sont soumis à une déformation. Ils ont un comportement *viscoélastique*, c'est-à-dire un comportement intermédiaire entre celui d'un solide de Hooke idéal et un liquide newtonien idéal. La réponse à la fois visqueuse et élastique des matériaux polymères dépend des conditions d'application de la déformation. On observe un *comportement viscoélastique linéaire* lorsque la déformation est petite et lente. Lorsqu'elle est grande ou rapide, le comportement devient *viscoélastique non linéaire*.

Le *régime rhéologique dynamique* donne accès aux propriétés viscoélastiques des liquides polymères en permettant - du moins dans le domaine linéaire - de séparer les réponses élastique et visqueuse. On est en régime dynamique lorsqu'on soumet le matériau à une déformation évoluant dans le temps, telle que la contrainte varie de manière sinusoïdale avec le temps (l'échantillon est soumis à une déformation alternative de part et d'autre d'une position d'équilibre). [LEB 96]. On obtient ainsi le *module de cisaillement complexe* $S^*(\omega)$:

$$S^*(\omega) = S'(\omega) + iS''(\omega) \quad \text{Équation 149}$$

où $S'(\omega)$ est la composante élastique du module (*partie réelle*) qui est en phase avec la déformation. $S''(\omega)$ est la composante visqueuse qui est en quadrature de phase avec la déformation.

Annexe 2

Différentes méthodes de détermination du temps d'induction

Introduction

Sous le terme d'*induction* on entend la première étape de la cuisson pendant laquelle on n'observe pas de changement visible des propriétés physiques du mélange. Cette étape se caractérise avec un temps spécifique, appelé *temps d'induction* ou *temps de sécurité* du mélange. Le *temps d'induction* différencie un état de la matière, où des réactions complexes ont lieu mais pour lequel les propriétés physiques ont une variation insuffisante, d'un autre état où ces mêmes propriétés physiques varient notablement avec le temps [KAR 95].

Dans la littérature on a trouvé plusieurs méthodes pour déterminer le temps d'induction à partir de l'évolution du couple rhéométrique avec le temps en isotherme. Coran [COR 64] et Karam [KAR 95] emploient des méthodes graphiques. D'autres auteurs citent un moyen de calculer le temps d'induction à partir des données expérimentales comme le temps qui correspond à une augmentation déterminée du couple élastique [DIC 94].

Pour modéliser le temps d'induction on emploie une régression selon une loi d'Arrhenius de la forme :

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

Équation 150

La loi d'induction est introduite dans la loi d'Isayev et Deng pour modéliser la cinétique de vulcanisation.

Temps d'induction d'après la méthode de Coran

Coran [COR 64] définit le temps d'induction comme l'intersection entre l'axe des abscisses et la tangente (Figure 154) au point d'inflexion à la vitesse maximale. Pour trouver le moment où la vitesse est maximale on calcule la dérivée du taux de vulcanisation par rapport au temps $d\alpha/dt$ et on superpose la courbe de la dérivée à celle du taux de vulcanisation (le moment de vitesse maximale correspond au maximum de la fonction $d\alpha/dt$).

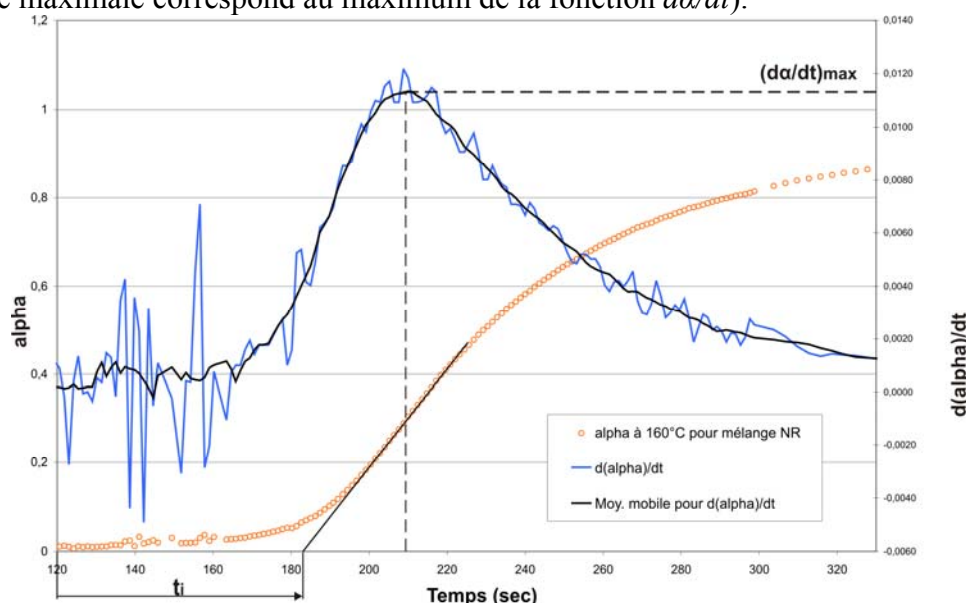


Figure 154 : Détermination du temps d'induction à partir d'une courbe du taux de vulcanisation à 160°C (calculée à base de données RPA) d'après la méthode de Coran [COR 64].

On trace la tangente au point d'inflexion. L'équation de la tangente nous permet de calculer les valeurs des temps d'induction pour les différentes températures opératoires. Les résultats pour les différentes températures sont présentés dans le Tableau 13 dans le cas du mélange NR Thermel.

Température (°C)	t_i (sec)
130	1206,6
140	658,8
150	343,8
160	182,58
170	101,4

Tableau 13 : Valeurs du temps d'induction en fonction de la température, déterminées à partir de l'évolution du taux de vulcanisation avec la méthode des tangentes pour le mélange NR Thermel.

Une régression sur la loi d'Arrhenius nous donne les constantes t_0 et E_{ti}/R :

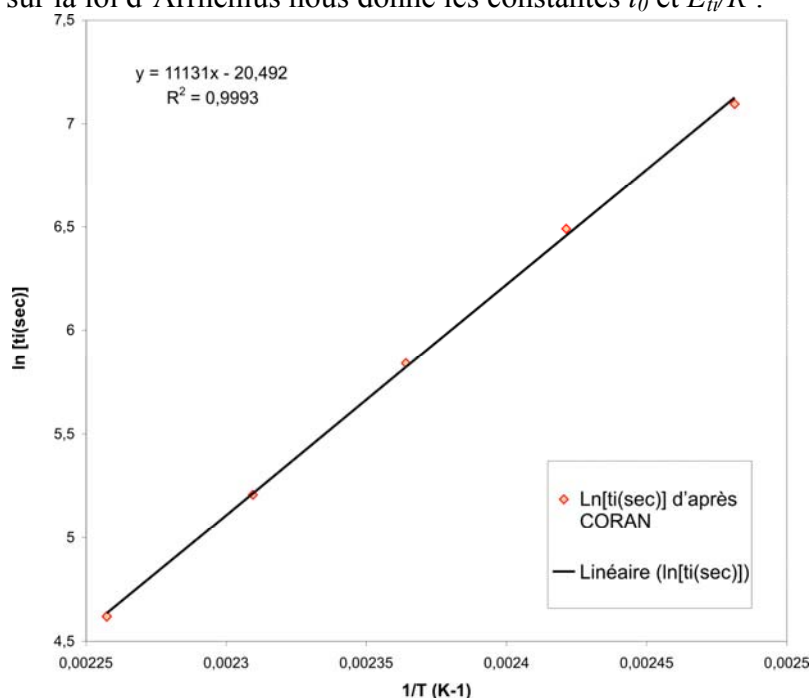


Figure 155 : Temps d'induction (points) en fonction de la température (détermination selon Coran). Régression selon la loi d'Arrhenius (trait).

Coefficient	Valeur
t_0 (sec)	$12,601.10^{-10}$
E_{ti}/R (K)	11131

Tableau 14 : Mélange NR - Coefficients cinétiques de la loi d'Arrhenius reliant le temps d'induction (détermination selon Coran) à la température de vulcanisation.

Les résultats obtenus (Figure 155) nous permettent de conclure que la loi décrit correctement les mesures expérimentales.

Temps d'induction d'après la méthode de Karam

Karam [KAR 95] détermine le temps d'induction comme le temps qui correspond à la fin du plateau initiale, juste avant l'augmentation du couple (Figure 156). On a trouvé la même méthode de détermination dans les travaux d'Alberti [ALB 99]. Pour trouver le moment où le couple commence à augmenter significativement on trace une tangente aux points du plateau et on cherche le point, après lequel le couple s'écarte de la ligne de la tangente.

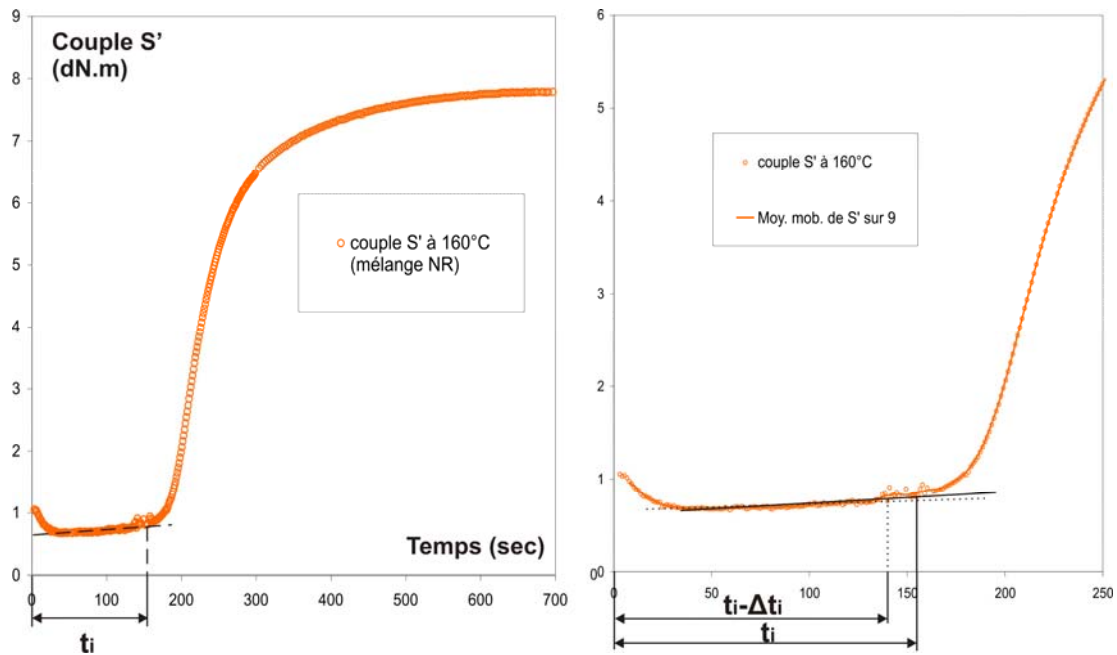


Figure 156 : Détermination du temps d'induction à partir de l'évolution du couple à 160°C (Karam, mélange NR Thermel).

En analogie avec la méthode de Coran, cette approche peut présenter une variation des valeurs du temps d'induction due à sa détermination subjective. Les incertitudes des valeurs mesurées ($\pm \Delta t_i$) montrées dans la Figure 156, sont présentées dans le Tableau 15:

Température (°C)	$-\Delta t_i$ (sec)	t_i (sec)	$+\Delta t_i$ (sec)
130	24	1104,6	-
140	15	562,2	21
150	-	293,4	9,2
160	16.8	155,4	-
170	-	86,4	-

Tableau 15 : Valeurs du temps du temps d'induction déterminées d'après la méthode, employée par Karam.

Le plus grand écart que l'on a trouvé est de 24 secondes, cet écart diminue avec l'augmentation de la température. Pour les valeurs du temps d'induction calculé d'après Karam la régression selon la loi d'Arrhenius nous donne t_0 et E_{ti}/R (Tableau 16):

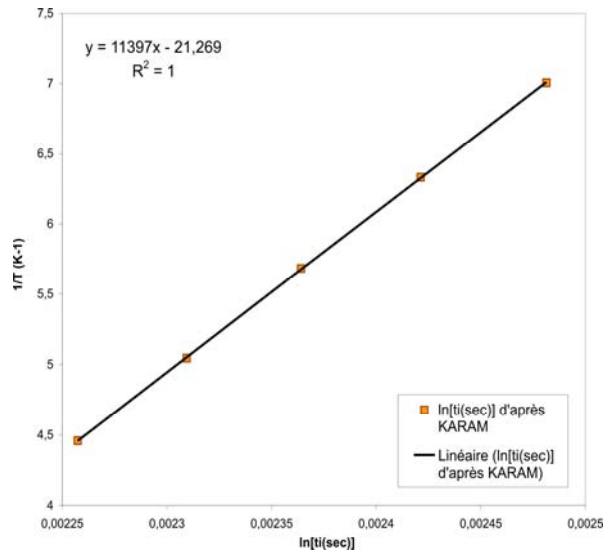


Figure 157 : Temps d'induction (points) en fonction de la température (détermination selon Karam). Régression selon la loi d'Arrhenius (trait).

Coefficient	Valeur
t_0 (sec)	$5,7942 \cdot 10^{10}$
E_{ti}/R	11397

Tableau 16 : Mélange NR - Coefficients cinétiques de la loi d'Arrhenius reliant le temps d'induction (détermination selon Coran) à la température de vulcanisation.

Nous montrons sur la Figure 158 une comparaison des valeurs des temps d'induction obtenues par la méthode de Coran et celles obtenues par la méthode de Karam pour le mélange NR Thermel.

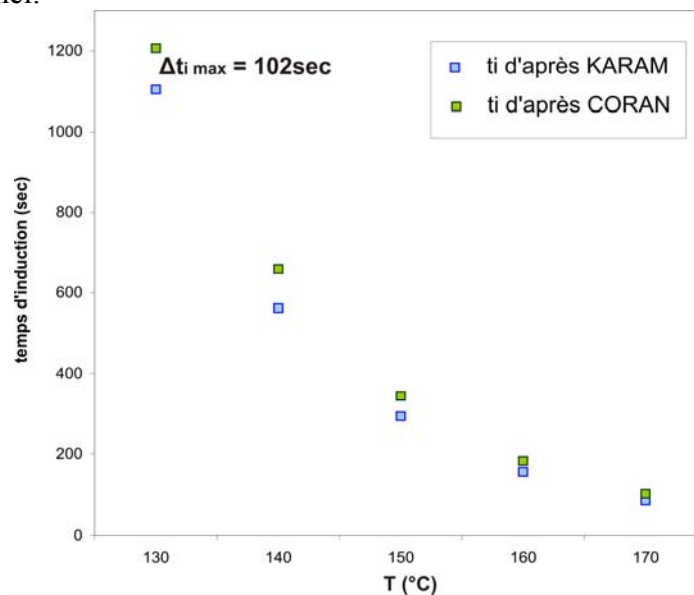


Figure 158 : Comparaison des valeurs du temps d'induction en fonction de la température, calculées d'après Karam et d'après Coran.

La différence entre les valeurs du temps d'induction augmente vers les faibles températures en arrivant jusqu'à $\Delta t_i = 102$ secondes (pour la température de 130°C). Pour les raisons de simplicité et de précision, nous avons décidé d'employer dans la modélisation de la cinétique de vulcanisation les valeurs du temps d'induction calculées d'après la méthode de Coran.

