Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Guillaume LAHINER

Le 21 mai 2021

Etude théorique du vieillissement des nanolaminés Al/CuO

Ecole doctorale : **GEETS - Génie Electrique Electronique,Télécommunications et Santé : du système au nanosystème**

Spécialité : **MicroNano Systèmes**

Unité de recherche :
LAAS - Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes

Thèse dirigée par
Alain ESTEVE et Carole ROSSI

Jury

Mme Florence BARAS, Rapporteure
M. Benoît APPOLAIRE, Rapporteur
M. Nicolas RICHARD, Examinateur
M. Mohamed BELHAJ, Examinateur
M. Mehdi DJAFARI-ROUHANI, Examinateur
M. Alain ESTEVE, Directeur de thèse

Remerciements

Ce manuscrit résume l'aventure de ces trois années de thèse au Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des systèmes du CNRS, dans l'équipe NEO. Pour commencer, je souhaite remercier tous ceux qui m'ont accompagné.

En premier lieu, je remercie Monsieur Liviu Nicu, directeur du LAAS-CNRS, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie mon directeur et ma directrice de thèse, Alain Estève et Carole Rossi qui m'ont offert l'opportunité de suivre cette thèse.

Merci à Nicolas Richard ainsi qu'à tous les membres du CEA qui ont rendu cette thèse possible.

Ensuite, je souhaite exprimer toute ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon manuscrit et de participer à ma soutenance.

Un immense merci à Mehdi Djafari-Rouhani pour son soutien et sa disponibilité.

A tous ceux avec qui j'ai travaillé et à ceux avec qui j'ai partagé ces trois ans : Jean-Laurent, Mathilde, Sarah, Val, Olivia, Vincent, Andréa, Andrès, Théo, Ludo, James, Benjamin, Lyne, Amani, Iman, Baptiste, Ségolène, Marion, Nicolas, Jérémy, Tao, Maria, Emelian, Felipe, Sylvain, Florent, Jordan, Jean-Marie.

A mes parents, ma famille, mes amis. Je vous aime.

Liste des abréviations

AP : Ammonium Perchlorate

CEA : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

DMA : Dynamic Mechanical Analysis

DTA : Differential thermal analysis

DSC : Differential Scanning Calorimetry

EDX : Energy-dispersive X-ray spectroscopy

EELS : electron energy loss spectroscopy

EEW : Electrical Explosion of Wires

ELNES : Energy Loss Near Edge Structure

ESD : ElectroStatic Discharge

FITC : isothiocyanate de fluorescéine

FTIR : Fourier Transform Infrared spectroscopy

HMX : High Melting point eXplosive (octogène)

HTB : High Temperature derived Biochars

ICTAC : International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

LAAS : Laboratoire d'Analyses et d'Architecture des Systèmes

MDM : Melt Dispersion Mechanism

MEBT : Microscope Electronique à Balayage en Transmission

MEMS : Micro-Electro-Mechanical Systems

NC : nitrocellulose

NEO : Nano-Engineering of metal Oxides and their interfaces

PET : Polytéréphtalate d'éthylène

PETN : tétranitrate de pentaérythritol

PyroMEMS : Pyrotechnic Micro-Electro-Mechanical Systems

TEM : Transmission electron microscopy

TG : Thermal Gravimetry

TGA : Thermogravimetric analysis

TNT : trinitroltoluène

RDX : cyclotriméthylènetrinitramine

SEM : scanning electron microscope

STEM : scanning transmission electron microscope

SU-8 : Résine époxy photosensible négative

XRD : X-ray diffraction

XRR : X-ray reflectivity

ZPP : Zirconium-Perchlorate de Potassium

Table des matières

Introduction générale 1
Chapitre I : Etat de l'art et problématique 5
I.1. Introduction 5
I.2. Les nanothermites 6
I.2.1. Généralité 6
I.2.2. L'apport de la nanostructure 8
I.2.3. Influence de la stœchiométrie 9
I.2.4. Procédés de fabrication 10
I.2.5. Les applications 13
I.2.6. Résumé 16
I.3. Etude théorique de la combustion des nanothermites 17
I.3.1. Modèle thermodynamique à l'équilibre 18
I.3.2. Les modèles cinétiques de combustion des nanocomposites en poudre 18
I.3.3. Modèles de combustion des nanothermites denses 24
I.3.4. Résumé 31
I.4. Étude théorique du vieillissement 32
I.4.1. Vieillissement accéléré des matériaux énergétiques 32
I.4.2. Vieillissement des nanostructures multicouches 35
I.4.3. Résumé 36
I.5. Problématique et objectifs de la thèse 36
Conclusion 37
Chapitre II : Elaboration d'un modèle de vieillissement de nanolaminés Al/CuO 39
II.1. Systèmes étudiés et état de l'art des méthodes d'analyse des réactions solides 40
II.1.1. Etat de l'art des approches théoriques dédiées à l'analyse des réactions dans les matériaux 40
II.1.2. Analyse des réactions solides dans les nanolaminés Al/CuO 48
II.2. Caractérisation des réactions solides dans les nanolaminés Al/CuO 53
II.2.1. Evolution de la structure 54
II.2.2. Evolution de la composition 56
II.2.3. Analyse par diffractométrie de rayons X 58
II.2.4. Inventaire des mécanismes réactionnels observés et proposition d'un scénario de combustion lente 58
II.3. Elaboration d'un modèle de vieillissement thermique dans les nanolaminés Al/CuO. 60
II.3.1. Implémentation des mécanismes de combustion lente 61