Annexe 3

Analyse numérique

Pour déterminer le taux de vulcanisation selon la loi d'Isayev et Deng (Equation 151) nous utilisons une régression multilinéaire.

$$\alpha = \frac{kt^n}{1 + kt^n} \quad \text{Equation 151}$$

k est une constante de vitesse donnée suivant une loi d'Arrhenius (Equation 152) :

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Equation 152}$$

Pour chaque température on obtient une équation qui peut être présentée sous la forme de l'Equation 153 :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = n \ln(t) - \frac{E}{R} \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad \text{Equation 153}$$

L'Equation 153 nous permet de tracer des droites pour chaque température qui auront la même pente n et coefficient k_0 variant en fonction de la température. On sait que la loi d'Isayev ne décrit pas les étapes d'induction et de réversion, et dans les calculs on occulte les valeurs expérimentales du taux de vulcanisation hors de l'intervalle $[t_i; t_{\alpha=1}]$. Ainsi pour chaque température examinée T on obtient une équation de variables $\ln(t)$ et de constantes n , E et k_0 inconnues. Finalement on cherche les coefficients n , k_0 et E de la loi d'Isayev et Deng, tels que la loi se rapproche au plus près possible des points expérimentaux. Pour déterminer les valeurs des constantes recherchées, on emploie une régression multilinéaire qui a la forme de suivante :

$$z = ax + by + c \quad \text{Equation 154}$$

On pose les paramètres de la loi d'Isayev comme suivant :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = z, n=a, -\frac{E}{R}=b \text{ et } \ln k_0=c \text{ avec variables } \ln t = x \text{ et } \frac{1}{T} = y.$$

Ainsi la recherche des coefficients n , k_0 et de l'énergie d'activation E revient à trouver les coefficients a , b et c qui permettent de résoudre Equation 154.

On minimise le critère J donné par l'Equation 155:

$$J = \sum_{k=1}^n [z_k - (ax_k + by_k + c)]^2 \quad \text{Equation 155}$$

Minimiser J signifie de trouver une solution du système :

$$\frac{\partial J}{\partial a} = 0; \quad \frac{\partial J}{\partial b} = 0; \quad \frac{\partial J}{\partial c} = 0$$

Ce problème a une solution matricielle :

- On calcule les sommes suivantes :

$$\sum_{k=1}^n x_k^2, \sum_{k=1}^n y_k^2, \sum_{k=1}^n x_k y_k, \sum_{k=1}^n y_k, \sum_{k=1}^n x_k, \sum_{k=1}^n z_k, \sum_{k=1}^n z_k x_k \text{ et } \sum_{k=1}^n z_k y_k.$$

- On présente le système sous la forme matricielle du type $[A] \times [X] = [B]$:

$$\begin{bmatrix} \sum x_k^2 & \sum x_k y_k & \sum x_k \\ \sum x_k y_k & \sum y_k^2 & \sum y_k \\ \sum x_k & \sum y_k & n \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum z_k x_k \\ \sum z_k y_k \\ \sum z_k \end{bmatrix}$$

La solution X est unique si le déterminant de A est différent de 0.

Les valeurs de a , b et c calculées sont les valeurs cherchée des constantes cinétiques de la loi d'Isayev et Deng. On les substitue dans l'Équation 153 et on recalcule les valeurs du taux de vulcanisation α (alpha – loi).

Annexe 4

Protocole de mesure de la conductivité thermique par la méthode de la plaque chaude gardée

1. Objectif

Déterminer la conductivité thermique d'un échantillon à 25, 95 et 145°C.

2. Mesure de la conductivité thermique

1. Dispositif de mesure.

L'échantillon cubique, ($l=15\text{mm}$, $H\cong 2.00\text{mm}$) est disposé entre deux échangeurs. Les températures des échangeurs sont maintenues constantes jusqu'à l'obtention d'un équilibre thermique permanent. Dans notre cas, les échangeurs sont à 90 et 100°C pour une mesure autour de 95°C.

Deux thermocouples ($d=80\mu\text{m}$) sont disposés en surface des échangeurs, le relevé de température se fait sur l'axe du cube. Pour éviter les pertes thermiques, l'ensemble du dispositif est isolé avec l'aide d'une garde thermique du même matériau. En régime permanent, on relève les 4 températures suivantes :

T₁: échangeur chaud

T₂: chaufferette (surface inférieures)

T₃: chaufferette (surface supérieures)

T₄: échangeur froid

U: tension électrique aux bornes de la chaufferette

I: intensité du courant dans la chaufferette

Si $T_1 = T_2$, le flux de chaleur Φ dissipé dans la chaufferette est entièrement dirigé vers l'échantillon.

2. Traitement des mesures-Résultats.

En régime permanent, le gradient thermique est uniforme dans l'échantillon. La densité de flux de chaleur dans l'échantillon est donnée par:

$$\frac{\phi}{S} = \frac{UI}{L^2} = \lambda \frac{T_4 - T_3}{L_{4-3}} \quad \text{Équation 156}$$

On en déduit la conductivité thermique de l'échantillon:

$$\lambda = \frac{UI}{L^2} \frac{L_{4-3}}{T_4 - T_3} \quad \text{Équation 157}$$

Annexe 5

Dispositif expérimental et moule

Nous présentons dans la Figure 159 une vue générale du dispositif expérimental comprenant : le réservoir d'air comprimé (a), le régulateur de pression (b), les électrovannes (c), les débitmètres (d), le moule (e) et le système d'acquisition (f).



Figure 159 : Dispositif expérimental Thermel 1

Nous présentons sur la Figure 160 le moule. Il est réalisé en « Bronze-Béryllium » dans ses parties supérieure (a) et inférieure (b). La partie médiane (c) et la paroi supérieure (d) et inférieure (e) sont en « Deltherm », le piston (f) en fonte à graphite sphéroïdal.

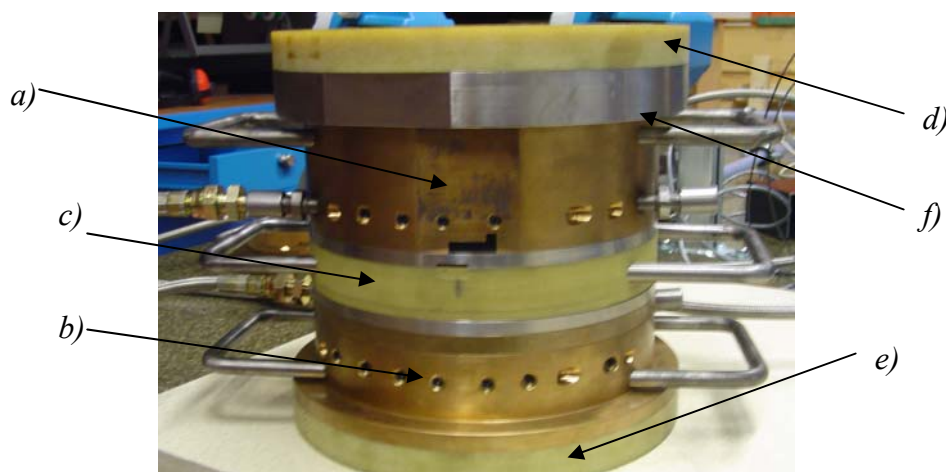


Figure 160 : Moule Thermel 1

La Figure 161 montre la partie médiane du moule qui comporte l’empreinte.

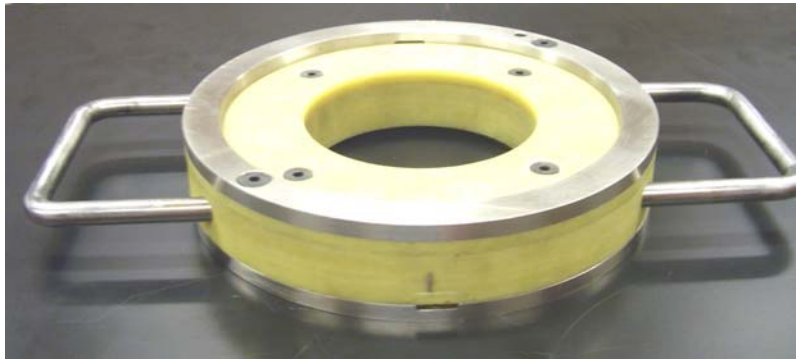


Figure 161 : Partie médiane du moule (garde en « Deltherm »)

Nous présentons sur la Figure 162 le logement des résistances chauffantes en spirale correspondant à la conception présentée sur la Figure 48.



Figure 162 : Hélice d'encombrement des résistances chauffantes

Annexe 6

Descriptions de différents moyens expérimentaux

1. Système d'acquisition et d'enregistrement de données : *DAS 1400 Sefram*

L'appareil *DAS 1400*, montré sur la Figure 163 est un enregistreur programmable permettant de mesurer et d'enregistrer séquentiellement grâce à deux cartes multiplexées de 12 voies chacune, des signaux divers (tensions, courants, températures, etc...). Le *DAS 1400* dispose de deux modes de fonctionnement : le mode direct et le mode mémoire. Le dialogue opérateur-enregistreur s'opère au travers de menus sur un écran LCD. Les paramètres de mesure du *DAS 1400* sont programmables. L'enregistreur permet d'enregistrer et d'analyser des signaux à une fréquence allant jusqu'à 30 kHz, avec une résolution de 16 bits. Le *DAS 1400* peut être piloté et contrôlé à distance via un réseau Ethernet.



Figure 163 : Système d'acquisition

2. Capteur de pression marque *Dynisco*

Le capteur de pression *Dynisco* est un capteur à capillaire de mercure (c) Figure 164) qui permet la mesure de la pression dans l'empreinte jusqu'à 2000 bars. Ce capteur possède une partie frontale de 4 mm de diamètre. La pression s'exerce sur la partie frontale du capteur (b) Figure 164), puis transmise par un capillaire de mercure à une membrane métallique qui se déforme en fonction de la pression. Cette déformation mécanique est mesurée par l'intermédiaire d'un pont de jauge. L'étalonnage du capteur de pression permet de relier la pression exercée sur la partie frontale et le signal électrique généré.

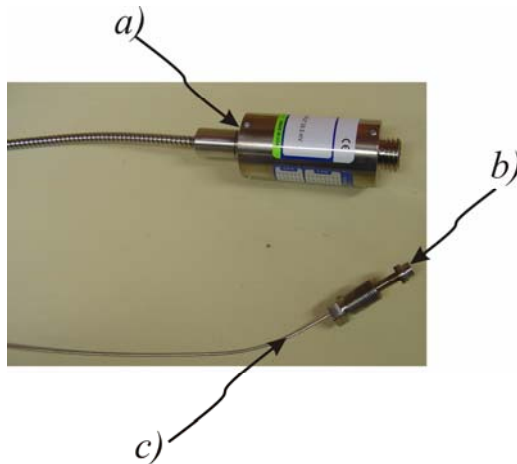


Figure 164 : Capteur de pression *Dynisco®*

3. Thermocouples

La sonde permettant de mesurer la température au sein de la pièce est un thermocouple constitué de deux fils métalliques de natures différentes, soudés à l'une de leurs extrémités – appelée "soudure chaude" et comportant à l'autre extrémité deux "bornes" de raccordement (Figure 165). Lorsque deux fils composés de métaux différents sont raccordés à leurs extrémités et que l'une d'elles est chauffée, il se produit une circulation de courant continu dans le circuit. C'est l'effet Seebeck.

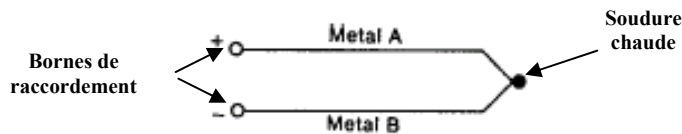


Figure 165 : schéma du thermocouple

Les thermocouples utilisés dans cette étude sont de type K (Chromel / Alumel) : Ni90-Cr10 / Ni95-(Al+Mn+Si5) qui possède une plage de mesure étendue jusqu'à 1100°C , une force électromotrice importante ($41310 \mu\text{V}$ à 1000°C avec une soudure froide à 0°C) et une précision sur toute l'étendue de mesure de l'ordre de $0,2\%$. Pour souder les deux éléments métalliques entre eux (fil Chromel et fil Alumel), nous utilisons le procédé de soudure par résistance. Ce procédé consiste à exercer une forte pression sur les deux éléments à souder et à faire circuler au niveau de la zone de contact un fort courant électrique. L'échauffement par effet Joule au niveau du contact provoque la fusion et la soudure des deux fils de thermocouple. Pour mesurer le diamètre de la soudure du fil thermocouple (type K et diamètre $50\mu\text{m}$), on a utilisé un microscope optique, les résultats de mesure montrent que le diamètre de la soudure est de l'ordre de $0,2\text{mm}$.

Annexe 7

Dimensionnement du circuit de chauffage du moule

Nous avons conçu le positionnement des résistances chauffantes dans le but d'obtenir un flux thermique le plus uniforme possible à la surface de la pièce. Nous avons optimisé le rapport de la distance séparant deux résistances chauffantes consécutives (D-Figure 166) sur la distance séparant les résistances chauffantes de la surface de la pièce (L-Figure 166).

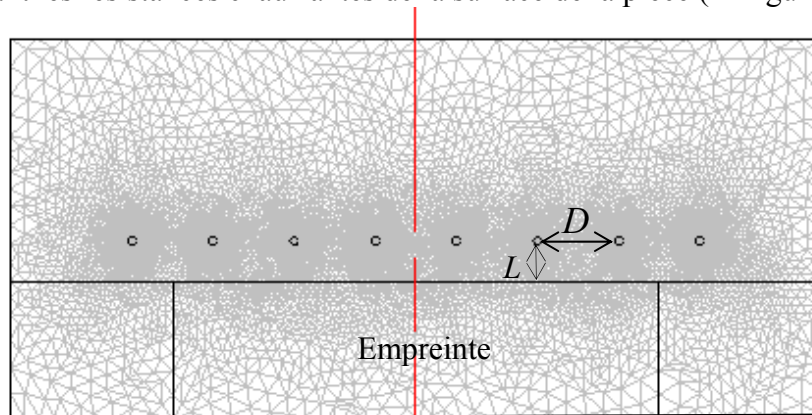


Figure 166 : Positionnement des résistances chauffantes

Nous montrons dans la Figure 167 l'influence du rapport L/D sur la distribution du flux thermique à la surface de la pièce pour une puissance totale des résistances chauffantes de 1200 W.

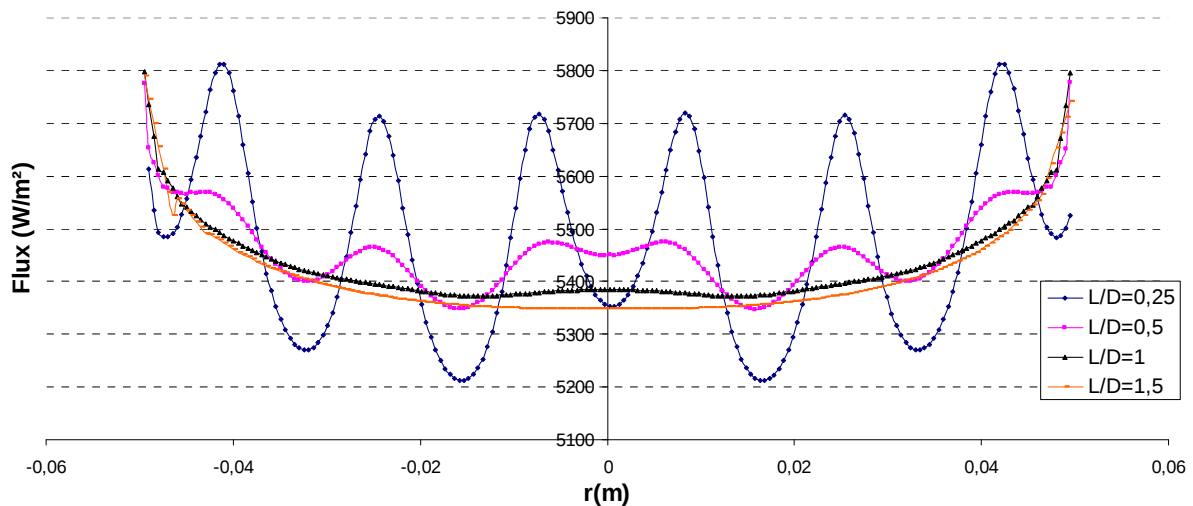


Figure 167 : Flux thermique en surface de la pièce pour différents L/D

Nous avons choisi une valeur minimale de 1 du rapport L/D comme les distances assurant le flux le plus homogène possible à la surface de la pièce. La modélisation en trois dimensions du circuit de chauffage montrée dans la Figure 168 est effectuée afin d'optimiser le positionnement du circuit de chauffage assurant la température la plus uniforme à la surface de la pièce, en respectant le rapport $L/D > 1$.

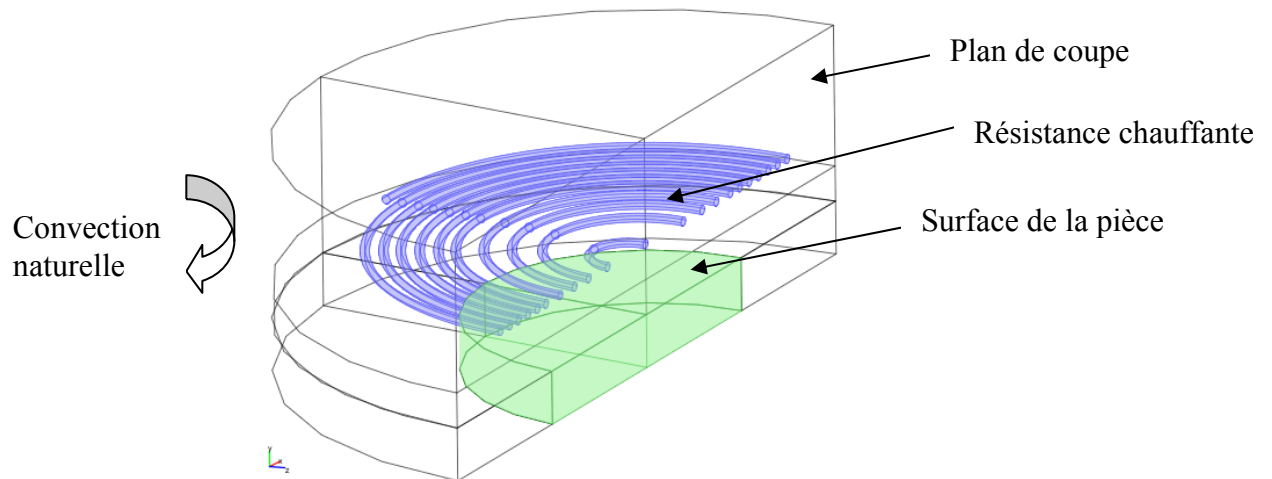


Figure 168 : Modélisation 3-D du circuit de chauffage

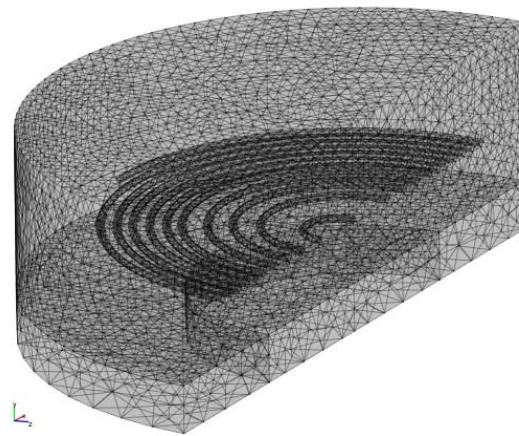


Figure 169 : Maillage du modèle 3-D du circuit de chauffage

La Figure 170 montre la distribution de la température à la surface de la pièce moulé en imposant comme condition de chauffage une puissance de 1200 W sur les résistances chauffantes. Une différence de 1 K est obtenue avec le positionnement optimisé des résistances chauffantes en prenant en compte le rayon de courbure minimal acceptable de $7,5\text{ mm}$ pour les résistances chauffantes.

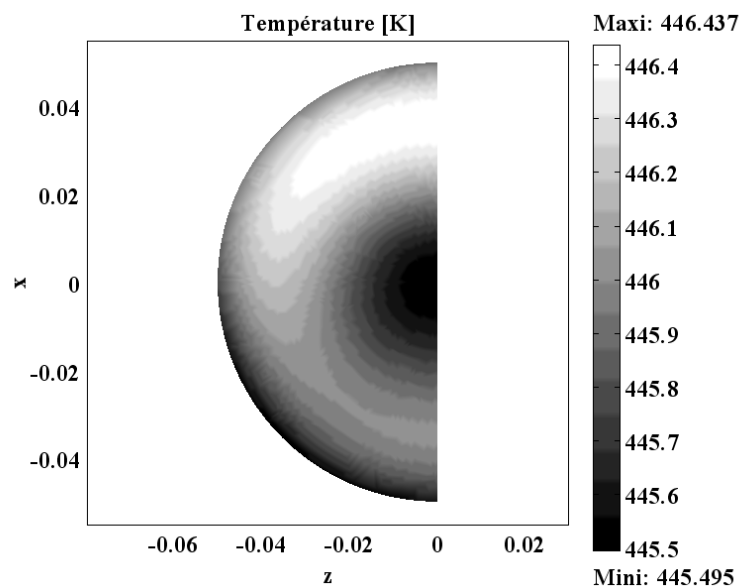


Figure 170 : Distribution de la température à la surface de la pièce

Dimensionnement du circuit de refroidissement du moule

Pour calculer le coefficient d'échange thermique (h) utilisé dans notre simulation de dimensionnement du circuit de refroidissement, nous avons utilisé une corrélation de Colburn pour un écoulement forcé d'un gaz dans un tube (Equation 159) où le coefficient d'échange est donné par l'Equation 158 [KAY 93] :

$$h = \frac{\lambda \times Nu}{D} \quad \text{Equation 158}$$

Où, λ est la conductivité thermique de l'air, D est le diamètre du circuit et avec :

$$Nu = 0,023 \times Re^{0,8} \times Pr^{\frac{1}{3}} : \text{nombre de Nusselt qui caractérise le transfert} \quad \text{Equation 159}$$

$$Re = \frac{\rho \times V \times D}{\eta} : \text{nombre de Reynolds qui caractérise l'écoulement} \quad \text{Equation 160}$$

$$Pr = \frac{\eta \times Cp}{\lambda} : \text{nombre de Prandtl qui caractérise le fluide} \quad \text{Equation 161}$$

où ρ et η sont respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide.

La modélisation en trois dimensions du circuit de refroidissement montrée sur la Figure 171 est effectuée afin d'optimiser le positionnement des canaux de refroidissement assurant la température la plus uniforme possible à la surface de la pièce. Un coefficient d'échange de $230 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ est calculé pour un débit d'air de 50 l/min traversant un canal de 5 mm de diamètre.

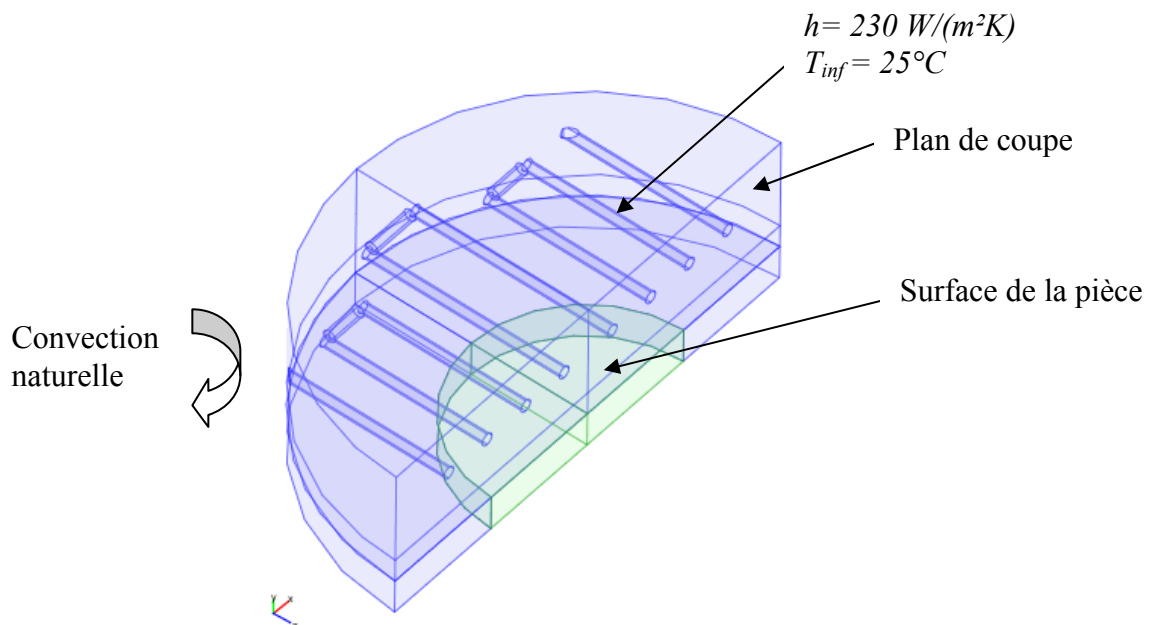


Figure 171 : Modélisation 3-D du circuit de refroidissement

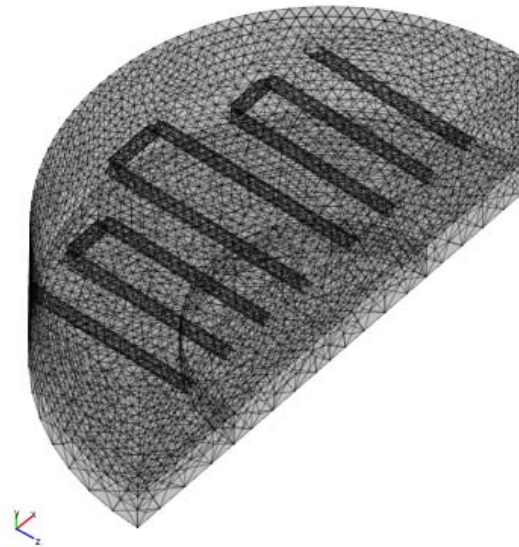


Figure 172 : Maillage du modèle 3-D du circuit de refroidissement

La température initiale du système est de 180°C (453 K). La Figure 173 montre la distribution de la température à la surface de la pièce en cours de refroidissement où la différence de température est la plus importante. Une différence de $1,1\text{ K}$ est obtenue avec le positionnement optimisé des canaux de refroidissement.

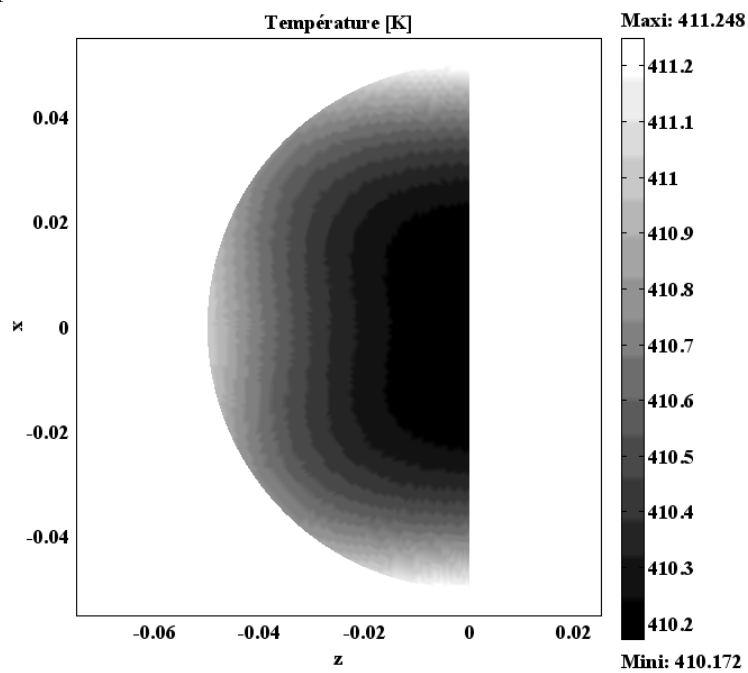


Figure 173 : Distribution de la température à la surface de la pièce

Annexe 8

Calcul de perte de charges du système de refroidissement

Nous avons rencontré deux types de perte de charge au sein du circuit de refroidissement. D'une part les pertes de charges régulières, correspondant à l'écoulement dans un conduit rectiligne et d'autre part les pertes de charges singulières, correspondant aux accidents de parcours dans les réseaux hydrauliques, principalement les coudes à 90° dans notre cas. Le calcul des pertes de charge régulières est donné par l'Equation 162 [BOU 90]:

$$\Delta P = \frac{\Lambda}{D} \times \frac{\rho \times V^2}{2} \times L$$

Equation 162

Avec :

- ΔP est la perte de charge régulière en Pa
- ρ est la masse volumique du fluide en kg/m^3
- V est la vitesse d'écoulement en m/s
- Λ est un coefficient de perte de charge (nombre sans dimension)
- D est le diamètre hydraulique du tube en m
- L est la longueur du tube en m

Le coefficient de perte de charge Λ est calculé en régime turbulent par l'Equation 163 :

$$\frac{1}{\sqrt{\Lambda}} = -2 \log_{10} \left(\frac{2,51}{Re} \times \frac{1}{\sqrt{\Lambda}} + \frac{k}{3,7 \times d} \right)$$

Equation 163

Avec :

- k est un indice de rugosité du tube en mm (tube en PVC : 0,0015 et tube en acier inox : 0,015)
- d est le diamètre hydraulique du tube en mm
- Re est le nombre de Reynolds

Les pertes de charges singulières sont exprimées par la relation donnée dans l'Equation 164 :

$$\Delta P = K \times \frac{\rho \times V^2}{2}$$

Equation 164

Avec :

- ΔP est la perte de charge en Pa
- ρ est la masse volumique du fluide en kg/m^3
- V est la vitesse d'écoulement en m/s
- K est un coefficient dépendant de la nature de la résistance locale (module de perte de charge)

Les éléments du réseau hydraulique du système de refroidissement comprennent :

- Deux robinets vannes de 10mm de diamètre ($K=0,112$)
- Une électrovanne de 6mm de diamètre ($K=0,12$)
- Un débitmètre (*perte de charge* = 0,3bar)
- Une Té sur la déviation ($K=0,84$)
- Deux coudes standards à 90° ($K=0,42$)
- Régulateur de pression (*perte de charge* = 0,2 bar)

Annexe 9

Conditions de mesure thermique par DSC

Nous présentons ci-dessous les conditions de mesure par l'appareil DSC et le programme thermique appliqué ainsi que le calcul du taux de vulcanisation et différents thermogrammes obtenus.

Conditions expérimentales :

- atmosphère de la chambre de mesure : azote
- débit gazeux : 50ml/min
- vitesse de programmation : 20°C/min

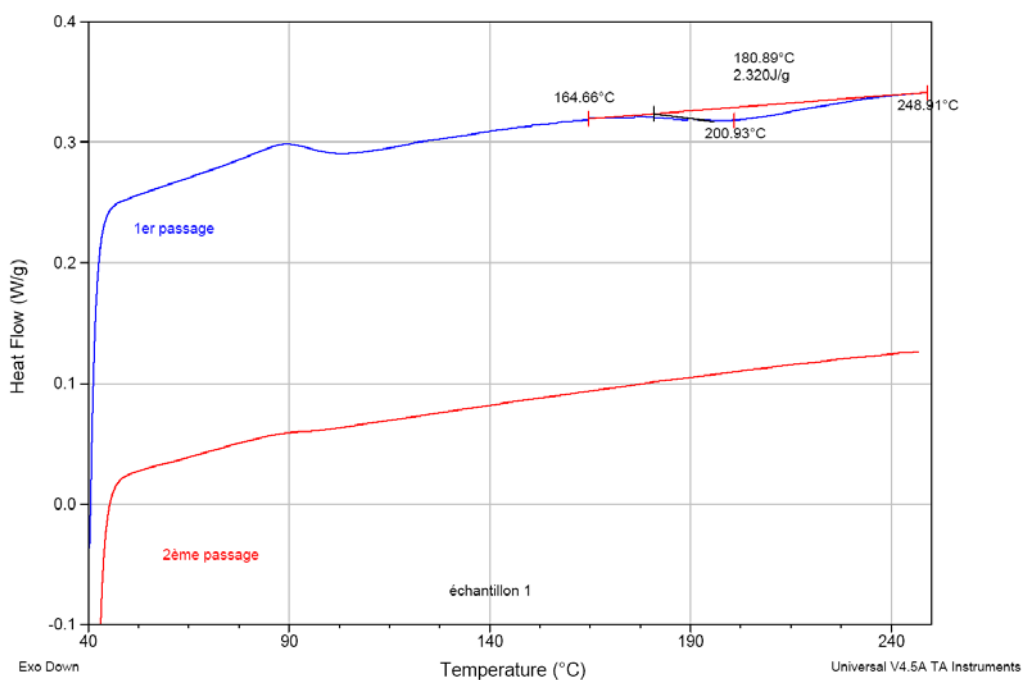
Programme thermique appliqué :

- première montée : 40°C à 250°C
- descente : 250°C à 40°C
- deuxième montée : 40°C à 250°C

La valeur du taux de vulcanisation obtenue par DSC est donnée par l'Équation 165 [BRA 80] :

$$\alpha = \frac{\Delta H_v - \Delta H^R}{\Delta H_v} \quad \text{Équation 165}$$

Avec ΔH_v est l'enthalpie totale mesurée pour le mélange THERMEL cru et ΔH^R est l'enthalpie résiduelle mesurée pour chaque échantillon. Nous présentons sur la Figure 174 les thermogrammes de deux échantillons dans l'épaisseur de la pièce.