II.3.2. Validation du modèle 64
II.4. Exploitation du modèle pour la prédiction de vieillissement sur de longues durées 68
II.4.1. Vieillissement à température ambiante 69
II.4.2. Vieillissement lors du stockage en température 69
II.4.3. Influence de la configuration des nanolaminés 70
II.4.4. Equivalences temps/température 72
Conclusion 74
Chapitre III : Modèle d'initiation et de propagation de la réaction dans les nanolaminés Al/CuO - Evaluation des paramètres d'influence et de l'impact du vieillissement thermique 77
Introduction 77
III.1. Elaboration d'un modèle de diffusion-réaction simplifié 77
III.1.1. Description du système et des équations du modèle 78
III.2. Elaboration d'un modèle complet incluant les mécanismes de combustion lente 83
III.3. Bancs expérimentaux 85
III.3.1. Caractérisation de l'initiation 86
III.3.2. Caractérisation de la vitesse de propagation du front de combustion 86
III.4. Résultats 88
III.4.1. L'initiation 88
III.4.2. Vitesse de propagation du front de réaction 96
III.4.3. Influence du vieillissement sur l'initiation et la combustion 102
Conclusion 106
Chapitre IV : développement d'une plateforme logiciel 109
Introduction 109
IV.1. L'interface 110
IV.1.1. Description du Menu principal 110
IV.1.2. Description des modules Initiation, Propagation, DSC, Vieillissement 111
IV.2. Implémentation logicielle et interface graphique 118
IV.2.1. Interface graphique 118
IV.2.2. Modèles numériques 120
Conclusion 123
Conclusion générale 125
Annexes 129
Bibliographie 138

Introduction générale

Un matériau est dit énergétique si sous l'effet de stimulations externes telles que la chaleur, un choc mécanique, ou encore un courant électrique, il peut libérer l'énergie stockée dans sa structure moléculaire sous forme chimique en un temps très court. Les traces les plus anciennes de l'utilisation de matériaux énergétiques remontent au VIIème siècle en Chine avec l'invention de la poudre noire. Au fil de l'Histoire, la complexification des compositions pyrotechniques a permis l'émergence de matériaux plus énergétiques et plus stables. Ainsi en 1867, Alfred Nobel invente et commercialise un mélange de nitroglycérine stabilisée avec de la silice, cet explosif puissant, peu coûteux et stable connu sous le nom de dynamite, révolutionnera de nombreux domaines, notamment l'industrie minière, en réduisant drastiquement le nombre d'accidents provoqués par la manipulation d'explosifs instables. Par la suite le développement des matériaux énergétiques donna naissance à de nombreux explosifs toujours plus sûrs et plus puissants tels que ceux appartenant à la famille des plastiques. Principalement connus pour leurs usages militaires, de nos jours, les matériaux énergétiques possèdent un vaste champ d'applications civiles, allant des feux d'artifices à l'aérospatial, en passant par le minage, la construction ou encore l'automobile (airbags).

On distingue deux formes de matériaux énergétiques :

- **Les matériaux monomoléculaires organiques**, dans lesquels l'oxydant et le réducteur sont intégrés dans une même molécule. Parmi les exemples les plus connus on trouve le trinitroltoluène (TNT), le cyclotriméthylènetrinitramine (RDX) ou encore la nitrocellulose (NC). L'extrême proximité entre les réactifs permet d'obtenir des vitesses de réaction très élevées (vitesse de détonation de l'ordre de la dizaine de km/s).
- **Les matériaux composites**, constitués d'un mélange d'au moins deux réactifs : un oxydant et un réducteur (poudre noire, ZPP, …). Les vitesses de réaction sont ici limitées par le transport de matière (diffusion) entre les réactifs, et sont par conséquent généralement plus lentes que dans le cas des matériaux mono moléculaires.