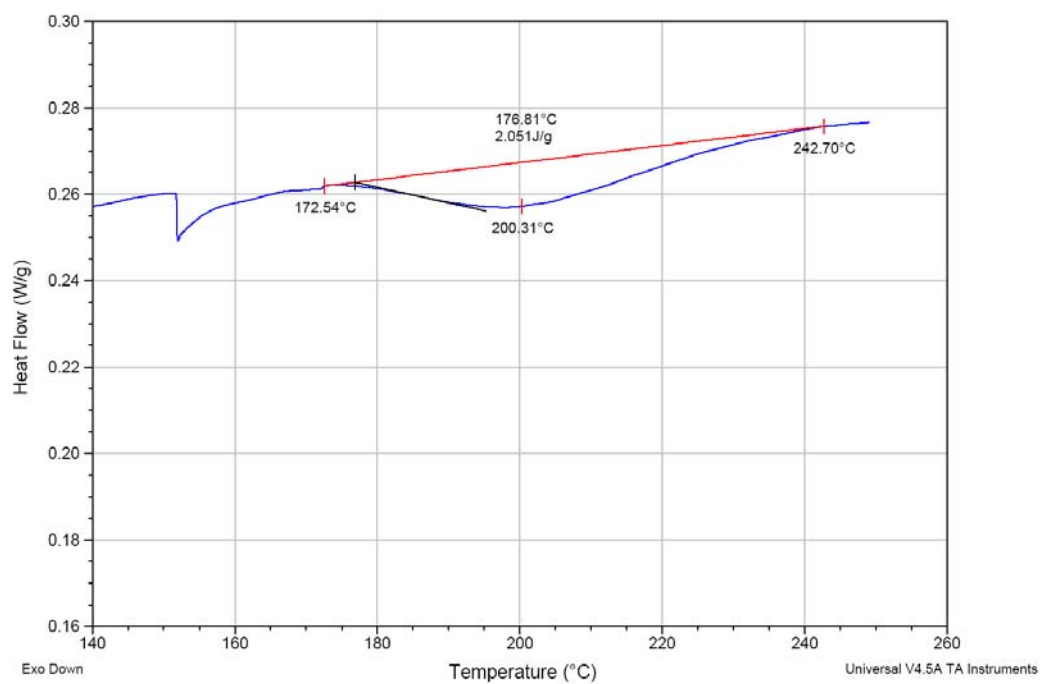


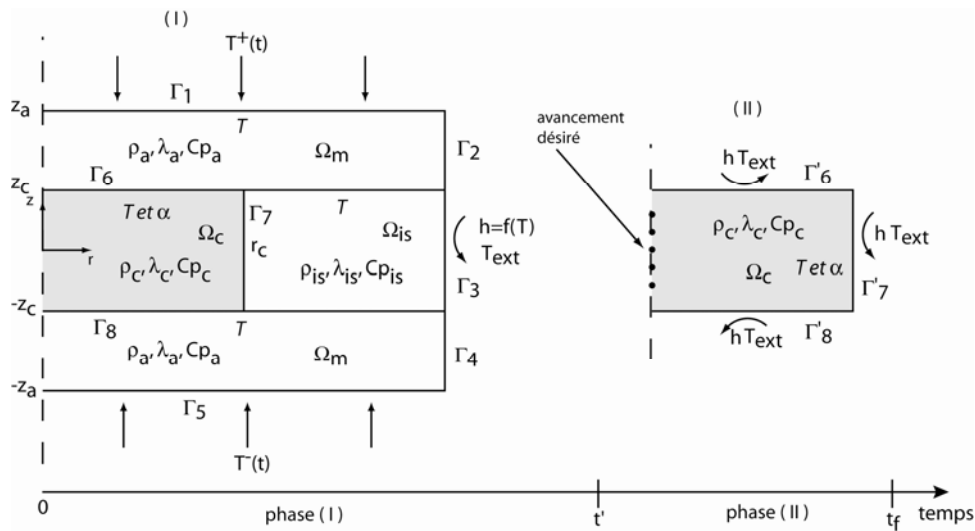
Figure 174 : Thermogrammes de deux échantillons dans l'épaisseur de la pièce

Annexe 10

Détails du calcul du modèle inverse en 2-D axisymétrique considérant le refroidissement hors du moule

Nous allons détailler les calculs qui mènent à l'expression du système adjoint.

Le problème direct est divisé en 2 phases consécutives, la première décrit la cuisson de la pièce moulée dans un moule cylindrique constitué de différentes parties a) fig1. La deuxième phase décrit le refroidissement de la pièce après la phase de démoulage b) fig1.



Le problème direct est décrit par les expressions suivantes:

Phase (I) :

Equation de l'énergie dans le moule et l'isolant:

$$\rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\Omega} \Delta T \quad , \Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}\} \quad (1)$$

Equation de l'énergie dans le caoutchouc:

$$\rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c} (T) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\Omega_c} \Delta T + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c} \frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \quad (2)$$

Les conditions aux limites thermiques s'écrivent:

$$T_{\Omega \cup \Omega_c}(t=0) = T_{0, \Omega \cup \Omega_c} \quad (3)$$

$$T(t)|_{\Gamma_1} = T^+(t) \quad (4)$$

$$T(t)|_{\Gamma_5} = T^-(t) \quad (5)$$

$$\begin{cases} -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_2} = h[T - T_{ext}] \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_3} = h[T - T_{ext}] \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_4} = h[T - T_{ext}] \end{cases} \quad (6)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (7)$$

L'équation de la cinétique de vulcanisation s'écrit :

$$\frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} = W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T) + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T)} \quad (8)$$

Avec :

$$F(\alpha, T) = m k^{1/n} \alpha^{n-1/n} (1 - \alpha)^{n+1/n} \quad (9)$$

$$k = k_0 e^{(-E/RT)} \quad (10)$$

$$W(\tilde{t}) = \begin{cases} 0 & si \quad \tilde{t} < 1 \\ 1 & si \quad \tilde{t} \geq 1 \end{cases} \quad (11)$$

L'équation du temps d'induction s'écrit :

$$\tilde{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T)} \quad (12)$$

Avec :

$$t_i = t_0 e^{(T_B/T)} \quad (13)$$

La condition initiale est donnée par :

$$\alpha_{\Omega_c}(t=0) = -1 \quad (14)$$

Les valeurs des paramètres de la cinétique pour le NR THERMEL1© sont les suivantes :

k_0	E (J/mol)	n	t_0 (s)	T_B (K)
$9,33.10^{20}$	195000	1,65	$1,06.10^{-9}$	11216

Phase (II) :

$$\rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c} (T') \frac{\partial T'}{\partial t} = \lambda_{\Omega_c} \Delta T' + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c} \frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \quad , t > t' \quad (15)$$

Les conditions aux limites thermiques s'écrivent:

$$T'(t = t') = T(t = t') \quad (16)$$

$$\begin{cases} -\lambda \frac{\partial T'}{\partial z} \Big|_{\Gamma'_6} = h [T' - T_{ext}] \\ -\lambda \frac{\partial T'}{\partial r} \Big|_{\Gamma'_7} = h [T' - T_{ext}] \\ \lambda \frac{\partial T'}{\partial z} \Big|_{\Gamma'_8} = h [T' - T_{ext}] \end{cases} \quad (17)$$

$$\frac{\partial T'}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (18)$$

L'équation de la cinétique de vulcanisation s'écrit :

$$\frac{\partial \alpha'}{\partial t} = W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha', T') + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T')} \quad (19)$$

Avec :

$$F(\alpha', T') = m k^{1/n} \alpha'^{n-1/n} (1 - \alpha')^{n+1/n} \quad (20)$$

$$k = k_0 e^{(-E / RT')} \quad (21)$$

$$W(\tilde{t}) = \begin{cases} 0 & si \quad \tilde{t} < 1 \\ 1 & si \quad \tilde{t} \geq 1 \end{cases} \quad (22)$$

L'équation du temps d'induction s'écrit :

$$\tilde{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T')} \quad (23)$$

Avec :

$$t_i = t_0 e^{(T_B / T')} \quad (24)$$

La condition initiale est donnée par :

$$\alpha'(t = t') = \alpha_{\Omega_c}(t = t') \quad (25)$$

Etant donné $\alpha_{\text{désiré}}(r, z, t)$ sur $(0, t_f)$ et Ω_1 on cherche $T^+(t)$ et $T^-(t)$ qui minimise le critère suivant :

$$J(T^+, T^-) = \frac{1}{2} \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left((\alpha_{j, \text{estimé}} \Big|_{t_k} - \alpha_{j, \text{désiré}} \Big|_{t_k} + \alpha'_{j, \text{estimé}} \Big|_{t_k} - \alpha'_{j, \text{désiré}} \Big|_{t_k})^2 \right) \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (26)$$

où $\alpha_{j, \text{estimé}}$ est la solution du système d'équations du problème direct.

Le Lagrangien du problème :

Son expression est la suivante :

$$\begin{aligned}
 L(\alpha, T, T^+, T^-, \varphi_1, \varphi_2) = & J(T^+, T^-) + \int_0^{t'} \int_{\Omega} \left(\rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial T_{\Omega}}{\partial t} - \lambda_{\Omega} \Delta T_{\Omega} \right) \varphi_1 \cdot d\Omega \cdot dt \\
 & + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c}(T) \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda_{\Omega_c} \Delta T - \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \right) \varphi_1 \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
 & + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} - \left(W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T) + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T)} \right) \right) \varphi_2 \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
 & + \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c}(T') \frac{\partial T'}{\partial t} - \lambda_{\Omega_c} \Delta T' - \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \right) \varphi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
 & + \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} - \left(W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha', T') + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T')} \right) \right) \varphi_2' \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
 & \text{avec } \Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}\}
 \end{aligned} \tag{27}$$

Dans cette expression les commandes $T^+(t)$ et $T^-(t)$ n'apparaissent pas par ce qu'ils sont des commandes sur les frontières du domaine. Pour les faire apparaître nous utilisons l'intégrale suivant :

$$I = - \int_0^{t'} \int_{\Omega} \lambda_{\Omega} \Delta T_{\Omega} \cdot \varphi_1 \cdot d\Omega \cdot dt \quad , \text{avec } \Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}, \Omega_c\} \tag{28}$$

Nous pouvons modifier son expression en réalisant une intégration par partie dans l'espace :

$$\begin{aligned}
 I = & - \int_0^{t'} \int_{\Gamma} \lambda_{\Omega} \vec{\nabla} T_{\Omega} \cdot \vec{n} \cdot \varphi_1 \cdot d\Gamma \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Omega} \lambda_{\Omega} \vec{\nabla} T_{\Omega} \cdot \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot d\Omega \cdot dt \\
 = & - \int_0^{t'} \int_{\Gamma} \lambda_{\Omega} \vec{\nabla} T_{\Omega} \cdot \vec{n} \cdot \varphi_1 \cdot d\Gamma \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Gamma} \lambda_{\Omega} \cdot T_{\Omega} \cdot \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot d\Gamma \cdot dt - \int_0^{t'} \int_{\Omega} \lambda_{\Omega} \cdot T_{\Omega} \cdot \Delta \varphi_1 \cdot d\Omega \cdot dt
 \end{aligned} \tag{29}$$

En développant, on obtient:

$$\begin{aligned}
 I = & - \int_0^{t'} \int_{\Gamma_1} \lambda_{\Omega_m} \vec{\nabla} T_{\Omega_m} \cdot \vec{n} \cdot \varphi_1 \cdot d\Gamma_1 \cdot dt - \int_0^{t'} \int_{\Gamma_2} \lambda_{\Omega_m} \vec{\nabla} T_{\Omega_m} \cdot \vec{n} \cdot \varphi_1 \cdot d\Gamma_2 \cdot dt - \int_0^{t'} \int_{\Gamma_3} \lambda_{\Omega_{is}} \vec{\nabla} T_{\Omega_{is}} \cdot \vec{n} \cdot \varphi_1 \cdot d\Gamma_3 \cdot dt \\
 & - \int_0^{t'} \int_{\Gamma_4} \lambda_{\Omega_m} \vec{\nabla} T_{\Omega_m} \cdot \vec{n} \cdot \varphi_1 \cdot d\Gamma_4 \cdot dt - \int_0^{t'} \int_{\Gamma_5} \lambda_{\Omega_m} \vec{\nabla} T_{\Omega_m} \cdot \vec{n} \cdot \varphi_1 \cdot d\Gamma_5 \cdot dt - \int_0^{t'} \int_{\Gamma|_{r=0}} \lambda_{\Omega_{m,c}} \vec{\nabla} T_{\Omega_{m,c}} \cdot \vec{n} \cdot \varphi_1 \cdot d\Gamma|_{r=0} \cdot dt \\
 & + \int_0^{t'} \int_{\Gamma_1} \lambda_{\Omega_m} \cdot T_{\Omega_m} \cdot \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot d\Gamma_1 \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Gamma_2} \lambda_{\Omega_m} \cdot T_{\Omega_m} \cdot \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot d\Gamma_2 \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Gamma_3} \lambda_{\Omega_{is}} \cdot T_{\Omega_{is}} \cdot \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot d\Gamma_3 \cdot dt \\
 & + \int_0^{t'} \int_{\Gamma_4} \lambda_{\Omega_m} \cdot T_{\Omega_m} \cdot \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot d\Gamma_4 \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Gamma_5} \lambda_{\Omega_m} \cdot T_{\Omega_m} \cdot \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot d\Gamma_5 \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Gamma|_{r=0}} \lambda_{\Omega_{m,c}} \cdot T_{\Omega_{m,c}} \cdot \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot d\Gamma|_{r=0} \cdot dt \\
 & - \int_0^{t'} \int_{\Omega} \lambda_{\Omega} \cdot T_{\Omega} \cdot \Delta \varphi_1 \cdot d\Omega \cdot dt
 \end{aligned} \tag{30}$$

En posant les conditions aux limites:

$$T_{\Omega \cup \Omega_c}(t=0) = T_{0; \Omega \cup \Omega_c} \tag{31}$$

$$T(t)|_{\Gamma_1} = T^+(t) \tag{32}$$

$$T(t)|_{\Gamma_5} = T^-(t) \quad (33)$$

$$\begin{cases} -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_2} = h[T - T_{ext}] \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_3} = h[T - T_{ext}] \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_4} = h[T - T_{ext}] \end{cases} \quad (34)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (35)$$

$$\varphi_{1\Omega \cup \Omega_c}(t=0) = 0_{\Omega \cup \Omega_c} \quad (36)$$

$$\varphi_1|_{\Gamma_1} = 0 \quad (37)$$

$$\varphi_1|_{\Gamma_5} = 0 \quad (38)$$

$$\begin{cases} -\lambda \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \Big|_{\Gamma_2} = h[\varphi_1 - \varphi_{1ext}] \\ -\lambda \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \Big|_{\Gamma_3} = h[\varphi_1 - \varphi_{1ext}] \\ -\lambda \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \Big|_{\Gamma_4} = h[\varphi_1 - \varphi_{1ext}] \end{cases} \quad (39)$$

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (40)$$

En faisant intervenir les conditions aux limites:

$$I = \int_0^{t'} \lambda_{\Omega_m} T^+ \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_1} dt + \int_0^{t'} \lambda_{\Omega_m} T^- \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_5} dt - \int_0^{t'} \int_{\Omega} \lambda_{\Omega} T_{\Omega} \Delta \varphi_1 d\Omega dt \quad (41)$$

avec $\Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}, \Omega_c\}$

Le Lagrangien a alors l'expression suivante dans laquelle les commandes T^+ et T^- sont présentes :

$$\begin{aligned} L(\alpha, T, T^+, T^-, \varphi_1, \varphi_2) = & J(T^+, T^-) + \int_0^{t'} \int_{\Omega} \left(\rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial T_{\Omega}}{\partial t} \right) \cdot \varphi_1 d\Omega dt \\ & + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c}(T) \frac{\partial T}{\partial t} - \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \right) \varphi_1 d\Omega_c dt \\ & + \int_0^{t'} \left(\lambda_{\Omega_m} T^+ \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_1} + \lambda_{\Omega_m} T^- \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_5} \right) dt - \int_0^{t'} \int_{\Omega} \lambda_{\Omega} T_{\Omega} \Delta \varphi_1 d\Omega dt \\ & - \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \lambda_{\Omega_c} T_{\Omega_c} \Delta \varphi_1 d\Omega_c dt + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} - \left(W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T) + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T)} \right) \right) \varphi_2 d\Omega_c dt \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} & + \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c}(T') \frac{\partial T'}{\partial t} - \lambda_{\Omega_c} \Delta T' - \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \right) \varphi_1' d\Omega_c dt \\ & + \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} - \left(W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha', T') + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T')} \right) \right) \varphi_2' d\Omega_c dt \end{aligned}$$

avec $\Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}\}$

Soit encore :

$$L(\alpha, T, T^+, T^-, \varphi_1, \varphi_2) = J + I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 + I_6$$

$$\begin{aligned} \text{où : } I_1 &= \int_0^{t'} \int_{\Omega} \left(\rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial T_{\Omega}}{\partial t} \right) \varphi_1 \cdot d\Omega \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c}(T) \frac{\partial T}{\partial t} \right. \\ &\quad \left. - \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \right) \varphi_1 \cdot d\Omega_c \cdot dt \\ I_2 &= \int_0^{t'} \left(\lambda_{\Omega_m} \cdot T^+ \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_1} + \lambda_{\Omega_m} \cdot T^+ \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_5} \right) \cdot dt \\ I_3 &= \int_0^{t'} \int_{\Omega} -\lambda_{\Omega} \cdot T_{\Omega} \cdot \Delta \varphi_1 \cdot d\Omega \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} -\lambda_{\Omega_c} \cdot T_{\Omega_c} \cdot \Delta \varphi_1 \cdot d\Omega_c \cdot dt \\ I_4 &= \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} - \left(W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T) + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T)} \right) \right) \varphi_2 \cdot d\Omega_c \cdot dt \\ I_5 &= \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c}(T) \frac{\partial T'}{\partial t} - \lambda_{\Omega_c} \Delta T' - \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \right) \varphi'_1 \cdot d\Omega_c \cdot dt \\ I_6 &= \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} - \left(W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha', T') + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T')} \right) \right) \varphi'_2 \cdot d\Omega_c \cdot dt \end{aligned} \quad (43)$$

Calcul des équations adjointes, détermination du gradient du critère

Dérivée du Lagrangien par rapport à α (taux de conversion) :

Nous allons successivement prendre chacun des termes qui composent le Lagrangien, puis nous les dérivons par rapport à α .

$$\frac{\partial L}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha = \frac{\partial J}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha + \frac{\partial I_1}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha + \frac{\partial I_2}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha + \frac{\partial I_3}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha + \frac{\partial I_4}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha + \frac{\partial I_5}{\partial \alpha'} \cdot \delta \alpha' + \frac{\partial I_6}{\partial \alpha'} \cdot \delta \alpha' \quad (44)$$

Dérivée de J

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{2} \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\begin{aligned} &\left[(\alpha_{j, \text{estimé}}|_{t_k} + \varepsilon \cdot \delta \alpha) - \alpha_{j, \text{désiré}}|_{t_k} \right]^2 \\ &+ (\alpha'_{j, \text{estimé}}|_{t_k} + \varepsilon \cdot \delta \alpha') - \alpha'_{j, \text{désiré}}|_{t_k} \\ &\left[(\alpha_{j, \text{estimé}}|_{t_k} - \alpha_{j, \text{désiré}}|_{t_k}) \right]^2 \\ &- \left[(\alpha'_{j, \text{estimé}}|_{t_k} - \alpha'_{j, \text{désiré}}|_{t_k}) \right] \end{aligned} \right) \cdot \delta((r, z) - (r, z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (45)$$

Nous pouvons écrire :

$$((\alpha_{j,estimé}|_{t_k} + \varepsilon.\delta\alpha) - \alpha_{j,désiré}|_{t_k})^2 = \left(\begin{aligned} &(\alpha_{j,estimé}|_{t_k} - \alpha_{j,désiré}|_{t_k})^2 \\ &+ 2.\varepsilon.(\alpha_{j,estimé}|_{t_k} - \alpha_{j,désiré}|_{t_k}).\delta\alpha + \varepsilon^2.\delta\alpha^2 \end{aligned} \right)$$

et

$$((\alpha'_{j,estimé}|_{t_k} + \varepsilon.\delta\alpha') - \alpha'_{j,désiré}|_{t_k})^2 = \left(\begin{aligned} &(\alpha'_{j,estimé}|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré}|_{t_k})^2 \\ &+ 2.\varepsilon.(\alpha'_{j,estimé}|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré}|_{t_k}).\delta\alpha' + \varepsilon^2.\delta\alpha'^2 \end{aligned} \right)$$

Soit :

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha}.\delta\alpha = \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\begin{aligned} &\alpha_{j,estimé}|_{t_k} - \alpha_{j,désiré}|_{t_k} \\ &+ \alpha'_{j,estimé}|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré}|_{t_k} \end{aligned} \right) .\delta((r,z) - (r,z)_j) .\delta(t - t_k) .\delta\alpha .d\Omega_c .dt \quad (47)$$

Dérivée de I_1

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_1}{\partial \alpha}.\delta\alpha &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left[\begin{aligned} &\int_0^{t'} \int_{\Omega} \left(\rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial T_{\Omega}}{\partial t} \right) .\varphi_1 .d\Omega .dt \\ &+ \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\begin{aligned} &\rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c} (T) \frac{\partial T_{\Omega_c}}{\partial t} - \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial (\alpha_{\Omega_c} + \varepsilon.\delta\alpha)}{\partial t} .W(\tilde{t}) \\ &- \rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c} (T) \frac{\partial T_{\Omega_c}}{\partial t} + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} .W(\tilde{t}) \end{aligned} \right) .\varphi_1 .d\Omega_c .dt \end{aligned} \right] \\ &= \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(-\rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \delta\alpha_{\Omega_c}}{\partial t} .W(\tilde{t}) \right) .\varphi_1 .d\Omega_c .dt \end{aligned} \quad (48)$$

Il vient alors en intégrant par partie sur le temps :

$$\frac{\partial I_1}{\partial \alpha}.\delta\alpha = - \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} .\Delta H_{\Omega_c}^r .\delta\alpha_{\Omega_c} .W(\tilde{t}) .\varphi_1 \Big|_0^{t'} .d\Omega_c + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} .\Delta H_{\Omega_c}^r .W(\tilde{t}) .\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} .\delta\alpha_{\Omega_c} .d\Omega_c .dt \quad (49)$$

A $t=0$, $\delta\alpha=0$, et si nous définissons $\varphi_1(\Omega_c, t')$ de la phase1 = $\varphi'_1(\Omega_c, t')$ de la phase2, il vient alors :

$$\frac{\partial I_1}{\partial \alpha}.\delta\alpha = - \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \delta\alpha_{\Omega_c} .W(\tilde{t}) .\varphi_1 \Big|_{t'} .d\Omega_c + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} W(\tilde{t}) .\delta\alpha_{\Omega_c} .d\Omega_c .dt \quad (50)$$

Dérivée de I_2

$$\frac{\partial I_2}{\partial \alpha}.\delta\alpha = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{t'} (\lambda_{\Omega_m} .T^+ .\vec{\nabla} \varphi_1 .\vec{n} \Big|_{\Gamma_1} + \lambda_{\Omega_m} .T^- .\vec{\nabla} \varphi_1 .\vec{n} \Big|_{\Gamma_5}) .dt \quad (51)$$

Comme T^+ , T^- et φ_1 sont indépendants de α , alors :

$$\frac{\partial I_2}{\partial \alpha}.\delta\alpha = 0 \quad (52)$$

Dérivée de I_3

$$\frac{\partial I_3}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left(\int_0^{t'} \int_{\Omega} -\lambda_{\Omega} \cdot T_{\Omega} \cdot \Delta \varphi_1 \cdot d\Omega \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} -\lambda_{\Omega_c} \cdot T_{\Omega_c} \cdot \Delta \varphi_1 \cdot d\Omega_c \cdot dt \right) \quad (53)$$

Comme T et φ_1 sont indépendants de α , alors :

$$\frac{\partial I_3}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha = 0 \quad (54)$$

Dérivée de I_4

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_4}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial(\alpha_{\Omega_c} + \varepsilon \cdot \delta \alpha)}{\partial t} - \frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} - W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha + \varepsilon \cdot \delta \alpha, T) \right. \\ &\quad \left. + W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T) - (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T)} + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T)} \right) \cdot \varphi_2 \cdot d\Omega_c \cdot dt \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial \delta \alpha}{\partial t} - W(\tilde{t}) \cdot \frac{F(\alpha + \varepsilon \cdot \delta \alpha, T) - F(\alpha, T)}{\varepsilon} \right) \cdot \varphi_2 \cdot d\Omega_c \cdot dt \end{aligned} \quad (55)$$

Nous avons :

$$F(\alpha + \varepsilon \cdot \delta \alpha, T) = F(\alpha, T) + \varepsilon \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha + \theta^2 \quad (56)$$

Soit :

$$\frac{\partial I_4}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha = \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial \delta \alpha}{\partial t} - W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha} \delta \alpha \right) \cdot \varphi_2 \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (57)$$

Il vient alors en intégrant par partie sur le temps :

$$\frac{\partial I_4}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha = \int_{\Omega_c} \delta \alpha \cdot \varphi_2 \Big|_0^{t'} \cdot d\Omega_c - \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} \cdot \delta \alpha \cdot d\Omega_c \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} (-W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha} \delta \alpha) \cdot \varphi_2 \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (58)$$

Mais, à $t=0$ nous avons $\delta \alpha=0$, et si nous définissons $\varphi_2(\Omega_c, t')$ de la phase1 = $\varphi_2'(\Omega_c, t')$ de la phase2, il vient alors :

$$\frac{\partial I_4}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha = \int_{\Omega_c} \delta \alpha \cdot \varphi_2 \Big|_{t'} \cdot d\Omega_c + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(-\frac{\partial \varphi_2}{\partial t} - W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha} \varphi_2 \right) \cdot \delta \alpha \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (59)$$

Dérivée de I_5

$$\frac{\partial I_5}{\partial \alpha'} \cdot \delta \alpha' = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\begin{aligned} &\rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c}(T') \frac{\partial T'_{\Omega_c}}{\partial t} - \lambda_{\Omega_c} \Delta T'_{\Omega_c} \\ &- \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial(\alpha'_{\Omega_c} + \varepsilon \cdot \delta \alpha')}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \\ &- \rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c}(T') \frac{\partial T'_{\Omega_c}}{\partial t} + \lambda_{\Omega_c} \Delta T'_{\Omega_c} \\ &+ \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \end{aligned} \right) \cdot \varphi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (60)$$

Il vient alors en intégrant par partie sur le temps :

$$\frac{\partial I_5}{\partial \alpha'} \cdot \delta \alpha' = - \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \delta \alpha'_{\Omega_c} \cdot W(\tilde{t}) \cdot \varphi_1' \Big|_{t'}^{t_f} \cdot d\Omega_c + \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \varphi_1'}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \cdot \delta \alpha'_{\Omega_c} \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (61)$$

Si nous définissons $\varphi_1'(\Omega_c, t_f) = 0$ et $\varphi_1'(\Omega_c, t')$ de la phase1 = $\varphi_1'(\Omega_c, t')$ de la phase2, il vient alors :

$$\frac{\partial I_5}{\partial \alpha'} \cdot \delta \alpha' = \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \delta \alpha'_{\Omega_c} \cdot W(\tilde{t}) \cdot \varphi_1' \Big|_{t'} \cdot d\Omega_c + \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \varphi_1'}{\partial t} \cdot \delta \alpha'_{\Omega_c} \cdot W(\tilde{t}) \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (62)$$

Dérivée de I_6

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_6}{\partial \alpha'} \cdot \delta \alpha' &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial(\alpha'_{\Omega_c} + \varepsilon \cdot \delta \alpha')}{\partial t} - \frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} - W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha' + \varepsilon \cdot \delta \alpha', T') \right. \\ &\quad \left. + W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha', T') - (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T')} \right. \\ &\quad \left. + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T')} \right) \cdot \varphi_2' \cdot d\Omega_c \cdot dt \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial \delta \alpha'}{\partial t} - W(\tilde{t}) \cdot \frac{F(\alpha' + \varepsilon \cdot \delta \alpha', T') - F(\alpha', T')}{\varepsilon} \right) \cdot \varphi_2' \cdot d\Omega_c \cdot dt \end{aligned} \quad (63)$$

Nous avons :

$$F(\alpha' + \varepsilon \cdot \delta \alpha', T') = F(\alpha', T') + \varepsilon \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha'} \cdot \delta \alpha' + \theta^2 \quad (64)$$

Soit :

$$\frac{\partial I_6}{\partial \alpha'} \cdot \delta \alpha' = \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\frac{\partial \delta \alpha'}{\partial t} - W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha'} \cdot \delta \alpha' \right) \cdot \varphi_2' \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (65)$$

Il vient alors en intégrant par partie sur le temps :

$$\frac{\partial I_6}{\partial \alpha'} \cdot \delta \alpha' = \int_{\Omega_c} \delta \alpha' \cdot \varphi_2' \Big|_{t'}^{t_f} \cdot d\Omega_c - \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \frac{\partial \varphi_2'}{\partial t} \cdot \delta \alpha' \cdot d\Omega_c \cdot dt + \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} (-W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha'} \cdot \delta \alpha') \cdot \varphi_2' \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (66)$$

Si nous définissons $\varphi_2'(\Omega_c, t_f) = 0$ et $\varphi_2'(\Omega_c, t')$ phase1 = $\varphi_2'(\Omega_c, t')$ phase2, il vient :

$$\frac{\partial I_6}{\partial \alpha'} \cdot \delta \alpha' = - \int_{\Omega_c} \delta \alpha' \cdot \varphi_2' \Big|_{t'} \cdot d\Omega_c + \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(- \frac{\partial \varphi_2'}{\partial t} - W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha'} \cdot \varphi_2' \right) \cdot \delta \alpha' \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (67)$$

L'expression de la dérivée du Lagrangien par rapport à α est ainsi la suivante :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial L}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha = & \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\alpha_{j, \text{estimé}} \Big|_{t_k} - \alpha_{j, \text{désiré}} \Big|_{t_k} \right) \cdot \delta((r, z) - (r, z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \cdot \delta \alpha \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
& - \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \delta \alpha_{\Omega_c} \cdot W(\tilde{t}) \cdot \varphi_1 \Big|_{t'} \cdot d\Omega_c + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} W(\tilde{t}) \cdot \delta \alpha_{\Omega_c} \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
& + \int_{\Omega_c} \delta \alpha \cdot \varphi_2 \Big|_{t'} \cdot d\Omega_c + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(-\frac{\partial \varphi_2}{\partial t} - W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha} \varphi_2 \right) \cdot \delta \alpha \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
& + \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \delta \alpha'_{\Omega_c} \cdot W(\tilde{t}) \cdot \varphi'_1 \Big|_{t'} \cdot d\Omega_c + \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \varphi'_1}{\partial t} \delta \alpha'_{\Omega_c} \cdot W(\tilde{t}) \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
& - \int_{\Omega_c} \delta \alpha' \cdot \varphi'_2 \Big|_{t'} \cdot d\Omega_c + \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(-\frac{\partial \varphi'_2}{\partial t} - W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha'} \varphi'_2 \right) \cdot \delta \alpha' \cdot d\Omega_c \cdot dt
\end{aligned} \tag{68}$$