Ces derniers présentent l'avantage d'être aisément ajustables, les caractéristiques d'initiation et de combustion étant contrôlées par la stœchiométrie, la géométrie ainsi que la taille des réactifs, il est alors possible de concevoir une composition adaptée à une application donnée sans modifier la nature des espèces chimiques mises en jeu.

En parallèle du développement des explosifs organiques, une autre classe de composition énergétique fait son apparition à la fin du 19eme siècle. Hans Goldschmidt, en 1898, met en avant les propriétés réductrices de l'Aluminium [1], et trouve une méthode de raffinage simple permettant de produire des métaux purs à partir de leurs formes minérales. Les réactions entre aluminium métal et certains oxydes métalliques observées par Goldschmidt s'avérèrent hautement exothermiques de l'ordre de quelques milliers de J/g). La réaction dite thermite est décrite par la réaction suivante, où **M** représente le métal réducteur, **A** le réducteur correspondant à l'oxydant **AO** et **MO** l'oxyde métallique correspondant au métal **M** et **ΔH** la chaleur libérée :

$$M + AO \xrightarrow{\Delta H} MO + A$$

Suite à cette découverte, les thermites seront élaborées par mélange de poudres macroscopiques (taille réactifs > 10 µm) et principalement employées dans des applications de soudure, notamment pour l'assemblage des rails de chemin de fer. L'usage militaire des thermites restera limité car les réactions

sont lentes et la combustion non autoentretenue à cause de la taille des réactifs. Il s'est essentiellement borné à la destruction d'équipements durant la seconde guerre mondiale (bloc-moteur et fût de canon pour un char…), en plaçant des « pots » de thermites sur une partie irréparable du matériel à détruire.

***

Dès le début des années 90, avec l'essor des technologies microélectroniques, plusieurs équipes de recherche ont imaginé l'élaboration de couches énergétiques compactes. Ainsi, certaines de ces équipes notamment aux USA ont déposé des couches minces de PETN [2], bimétalliques [3–8], mais également thermites [9–11]. Ces derniers, bimétalliques et thermites, se sont avérés très intéressants de par leur compatibilité chimique avec l'électronique, rendant possible leur intégration au sein des MEMS par exemple (**M**icro**E**lectro**M**echanical **S**ystems) et ouvrant la voie à de nouveaux domaines applicatifs notamment la sécurité ou l'initiation « intelligente » [12,13].

Dans le même temps, l'introduction des nanotechnologies a ouvert la voie à la réduction des dimensions caractéristiques des réactifs, jusque-là micrométriques, permettant l'émergence d'une nouvelle classe de matériaux énergétiques, les nanothermites présentant un meilleur rendement de combustion et une meilleure inflammabilité que certains explosifs composites classiques, tout en étant plus sûrs. De plus, l'inflammabilité et les caractéristiques de combustion de ces matériaux nanostructurés varient avec la taille et la composition des nanoparticules d'aluminium et d'oxyde métalliques, permettant ainsi des applications multiples, ce qui n'est pas possible avec les mélanges énergétiques classiques. Malgré ces atouts, leur utilisation a jusqu'à présent été entravée par : (i) un manque de prédictivité et fiabilité des propriétés d'inflammation et de combustion et, surtout, (ii) des lacunes dans la compréhension des cinétiques de réactions aux basses températures affectant le vieillissement de ces matériaux.

Aujourd'hui, si l'on veut déployer ces matériaux dans les applications industrielles à grande échelle, il convient donc de parfaire la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu aussi bien dans la phase d'initiation que dans la phase de combustion afin à terme d'identifier et prédire les processus de vieillissement thermique. Cependant la grande vitesse de réaction conjuguée aux conditions extrêmes de température et de taille rencontrées lors de la combustion rend difficile la réalisation de mesures expérimentales. De plus le recul en temps pour traiter du vieillissement des matériaux énergétiques est aujourd'hui très court puisque les premiers travaux datent du début des années 1990.

L'acquisition de connaissances par le biais de la simulation numérique s'avère donc aujourd'hui un moyen incontournable pour l'étude des mécanismes mis en jeu lors de l'initiation et vieillissement des nanothermites. C'est dans ce contexte que s'inscrit mon travail de thèse de doctorat que j'ai effectué dans l'équipe NEO **du LAAS, en collaboration avec le CEA.**

***

L'équipe NEO du LAAS a proposé le concept de pyroMEMS en 1994 pour assurer des appoints d'énergie chimique, thermique et mécanique dans les MEMS en y intégrant par dépôt en phase vapeur des nanostructures réactives constituées d'empilements de feuillets nanométriques Al/CuO. De par sa compatibilité avec l'électronique, les applications de cette technologie sont essentiellement l'initiation d'un autre matériau énergétique dans des allumeurs miniatures et sécurisé et la destruction de pistes ou composants électroniques. Les domaines d'applications couvrent la défense, la sécurité civile et l'automobile (allumeur Airbag).