Nous définissons la seconde équation adjointe de telle sorte que nous ayons :

$$\frac{\partial L}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha = 0 \quad \forall \quad \delta \alpha; \delta \alpha' \tag{69}$$

Nous en déduisons l'expression de la seconde équation adjointe relative à l'avancement α :

Phase (I) :

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha} \cdot \varphi_2 = \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} - (\alpha_{j, \text{estimé}} \Big|_{t_k} - \alpha_{j, \text{désiré}} \Big|_{t_k}) \cdot \delta((r, z) - (r, z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \tag{70}$$

Phase (II) :

$$\frac{\partial \varphi'_2}{\partial t} + W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha'} \cdot \varphi'_2 = \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \varphi'_1}{\partial t} - (\alpha'_{j, \text{estimé}} \Big|_{t_k} - \alpha'_{j, \text{désiré}} \Big|_{t_k}) \cdot \delta((r, z) - (r, z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \tag{71}$$

sur les intervalles $[0, t']$ et $[t', t_f]$

$$\varphi'_1 \Big|_{t_f} = 0 \quad \forall \quad (r, z) \in \Omega_c \tag{72}$$

$$\varphi'_2 \Big|_{t_f} = 0 \quad \forall \quad (r, z) \in \Omega_c \tag{73}$$

$$\varphi_1 \Big|_{t'(phase1)} = \varphi'_1 \Big|_{t'(phase2)} \quad \forall \quad (r, z) \in \Omega_c \tag{74}$$

$$\varphi_2 \Big|_{t'(phase1)} = \varphi'_2 \Big|_{t'(phase2)} \quad \forall \quad (r, z) \in \Omega_c \tag{75}$$

Dérivée du Lagrangien par rapport à T :

Comme dans le cas précédent, nous allons successivement prendre chacun des termes qui composent le Lagrangien, puis nous les dérivons par rapport à T.

$$\frac{\partial L}{\partial T} \cdot \delta T = \frac{\partial J}{\partial T} \cdot \delta T + \frac{\partial I_1}{\partial T} \cdot \delta T + \frac{\partial I_2}{\partial T} \cdot \delta T + \frac{\partial I_3}{\partial T} \cdot \delta T + \frac{\partial I_4}{\partial T} \cdot \delta T + \frac{\partial I_5}{\partial T'} \cdot \delta T' + \frac{\partial I_6}{\partial T'} \cdot \delta T' \quad (76)$$

Dérivée de J

$$\frac{\partial J}{\partial T} \cdot \delta T = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{2} \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left[\begin{aligned} & \left[(\alpha_{j,estimé}|_{t_k} + \varepsilon \cdot \delta \alpha) - \alpha_{j,désiré}|_{t_k} \right]^2 \\ & + (\alpha'_{j,estimé}|_{t_k} + \varepsilon \cdot \delta \alpha') - \alpha'_{j,désiré}|_{t_k} \\ & - \left[(\alpha_{j,estimé}|_{t_k} - \alpha_{j,désiré}|_{t_k}) \right]^2 \\ & + (\alpha'_{j,estimé}|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré}|_{t_k}) \end{aligned} \right] \cdot \delta((r,z) - (r,z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (77)$$

Soit :

$$\frac{\partial J}{\partial T} \cdot \delta T = 0 \quad (78)$$

Dérivée de I₁

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_1}{\partial T} \cdot \delta T &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left[\begin{aligned} & \int_0^{t'} \int_{\Omega} \left(\rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial(T_{\Omega} + \varepsilon \cdot \delta T)}{\partial t} - \rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial T_{\Omega}}{\partial t} \right) \cdot \varphi_1 \cdot d\Omega \cdot dt \\ & + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{T_{\Omega_c}}(T) \frac{\partial(T_{\Omega_c} + \varepsilon \cdot \delta T)}{\partial t} - \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \right) \cdot \varphi_1 \cdot d\Omega_c \cdot dt \\ & - \rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c}(T) \frac{\partial T_{\Omega_c}}{\partial t} + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \end{aligned} \right] \quad (79) \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\begin{aligned} & \int_0^{t'} \int_{\Omega} \rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial \delta T}{\partial t} \cdot \varphi_1 \cdot d\Omega \cdot dt \\ & + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} \cdot \frac{C p_{T_{\Omega_c}}(T) - C p_{\Omega_c}(T)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial T_{\Omega_c}}{\partial t} + \rho_{\Omega_c} \cdot C p_{T_{\Omega_c}}(T) \cdot \frac{\partial \delta T_{\Omega_c}}{\partial t} \right) \cdot \varphi_1 \cdot d\Omega_c \cdot dt \end{aligned} \right] \end{aligned}$$

Nous avons :

$$C p_{T_{\Omega_c}} = C p_{\Omega_c} + \varepsilon \cdot \frac{\partial C p_{\Omega_c}}{\partial T} \cdot \delta T + \theta^2 \quad (80)$$

Soit :

$$\frac{\partial I_1}{\partial T} \cdot \delta T = \int_0^{t'} \int_{\Omega} \rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial \delta T}{\partial t} \cdot \varphi_1 \cdot d\Omega \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial C p_{\Omega_c}(T)}{\partial T} \cdot \frac{\partial T_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot \delta T_{\Omega_c} \right) \cdot \varphi_1 \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (81)$$

En intégrant par partie sur le temps il vient:

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_1}{\partial T} \cdot \delta T &= \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial C p_{\Omega_c}(T)}{\partial T} \cdot \frac{\partial T_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot \delta T_{\Omega_c} \cdot \varphi_1 \cdot d\Omega_c \cdot dt + \int_{\Omega} (\rho_{\Omega} C p_{\Omega}(T) \delta T_{\Omega}) \cdot \varphi_1 \Big|_0^{t'} \cdot d\Omega \\ &- \int_0^{t'} \int_{\Omega} \left(\rho_{\Omega} C p_{\Omega}(T) \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} \right) \delta T_{\Omega} \cdot d\Omega \cdot dt \end{aligned} \quad (82)$$

A $t=0$, nous avons défini, $\varphi_1(\Omega_1, 0) = 0$, et $\varphi_1(\Omega_1, t')_{\text{phase1}} = \varphi_1(\Omega_1, t')_{\text{phase2}}$, il vient alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_1}{\partial T} \cdot \delta T &= \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial C p_{\Omega_c}(T)}{\partial T} \cdot \frac{\partial T_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot \delta T_{\Omega_c} \cdot \varphi_1 \cdot d\Omega_c \cdot dt + \int_{\Omega} (\rho_{\Omega} C p_{\Omega}(T) \delta T_{\Omega}) \cdot \varphi_1 \Big|_{t'} \cdot d\Omega \\ &- \int_0^{t'} \int_{\Omega} \left(\rho_{\Omega} C p_{\Omega}(T) \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} \right) \delta T_{\Omega} \cdot d\Omega \cdot dt \end{aligned} \quad (83)$$

Dérivée de I_2

$$\frac{\partial I_2}{\partial T} \cdot \delta T = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{t'} \left(\lambda_{\Omega_m} \cdot T^+ \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_1} + \lambda_{\Omega_m} \cdot T^+ \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_5} \right) \cdot dt \quad (84)$$

T^+ , T^- et φ_1 sont indépendants de T :

$$\frac{\partial I_2}{\partial T} \cdot \delta T = 0 \quad (85)$$

Dérivée de I_3

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_3}{\partial T} \cdot \delta T &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left(\int_0^{t'} \int_{\Omega} -\lambda_{\Omega} \cdot (T_{\Omega} + \delta T_{\Omega}) \cdot \Delta \varphi_1 \cdot d\Omega \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} -\lambda_{\Omega_c} \cdot (T_{\Omega_c} + \delta T_{\Omega_c}) \cdot \Delta \varphi_1 \cdot d\Omega_c \cdot dt \right) \\ &= \int_0^{t'} \int_{\Omega} -\lambda_{\Omega} \cdot \Delta \varphi_1 \cdot \delta T \cdot d\Omega \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} -\lambda_{\Omega_c} \cdot \Delta \varphi_1 \cdot \delta T_{\Omega_c} \cdot d\Omega_c \cdot dt \end{aligned} \quad (86)$$

Dérivée de I_4

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_4}{\partial T} \cdot \delta T &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left[\frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} - \frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} - \left(W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T + \varepsilon \cdot \delta T) + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T + \varepsilon \cdot \delta T)} \right) \right] \cdot \varphi_2 \cdot d\Omega_c \cdot dt \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left[-W(\tilde{t}) \cdot \frac{F(\alpha, T + \varepsilon \cdot \delta T) - F(\alpha, T)}{\varepsilon} - (1 - W(\tilde{t})) \cdot \left(\frac{1}{t_i(T + \varepsilon \cdot \delta T)} - \frac{1}{t_i(T)} \right) \right] \cdot \varphi_2 \cdot d\Omega_c \cdot dt \end{aligned} \quad (87)$$

Nous avons :

$$F(\alpha, T + \varepsilon \cdot \delta T) = F(\alpha, T) + \varepsilon \cdot \frac{\partial F}{\partial T} \cdot \delta T \quad (88)$$

$$\frac{1}{t_i(T + \varepsilon \cdot \delta T)} = \frac{1}{t_i(T)} + \varepsilon \cdot \frac{\partial(1/t_i(T))}{\partial T} \cdot \delta T \quad (89)$$

Soit :

$$\frac{\partial I_4}{\partial T} \cdot \delta T = \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(-W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial T} \delta T - (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{\partial(1/t_i(T))}{\partial T} \cdot \delta T \right) \varphi_2 \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (90)$$

Dérivée de I_5

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_5}{\partial T} \cdot \delta T &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} Cp_{T'\Omega_c}(T') \frac{\partial(T' + \varepsilon \cdot \delta T')}{\partial t} - \rho_{\Omega_c} Cp_{\Omega_c}(T') \frac{\partial T'}{\partial t} \right. \\ &\quad \left. + \rho_{\Omega_c} \cdot \Delta H_{\Omega_c}^r \cdot \frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) - \rho_{\Omega_c} \cdot \Delta H_{\Omega_c}^r \cdot \frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \right) \varphi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt \\ &\quad \left. + \lambda_{\Omega_c} \Delta(T' + \varepsilon \cdot \delta T') - \lambda_{\Omega_c} \Delta T' \right) \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} \cdot \frac{Cp_{T'\Omega_c}(T') - Cp_{\Omega_c}(T')}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial T'}{\partial t} \right. \\ &\quad \left. + \rho_{\Omega_c} Cp_{T\Omega_c}(T') \frac{\partial \delta T'}{\partial t} + \lambda_{\Omega_c} \Delta \delta T' \right) \varphi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt \end{aligned} \quad (91)$$

Nous avons :

$$Cp_{T'\Omega_c} = Cp_{\Omega_c} + \varepsilon \cdot \frac{\partial Cp_{\Omega_c}}{\partial T'} \cdot \delta T' + \theta^2 \quad (92)$$

Soit :

$$\frac{\partial I_5}{\partial T'} \cdot \delta T' = \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial Cp_{\Omega_c}(T')}{\partial T'} \cdot \frac{\partial T'}{\partial t} \cdot \delta T' + \rho_{\Omega_c} Cp_{T\Omega_c}(T') \frac{\partial \delta T'}{\partial t} + \lambda_{\Omega_c} \Delta \delta T' \right) \varphi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (93)$$

En intégrant par partie sur le temps il vient:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial I_5}{\partial T'} \cdot \delta T' &= \int_{t'} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial C p_{\Omega_c}(T')}{\partial T'} \cdot \frac{\partial T'}{\partial t} \cdot \delta T' \cdot \phi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt + \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{T\Omega_c}(T') \delta T' \right) \phi_1' \Big|_{t'}^{t_f} \cdot d\Omega_c \\
&- \int_{t'} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{T\Omega_c}(T') \frac{\partial \phi_1'}{\partial t} \right) \delta T' \cdot d\Omega_c \cdot dt - \int_{t'} \int_{\Gamma} \lambda_{\Omega_c} \bar{\nabla} T' \cdot \vec{n} \cdot \phi_1' \cdot d\Gamma \cdot dt + \int_{t'} \int_{\Gamma} \lambda_{\Omega_c} T' \cdot \vec{n} \cdot \bar{\nabla} \phi_1' \cdot d\Gamma \cdot dt \\
&- \int_{t'} \int_{\Omega_c} \lambda_{\Omega_c} T' \cdot \Delta \phi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
&= \int_{t'} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial C p_{\Omega_c}(T')}{\partial T'} \cdot \frac{\partial T'}{\partial t} \cdot \delta T' \cdot \phi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt + \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{T\Omega_c}(T') \delta T' \right) \phi_1' \Big|_{t'}^{t_f} \cdot d\Omega_c \\
&- \int_{t'} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{T\Omega_c}(T') \frac{\partial \phi_1'}{\partial t} \right) \delta T' \cdot d\Omega_c \cdot dt - \int_{t'} \int_{r=0} \lambda_{\Omega_c} \bar{\nabla} T' \cdot \vec{n} \cdot \phi_1' \cdot d\Gamma \Big|_{r=0} \cdot dt \\
&- \int_{t'} \int_{\Gamma_7} \lambda_{\Omega_c} \bar{\nabla} T' \cdot \vec{n} \cdot \phi_1' \cdot d\Gamma_7 \cdot dt - \int_{t'} \int_{\Gamma_8} \lambda_{\Omega_c} \bar{\nabla} T' \cdot \vec{n} \cdot \phi_1' \cdot d\Gamma_8 \cdot dt - \int_{t'} \int_{\Gamma_6} \lambda_{\Omega_c} \bar{\nabla} T' \cdot \vec{n} \cdot \phi_1' \cdot d\Gamma_6 \cdot dt \\
&+ \int_{t'} \int_{r=0} \lambda_{\Omega_c} T' \cdot \vec{n} \cdot \bar{\nabla} \phi_1' \cdot d\Gamma \Big|_{r=0} \cdot dt + \int_{t'} \int_{\Gamma_7} \lambda_{\Omega_c} T' \cdot \vec{n} \cdot \bar{\nabla} \phi_1' \cdot d\Gamma_7 \cdot dt + \int_{t'} \int_{\Gamma_8} \lambda_{\Omega_c} T' \cdot \vec{n} \cdot \bar{\nabla} \phi_1' \cdot d\Gamma_8 \cdot dt \\
&+ \int_{t'} \int_{\Gamma_6} \lambda_{\Omega_c} T' \cdot \vec{n} \cdot \bar{\nabla} \phi_1' \cdot d\Gamma_6 \cdot dt - \int_{t'} \int_{\Omega_c} \lambda_{\Omega_c} T' \cdot \Delta \phi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt
\end{aligned} \tag{94}$$

A $t=t_f$ nous avons défini, $\phi_1'(\Omega_c, t_f)=0$, et à $t=t'$, $\phi_1'(\Omega, t')_{\text{phase2}}=0$, $\phi_1(\Omega_c, t')_{\text{phase1}}=\phi_1'(\Omega_c, t')_{\text{phase2}}$, en posant les conditions aux limites suivantes :

$$\bar{\nabla} T' \Big|_{r=0} = 0 \tag{95}$$

$$\bar{\nabla} T' \Big|_{\Gamma_6', \Gamma_7', \Gamma_8'} = h \cdot (T' - T'_{ext}) \tag{96}$$

$$\bar{\nabla} \phi_1' \Big|_{r=0} = 0 \tag{97}$$

$$\bar{\nabla} \phi_1' \Big|_{\Gamma_6', \Gamma_7', \Gamma_8'} = h \cdot (\phi_1' - \phi_{1ext}') \tag{98}$$

Soit :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial I_5}{\partial T'} \cdot \delta T' &= \int_{t'} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial C p_{\Omega_c}(T')}{\partial T'} \cdot \frac{\partial T'}{\partial t} \cdot \delta T' \cdot \phi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt - \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{T\Omega_c}(T') \delta T' \right) \phi_1' \Big|_{t'} \cdot d\Omega_c \\
&- \int_{t'} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} C p_{T\Omega_c}(T') \frac{\partial \phi_1'}{\partial t} \right) \delta T' \cdot d\Omega_c \cdot dt - \int_{t'} \int_{\Omega_c} \lambda_{\Omega_c} T' \cdot \Delta \phi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt
\end{aligned} \tag{99}$$

Dérivée de I_6

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial I_6}{\partial T} \cdot \delta T &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left[\frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} - \frac{\partial \alpha'_{\Omega_c}}{\partial t} - \left(W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha', T' + \varepsilon \cdot \delta T') + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T' + \varepsilon \cdot \delta T')} \right) \right] \cdot \varphi_2' \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
 &\quad + \left(W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha', T') + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i(T')} \right) \\
 &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left[-W(\tilde{t}) \cdot \frac{F(\alpha', T' + \varepsilon \cdot \delta T') - F(\alpha', T')}{\varepsilon} \right. \\
 &\quad \left. - (1 - W(\tilde{t})) \cdot \left(\frac{1}{t_i(T' + \varepsilon \cdot \delta T')} - \frac{1}{t_i(T')} \right) \right] \cdot \varphi_2' \cdot d\Omega_c \cdot dt
 \end{aligned} \tag{100}$$

Nous avons :

$$F(\alpha', T' + \varepsilon \cdot \delta T') = F(\alpha', T') + \varepsilon \cdot \frac{\partial F}{\partial T'} \cdot \delta T' \tag{101}$$

$$\frac{1}{t_i(T' + \varepsilon \cdot \delta T')} = \frac{1}{t_i(T')} + \varepsilon \cdot \frac{\partial (1/t_i(T'))}{\partial T'} \cdot \delta T' \tag{102}$$

Soit :

$$\frac{\partial I_6}{\partial T'} \cdot \delta T' = \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(-W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial T'} \cdot \delta T' - (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{\partial (1/t_i(T'))}{\partial T'} \cdot \delta T' \right) \cdot \varphi_2' \cdot d\Omega_c \cdot dt \tag{103}$$

L'expression de la dérivée du Lagrangien par rapport à T est la suivante :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial L}{\partial T} \cdot \delta T &= \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial Cp_{\Omega_c}(T)}{\partial T} \cdot \frac{\partial T_{\Omega_c}}{\partial t} \cdot \delta T_{\Omega_c} \cdot \varphi_1 \cdot d\Omega_c \cdot dt + \int_{\Omega} (\rho_{\Omega} Cp_{\Omega}(T) \delta T_{\Omega}) \cdot \varphi_1 \Big|_{t'} \cdot d\Omega \\
 &\quad - \int_0^{t'} \int_{\Omega} \left(\rho_{\Omega} Cp_{\Omega}(T) \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} \right) \cdot \delta T_{\Omega} \cdot d\Omega \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Omega} -\lambda_{\Omega} \cdot \Delta \varphi_1 \cdot \delta T \cdot d\Omega \cdot dt + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} -\lambda_{\Omega_c} \cdot \Delta \varphi_1 \cdot \delta T_c \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
 &\quad + \int_0^{t'} \int_{\Omega_c} \left(-W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial T} \cdot \delta T - (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{\partial (1/t_i(T))}{\partial T} \cdot \delta T \right) \cdot \varphi_2 \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
 &\quad + \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial Cp_{\Omega_c}(T')}{\partial T'} \cdot \frac{\partial T'}{\partial t} \cdot \delta T' \cdot \varphi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt - \int_{\Omega_c} (\rho_{\Omega_c} Cp_{T'\Omega_c}(T') \delta T') \cdot \varphi_1' \Big|_{t'} \cdot d\Omega_c \\
 &\quad - \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\rho_{\Omega_c} Cp_{T'\Omega_c}(T') \frac{\partial \varphi_1'}{\partial t} \right) \cdot \delta T_{\Omega_1} \cdot d\Omega_c \cdot dt - \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \lambda_{\Omega_c} \cdot T' \cdot \Delta \varphi_1' \cdot d\Omega_c \cdot dt \\
 &\quad + \int_{t'}^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(-W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial T'} \cdot \delta T' - (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{\partial (1/t_i(T'))}{\partial T'} \cdot \delta T' \right) \cdot \varphi_2' \cdot d\Omega_c \cdot dt
 \end{aligned} \tag{104}$$

Nous définissons la première équation adjointe de telle sorte que nous ayons :

$$\frac{\partial L}{\partial T} \cdot \delta T = 0 \quad \forall \quad \delta T, \delta T' \quad (105)$$

Nous en déduisons l'expression de l'équation adjointe relative à la température T:

Phase (I) :

$$\rho_{\Omega} \cdot Cp_{\Omega} \cdot \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \left(W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial T} + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{\partial (1/t_i(T))}{\partial T} \right) \cdot \varphi_2 + \lambda \Delta \varphi_1 = \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial Cp_{\Omega_c}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \varphi_1 \quad (106)$$

avec $\Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}, \Omega_c\}$

Phase (II) :

$$\rho_{\Omega_c} \cdot Cp_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial \varphi_1'}{\partial t} + \left(W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial T'} + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{\partial (1/t_i(T'))}{\partial T'} \right) \cdot \varphi_2' + \lambda \Delta \varphi_1' = \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial Cp_{\Omega_c}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \varphi_1' \quad (107)$$

dans l'intervalle $[0, t']$ sur $\Omega_{m, is, c}$ et l'intervalle $[t', t_f]$ sur Ω_c

$$\bar{\nabla} T' \Big|_{r=0} = 0 \quad (108)$$

$$\bar{\nabla} T' \Big|_{\Gamma_6', \Gamma_7', \Gamma_8'} = h \cdot (T' - T'_{ext}) \quad (109)$$

$$\bar{\nabla} \varphi_1' \Big|_{r=0} = 0 \quad (110)$$

$$\bar{\nabla} \varphi_1' \Big|_{\Gamma_6', \Gamma_7', \Gamma_8'} = h \cdot (\varphi_1' - \varphi_{1ext}') \quad (111)$$

Le système adjoint à pour expression :

Phase (I) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha} \cdot \varphi_2 = \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} - (\alpha_{j,estimé}|_{t_k} - \alpha_{j,désiré}|_{t_k}) \cdot \delta((r,z) - (r,z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \\ \rho_{\Omega_c} \cdot C p_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \left(W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial T} + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{\partial (1/t_i(T))}{\partial T} \right) \cdot \varphi_2 + \lambda \Delta \varphi_1 = \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial C p_{\Omega_c}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \varphi_1 \\ \text{avec } \Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}, \Omega_c\} \\ \varphi_1|_{t'(phase(I))} = \varphi_1'|_{t'(phase(II))} \quad \forall (r,z) \in \Omega_c \\ \varphi_2|_{t'(phase(I))} = \varphi_2'|_{t'(phase(II))} \quad \forall (r,z) \in \Omega_c \\ \varphi_1|_{t'} = 0 \quad \forall (r,z) \in \Omega_{m,is} \\ \varphi_2|_{t'} = 0 \quad \forall (r,z) \in \Omega_{m,is} \\ \varphi_1|_{\Gamma_1} = 0 \\ \varphi_1|_{\Gamma_5} = 0 \\ \bar{\nabla} \varphi_1|_{r=0} = 0 \\ \bar{\nabla} \varphi_1|_{\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4} = h \cdot (\varphi_1 - \varphi_{1ext}) \end{array} \right.$$

Phase (II) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varphi_2'}{\partial t} + W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial \alpha'} \cdot \varphi_2' = \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \varphi_1'}{\partial t} - (\alpha'_{j,estimé}|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré}|_{t_k}) \cdot \delta((r,z) - (r,z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \\ \rho_{\Omega_c} \cdot C p_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial \varphi_1'}{\partial t} + \left(W(\tilde{t}) \cdot \frac{\partial F}{\partial T'} + (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{\partial (1/t_i(T'))}{\partial T'} \right) \cdot \varphi_2' + \lambda \Delta \varphi_1' = \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial C p_{\Omega_c}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \varphi_1' \\ \varphi_1'|_{t_f} = 0 \quad \forall (r,z) \in \Omega_c \\ \varphi_2'|_{t_f} = 0 \quad \forall (r,z) \in \Omega_c \\ \bar{\nabla} \varphi_1'|_{r=0} = 0 \\ \bar{\nabla} \varphi_1'|_{\Gamma_6', \Gamma_7', \Gamma_8'} = h \cdot (\varphi_1' - \varphi_{1ext}') \end{array} \right.$$

Dérivée du Lagrangien par rapport à T⁺ et T⁻ / Gradient de J

Comme pour les deux cas précédent, nous allons dériver les termes du Lagrangien par rapport à T⁺ et T⁻.

Soit :

$$\frac{\partial L}{\partial T^+} \cdot \delta T^+ = \frac{\partial I_2}{\partial T^+} \cdot \delta T^+ \quad \text{et} \quad \frac{\partial L}{\partial T^-} \cdot \delta T^- = \frac{\partial I_2}{\partial T^-} \cdot \delta T^- \quad (112)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial T^+} \cdot \delta T^+ &= \int_0^{t'} \lambda_{\Omega^3} \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_1} \cdot \delta T^+ \cdot dt \\ \frac{\partial L}{\partial T^-} \cdot \delta T^- &= \int_0^{t'} \lambda_{\Omega^3} \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_5} \cdot \delta T^- \cdot dt\end{aligned}\tag{113}$$

Nous connaissons maintenant l'expression de la dérivée du Lagrangien :

$$\delta L = \frac{\partial L}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha + \frac{\partial L}{\partial T} \cdot \delta T + \frac{\partial L}{\partial T^+} \cdot \delta T^+ + \frac{\partial L}{\partial T^-} \cdot \delta T^- \tag{114}$$

D'après la définition des équations adjointe, nous avons:

$$\delta L = \frac{\partial L}{\partial T^+} \cdot \delta T^+ + \frac{\partial L}{\partial T^-} \cdot \delta T^- \tag{115}$$

La température ainsi que le taux d'avancement de la réaction sont solutions du problème direct. Nous avons:

$$L(\alpha, T, T^+, T^-, \varphi_1, \varphi_2) = J(T^+, T^-) \tag{116}$$

Soit :

$$\delta L = \frac{\partial L}{\partial T^+} \cdot \delta T^+ + \frac{\partial L}{\partial T^-} \cdot \delta T^- = \nabla J(T^+) \cdot \delta T^+ + \nabla J(T^-) \cdot \delta T^- \tag{117}$$

Nous déduisons les expressions des gradients du critère :

$$\begin{aligned}\nabla J(T^+) &= \int_0^{t'} \lambda_{\Omega^3} \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_1} \cdot dt \\ \nabla J(T^-) &= \int_0^{t'} \lambda_{\Omega^3} \cdot \vec{\nabla} \varphi_1 \cdot \vec{n} \Big|_{\Gamma_5} \cdot dt\end{aligned}\tag{118}$$

La résolution du problème adjoint permet ainsi de construire le gradient du critère.

Pour obtenir la direction de descente, nous avons choisit la méthode du gradient conjugué. La direction de descente est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned}d^n(T^+) &= -\nabla J(T^+) + \beta^n \cdot d^{n-1}(T^+) \\ d^n(T^-) &= -\nabla J(T^-) + \beta^n \cdot d^{n-1}(T^-)\end{aligned}\tag{119}$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \beta^n = \frac{\int_0^{t'} \int_{\Omega} \nabla J^n \cdot \nabla J^n \cdot d\Omega \cdot dt}{\int_0^{t'} \int_{\Omega} \nabla J^{n-1} \cdot \nabla J^{n-1} \cdot d\Omega \cdot dt} & \forall \quad n \neq 1 \\ \beta^1 = 0 \end{cases} \tag{120}$$

Calcul de la profondeur de descente

Les équations de sensibilités

Nous avons :

$$\begin{aligned} T^{+n+1} &= T^{+n} + \mu^n . d^{n-1}(T^+) \\ T^{-n+1} &= T^{-n} + \mu^n . d^{n-1}(T^-) \end{aligned} \quad (121)$$

Avec : μ^n profondeur de descente à l'itération n . Elle est définie de telle sorte que le critère J soit minimal, soit :

$$\begin{aligned} \text{Minimiser : } & J(T^{+n} + \mu^n . d^n(T^+), T^{-n} + \mu^n . d^n(T^-)) = J(T^{+n+1}, T^{-n+1}) \\ \text{avec : } & \mu^n > 0 \end{aligned} \quad (122)$$

Nous avons aussi :

$$J_\mu = \frac{1}{2} \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\alpha_j(T^+ + \mu . \delta T^+, T^- + \mu . \delta T^-) \Big|_{t_k} - \alpha_{j, \text{désiré}} \Big|_{t_k} + \alpha'_{j, \text{estimé}}(T^+ + \mu . \delta T^+, T^- + \mu . \delta T^-) \Big|_{t_k} - \alpha'_{j, \text{désiré}} \Big|_{t_k} \right)^2 . d\Omega_c . dt$$

$$\left(\delta((r, z) - (r, z)_j) . \delta(t - t_k) \right) \quad (123)$$

$$\begin{aligned} \text{et : } \quad T^+, T^- & \quad \text{correspond les solutions } T \quad \text{et } \alpha \\ T^+ + \mu . \delta T^+, T^- + \mu . \delta T^- & \quad \text{correspond les solutions } T_\mu \quad \text{et } \alpha_\mu \end{aligned}$$

Nous notons :

$$\delta\alpha = \lim_{\mu \rightarrow 0} \delta\alpha_\mu = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{\alpha - \alpha_\mu}{\mu} \quad \text{et} \quad \delta T = \lim_{\mu \rightarrow 0} \delta T_\mu = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{T - T_\mu}{\mu} \quad (124)$$

Nous avons ainsi T_μ et α_μ solutions de :

$$\rho_\Omega . Cp_\Omega . \frac{\partial T_\mu}{\partial t} = \lambda_\Omega . \Delta T_\mu, \Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}\} \quad (125)$$

$$\rho_{\Omega_c} . Cp_{\Omega_c \mu} . \frac{\partial T_\mu}{\partial t} = \lambda_{\Omega_c} . \Delta T_\mu + \rho_{\Omega_c} . \Delta H_{\Omega_1}^r . \frac{\partial \alpha_\mu}{\partial t} . W_\mu \quad (126)$$

$$\frac{\partial \alpha_\mu}{\partial t} = W_\mu . F_\mu + (1 - W_\mu) . \frac{1}{t_{i_\mu}} \quad (127)$$

Et T et α solutions de :

$$\rho_\Omega Cp_\Omega \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_\Omega \Delta T, \Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}\} \quad (128)$$

$$\rho_{\Omega_c} Cp_{\Omega_c}(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\Omega_c} \Delta T + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c} \frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} . W(\tilde{t}) \quad (129)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = W(\tilde{t}) . F(\alpha, T) + (1 - W(\tilde{t})) . \frac{1}{t_i(T)} \quad (130)$$

En soustrayant les deux systèmes, il vient :

$$\rho_\Omega . Cp_\Omega . \left[\frac{\partial T_\mu}{\partial t} - \frac{\partial T}{\partial t} \right] = \lambda_\Omega . [\Delta T_\mu - \Delta T], \Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}\} \quad (131)$$

$$\rho_{\Omega_c} \cdot \left[Cp_{\Omega_c \mu} \cdot \frac{\partial T_\mu}{\partial t} - Cp_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right] = \lambda_{\Omega_c} \cdot [\Delta T_\mu - \Delta T] + \rho_{\Omega_c} \cdot \Delta H_{\Omega_c}^r \left[\frac{\partial \alpha_\mu}{\partial t} \cdot W_\mu - \frac{\partial \alpha}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \right] \quad (132)$$

$$\frac{\partial \alpha_\mu}{\partial t} - \frac{\partial \alpha}{\partial t} = W_\mu \cdot F_\mu + (1 - W_\mu) \cdot \frac{1}{t_{i\mu}} - W \cdot F - (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i} \quad (133)$$

Nous avons ainsi:

$$\frac{1}{\mu} \cdot \rho_{\Omega_c} \cdot Cp_{\Omega_c} \left[\frac{\partial T_\mu}{\partial t} - \frac{\partial T}{\partial t} \right] = \rho_{\Omega_c} \cdot Cp_{\Omega_c \mu} \cdot \frac{\partial \delta T_\mu}{\partial t} \quad , \Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}\} \quad (134)$$

$$\frac{1}{\mu} \cdot \lambda_{\Omega_c} \cdot [\Delta T_{\Omega_\mu} - \Delta T] = \lambda_{\Omega_c} \cdot \Delta \delta T_\mu \quad , \Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}\} \quad (135)$$

$$\frac{1}{\mu} \cdot \rho_{\Omega_c} \cdot \left[Cp_{\Omega_c \mu} \cdot \frac{\partial T_\mu}{\partial t} - Cp_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right] = \rho_{\Omega_c} \cdot Cp_{\Omega_c \mu} \cdot \frac{\partial \delta T_\mu}{\partial t} + \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial Cp_{\Omega_c}}{\partial T} \cdot \delta T_\mu \cdot \frac{\partial T_\mu}{\partial t} \quad (136)$$

$$\frac{1}{\mu} \cdot \lambda_{\Omega_c} \cdot [\Delta T_{\Omega_\mu} - \Delta T_{\Omega}] = \lambda_{\Omega_c} \cdot \Delta \delta T_{\Omega_\mu} \quad (137)$$

$$\frac{1}{\mu} \cdot \rho_{\Omega_c} \cdot \Delta H_{\Omega_c}^r \left[\frac{\partial \alpha_\mu}{\partial t} \cdot W_\mu - \frac{\partial \alpha}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) \right] = \left[\begin{aligned} &\rho_{\Omega_1} \cdot \Delta H_{\Omega_1}^r \cdot \frac{\partial \delta \alpha_\mu}{\partial t} \cdot W_\mu + \rho_{\Omega_c} \cdot \Delta H_{\Omega_c}^r \cdot \frac{\partial W}{\partial T} \cdot \delta T_\mu \cdot \frac{\partial \alpha_\mu}{\partial t} \\ &+ \rho_{\Omega_c} \cdot \Delta H_{\Omega_c}^r \cdot \frac{\partial W}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha_\mu \cdot \frac{\partial \alpha_\mu}{\partial t} \end{aligned} \right] \quad (138)$$

$$\frac{1}{\mu} \cdot \left[\frac{\partial \alpha_\mu}{\partial t} - \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right] = \frac{\partial \delta \alpha_\mu}{\partial t} \quad (139)$$

$$\frac{1}{\mu} \cdot [W_\mu \cdot F_\mu - W \cdot F] = \frac{\partial W \cdot F}{\partial T} \cdot \delta T_\mu + \frac{\partial W \cdot F}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha_\mu \quad (140)$$

$$\frac{1}{\mu} \cdot \left[(1 - W_\mu) \cdot \frac{1}{t_{i\mu}} - (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i} \right] = \frac{\partial (1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i}}{\partial T} \cdot \delta T_\mu \quad (141)$$

Nous avons aussi:

$$Cp_{\Omega_\mu} = Cp_{\Omega} + \frac{\partial Cp_{\Omega}}{\partial T_{\Omega_\mu}} \cdot \delta T_{\Omega_\mu} \quad \text{et} \quad W_\mu = W + \frac{\partial W}{\partial T} \cdot \delta T_\mu \quad (142)$$

Il reste à modifier les conditions initiales et aux limites pour déterminer intégralement le système de sensibilité :

Les conditions aux limites : Phase (I) :

Sur Γ_1 :

$$T = T^+ \quad \text{et} \quad T_\mu = T^+ + \mu \delta T^+ \quad (143)$$

Soit en soustrayant les deux équations :

$$\frac{1}{\mu} [T - T_\mu] = \frac{T^+ - T^+}{\mu} + \delta T^+ \quad (144)$$

Soit :

$$\delta T|_{\Gamma_1} = \delta T^+(t) \quad (145)$$

Sur $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$:

$$-\lambda \frac{\partial T_\mu}{\partial r} = h(T_\mu - T_{ext}) \quad et \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = h(T - T_{ext}) \quad (146)$$

Soit en soustrayant les deux équations :

$$\frac{1}{\mu} \left[\lambda \frac{\partial T_\mu}{\partial r} - \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right] = h(T_\mu - T - T_{ext} + T_{ext}) \quad (147)$$

Soit :

$$-\lambda \frac{\partial \delta T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4} = h(\delta T) \quad (148)$$

Sur Γ_5 :

$$T = T^- \quad et \quad T_\mu = T^- + \mu \delta T^- \quad (149)$$

Soit en soustrayant les deux équations :

$$\frac{1}{\mu} [T - T_\mu] = \frac{T^- - T^-}{\mu} + \delta T^- \quad (150)$$

Soit :

$$\delta T \Big|_{\Gamma_5} = \delta T^+(t) \quad (151)$$

Sur $r=0$:

$$-\lambda \frac{\partial T_\mu}{\partial r} = 0 \quad et \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (152)$$

Soit en soustrayant les deux équations :

$$\frac{1}{\mu} \left[\lambda \frac{\partial T_\mu}{\partial r} - \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right] = 0 \quad (153)$$

Soit :

$$-\lambda \frac{\partial \delta T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (154)$$

Les conditions aux limites : Phase (II) :

Sur Γ'_6 :

$$-\lambda \frac{\partial T'_\mu}{\partial z} = h(T'_\mu - T'_{ext}) \quad et \quad -\lambda \frac{\partial T'}{\partial z} = h(T' - T'_{ext}) \quad (155)$$

Soit en soustrayant les deux équations :

$$\frac{1}{\mu} \left[\lambda \frac{\partial T'_\mu}{\partial z} - \lambda \frac{\partial T'}{\partial z} \right] = h(T'_\mu - T' - T'_{ext} + T'_{ext}) \quad (156)$$

Soit :

$$-\lambda \frac{\partial \delta T'}{\partial z} \Big|_{\Gamma'_6} = h(\delta T') \quad (157)$$

De même soit :

Sur Γ'_7 :

$$-\lambda \frac{\partial \delta T'}{\partial r} \Big|_{\Gamma'_7} = h(\delta T') \quad (158)$$

Sur Γ'_8 :

$$-\lambda \frac{\partial \delta T'}{\partial z} \Big|_{\Gamma'_8} = h(\delta T') \quad (159)$$

Sur $r=0$:

$$-\lambda \frac{\partial \delta T'}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (160)$$

Les conditions initiales:

A $t=0$:

$$\delta T(\Omega, t=0) = 0 \quad et \quad \delta \alpha(\Omega_c, t=0) = 0$$

avec $\Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}, \Omega_c\}$ (161)

A $t=t'$:

$$\delta T(\Omega_c, t') \Big|_{phase1} = \delta T'(\Omega_c, t') \Big|_{phase2} \quad et \quad \delta \alpha(\Omega_c, t') \Big|_{phase1} = \delta \alpha'(\Omega_c, t') \Big|_{phase2} \quad (162)$$

Le système de sensibilité à pour expression :

Phase (I) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial \delta T}{\partial t} = \lambda_{\Omega} \Delta \delta T \quad \text{où } \Omega \in \Omega_m, \Omega_{is}, \Omega_c \\ \rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c}(T) \frac{\partial \delta T}{\partial t} + \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial C p_{\Omega_c}(T)}{\partial T} \cdot \delta T \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\Omega_c} \Delta \delta T + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \delta \alpha}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial W(\tilde{t})}{\partial t} \cdot \delta T \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} \\ \frac{\partial \delta \alpha}{\partial t} = \frac{\partial W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T)}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha + \frac{\partial W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T)}{\partial T} \cdot \delta T + \frac{\partial \left[(1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i} \right]}{\partial T} \cdot \delta T \end{array} \right.$$

Conditions initiales :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta T|_{t=0} = 0 \\ \delta \alpha|_{t=0} = 0 \end{array} \right.$$

Conditions aux limites :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta T|_{\Gamma_1} = \delta T^+(t) \\ -\lambda \frac{\partial \delta T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4} = h(\delta T) \\ \delta T|_{\Gamma_5} = \delta T^+(t) \\ -\lambda \frac{\partial \delta T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \end{array} \right.$$

Phase (II) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c}(T) \frac{\partial \delta T}{\partial t} + \rho_{\Omega_c} \cdot \frac{\partial C p_{\Omega_c}(T)}{\partial T} \cdot \delta T \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\Omega_c} \Delta \delta T + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial \delta \alpha}{\partial t} \cdot W(\tilde{t}) + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c}^r \frac{\partial W(\tilde{t})}{\partial t} \cdot \delta T \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} \\ \frac{\partial \delta \alpha}{\partial t} = \frac{\partial W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T)}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha + \frac{\partial W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T)}{\partial T} \cdot \delta T + \frac{\partial \left[(1 - W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i} \right]}{\partial T} \cdot \delta T \end{array} \right.$$

Conditions initiales :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta T(\Omega_c, t')|_{phase1} = \delta T'(\Omega_c, t')|_{phase2} \\ \delta \alpha(\Omega_c, t')|_{phase1} = \delta \alpha'(\Omega_c, t')|_{phase2} \end{array} \right.$$

Conditions aux limites :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\lambda \frac{\partial \delta T'}{\partial z} \Big|_{\Gamma'_6} = h(\delta T') \\ -\lambda \frac{\partial \delta T'}{\partial r} \Big|_{\Gamma'_7} = h(\delta T') \\ -\lambda \frac{\partial \delta T'}{\partial z} \Big|_{\Gamma'_8} = h(\delta T') \\ -\lambda \frac{\partial \delta T'}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \end{array} \right.$$

Prenant $d^n(T^+) = \delta T^+$ et $d^n(T^-) = \delta T^-$. Nous avons :

$$J_\mu = \frac{1}{2} \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(\alpha_j(T^+ + \mu \delta T^+, T^- + \mu \delta T^-) \Big|_{t_k} - \alpha_{j,désiré} \Big|_{t_k} + \alpha'_{j,estimé}(T^+ + \mu \delta T^+, T^- + \mu \delta T^-) \Big|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré} \Big|_{t_k} \right)^2 \cdot \delta((r,z) - (r,z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (163)$$

Sachant que :

$$\alpha(T^+ + \mu d^n(T^+), T^- + \mu d^n(T^-)) \cong \alpha(T^+, T^-) + \mu \delta \alpha$$

et

$$\alpha'(T^+ + \mu d^n(T^+), T^- + \mu d^n(T^-)) \cong \alpha'(T^+, T^-) + \mu \delta \alpha' \quad (164)$$

il vient :

$$J_\mu = \frac{1}{2} \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left((\alpha_j(T^+, T^-) \Big|_{t_k} + \mu \delta \alpha_j \Big|_{t_k} - \alpha_{j,désiré} \Big|_{t_k} + \alpha'_j(T^+, T^-) \Big|_{t_k} + \mu \delta \alpha'_j \Big|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré} \Big|_{t_k} \right)^2 \cdot \delta((r,z) - (r,z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \cdot d\Omega_c \cdot dt \quad (165)$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^{t_f} \int_{\Omega_c} \left(((\alpha_j(T^+, T^-) \Big|_{t_k} - \alpha_{j,désiré} \Big|_{t_k} + \alpha'_j(T^+, T^-) \Big|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré} \Big|_{t_k})^2 + 2 \cdot (\mu \delta \alpha_j \Big|_{t_k} + \mu \delta \alpha'_j \Big|_{t_k}) \cdot (\alpha_j(T^+, T^-) \Big|_{t_k} - \alpha_{j,désiré} \Big|_{t_k} + \alpha'_j(T^+, T^-) \Big|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré} \Big|_{t_k}) + (\mu \delta \alpha_j \Big|_{t_k} + \mu \delta \alpha'_j \Big|_{t_k})^2 \right) \cdot \delta((r,z) - (r,z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \cdot d\Omega_c \cdot dt$$

Mais, T et α sont solutions du problème direct. Et δT et $\delta \alpha$ sont solutions des équations de sensibilité. J n'est donc fonction que de μ , soit :

$$J_\mu = f(\mu) = a + 2.b.\mu + c.\mu^2 \quad (166)$$

La minimisation de J se ramène donc à celle de f(μ) par rapport à μ . Soit :

$$\frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu} = 2.b + 2.c.\mu = 0 \quad d'où \quad \mu = -\frac{b}{c} \quad (167)$$

Mais, μ n'est un minimum que si et seulement si $c > 0$. Or, $\delta \alpha^2$ et d^{n2} sont positifs donc c l'est aussi. D'où l'expression de la profondeur de descente :

$$\mu = - \frac{\int_0^{t_f} \int_{\Omega_1} (\alpha_j \Big|_{t_k} - \alpha_{j,désiré} \Big|_{t_k} + \alpha'_j \Big|_{t_k} - \alpha'_{j,désiré} \Big|_{t_k}) \cdot \delta \alpha \cdot \delta((r,z) - (r,z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \cdot d\Omega_1 \cdot dt}{\int_0^{t_f} \int_{\Omega_1} \delta \alpha \cdot \delta \alpha \cdot \delta((r,z) - (r,z)_j) \cdot \delta(t - t_k) \cdot d\Omega_1 \cdot dt} \quad (168)$$

Calcul des dérivées

$$\left\{ \begin{array}{l}
 RV(T) = k_{RV} \exp(-k_{RV} \times t) \quad \text{où} \quad k_{RV} = k_{RV_0} \exp(-E_{RV_0} / RT_C) \\
 F(\alpha, T) = m k^{1/m} \alpha^{(m-1)/m} (1-\alpha)^{(m+1)/m} \quad \text{où} \quad k = k_0 \exp(-E / RT_C) \\
 \tilde{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T_C)} \quad \text{où} \quad t_i = t_0 \exp(T_B / T_C) \\
 W(\tilde{t}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \tilde{t} < 1 \\ 1 & \text{si } \tilde{t} \geq 1 \end{cases} \\
 \frac{\partial F(\alpha, T)}{\partial T} = m \cdot \alpha^{m-1/m} (1-\alpha)^{m+1/m} \cdot \frac{\partial k^{1/m}}{\partial T} \\
 = m \cdot \alpha^{m-1/m} (1-\alpha)^{m+1/m} \cdot \frac{1}{m} \cdot k^{(1-m)/m} \cdot k \cdot E / RT^2 \\
 \frac{\partial F(\alpha, T)}{\partial \alpha} = m \cdot k^{1/m} \cdot \frac{\partial \alpha^{m-1/m} (1-\alpha)^{m+1/m}}{\partial \alpha} \\
 = m \cdot k^{1/m} \left[\frac{m-1}{m} \cdot \alpha^{-1/m} \cdot (1-\alpha)^{m+1/m} - \frac{m+1}{m} \cdot (1-\alpha)^{1/m} \cdot \alpha^{(m-1)/m} \right] \\
 \frac{\partial \left[(1-W(\tilde{t})) \cdot \frac{1}{t_i} \right]}{\partial T} = (1-W(\tilde{t})) \cdot \frac{\frac{T_B}{T^2} \cdot t_0 \cdot \exp(t_0 \exp(T_B / T))}{(t_0 \cdot \exp(t_0 \exp(T_B / T)))^2} \\
 = (1-W(\tilde{t})) \cdot \frac{\frac{T_B}{T^2} \cdot t_i}{(t_i)^2} \\
 \frac{\partial RV(T)}{\partial T} = \frac{\partial K_{RV}}{\partial T} \cdot \exp(-K_{RV} \times t) \cdot (1 - K_{RV} \times t) \\
 = K_{RV_0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{RV_0}}{R \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{E_{RV_0}}{R \cdot T^2}\right)
 \end{array} \right.$$