Dans la mesure où une contrainte majeure des dispositifs certifiés défense et même civiles visent des durées de vie opérationnelle très longues dans des conditions de stockage parfois contraignante en

température (40 °C), le LAAS-CNRS et le CEA, en 2015 ont souhaité engager une étude commune, mêlant expérimentation et simulation sur l'initiation et le vieillissement de ces nanostructures multicouches Al/CuO.

La partie expérimentale pris en charge conjointement entre le CEA (centre le Ripault) et le LAAS vise à étudier l'évolution de la structure et de la chimie des nanolaminés Al/CuO avec la température.

Et la partie théorique, que j'ai pris en charge, propose le développement d'un modèle de vieillissement et d'initiation pour à terme la prédiction des processus d'initiation et de vieillissement de ces nanostructures Al/CuO. Elle comporte trois objectifs concrets principaux :

- Le développement d'un modèle de vieillissement thermique capable de simuler le comportement des nanostructures multicouches Al/CuO soumis à différents régimes de température impliquant des réactions à cinétique lente. Cet outil de modélisation a pour objectif, outre la compréhension, de pouvoir simuler des agressions thermiques et prédire l'évolution de la structure des multicouches et de leur caractéristique d'initiation (seuil d'allumage) et réservoir énergétique (**ΔH).**
- Le développement d'un modèle d'initiation supposant un allumage par point chaud tel que majoritairement utilisé dans les applicatifs.
- Enfin, l'élaboration d'une plateforme logicielle regroupant ces outils théoriques développés afin que les ingénieurs puissent concevoir les nouveaux matériaux multicouches en fonction des cahiers de charge et prédire les effets du vieillissement.

Les travaux suivant ces trois axes seront décrits dans ce manuscrit qui s'articule en quatres chapitres :

Dans un premier chapitre, le contexte de cette thèse ainsi que l'état de l'art de la modélisation du vieillissement et de l'initiation des nanothermites seront détaillés. Ce chapitre s'achèvera sur la double problématique de ma thèse que l'on peut résumer ainsi : *Quels sont les mécanismes responsables de l'initiation et du vieillissement des nanothermites multicouches Al/CuO ? Est-il possible d'en développer des modèles prédictifs utiles à l'ingénieur ?*

Le deuxième chapitre sera consacré au modèle de vieillissement. Ce chapitre se décomposera en deux parties. La première portera sur l'étude des réactions à cinétique lente dans les nanothermites multicouches. Elle y intègrera les résultats expérimentaux (analyse thermique, microscopie électronique, XRD…) car j'ai participé à l'exploitation et compréhension de ces résultats. La seconde détaillera le modèle, son implémentation, sa validation ainsi que son exploitation afin de mesurer son intérêt et impact potentiel.

Traiter du vieillissement d'un matériau énergétique implique une étude plus poussée que la simple prédiction de son évolution chimique et structurelle. L'enjeu est avant tout d'apporter une réponse à la question suivante : *quelle est l'influence du vieillissement sur les performances de combustion de ce matériau ?* Afin de répondre à cette question, le développement d'un modèle phénoménologique de combustion sera présenté dans le troisième chapitre. Dans un premier temps nous détaillerons l'ensemble des mécanismes permettant de décrire la combustion des nanolaminés Al/CuO ainsi que leur implémentation. Dans un second temps, nous discuterons des principaux résultats obtenus, incluant l'effet de la steuchiométrie, de l'épaisseur, du nombre de couches, de la température critique de désintégration du multicouche, de la densité de puissance et des pertes thermiques sur la combustion. Enfin nous exploiterons le modèle afin d'étudier le processus d'initiation de manière plus spécifique. Les temps d'initiation sont calculés pour différentes configurations de multicouches puis comparés aux valeurs expérimentales. Les résultats obtenus par un modèle 1D et un modèle 2D sont discutés ; le critère

de passage 1D/2D est défini en fonction de la densité de puissance utilisée pour chauffer le multicouche, des pertes thermiques, des dimensions et de la stœchiométrie.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre détaillera l'architecture ainsi que l'implémentation de la plateforme logicielle que nous avons baptisée NICAM (**N**anolaminates **I**gnition **C**ombustion and **A**geing **M**odel) qui, au travers d'une interface simple d'utilisation, permet à l'utilisateur de paramétrer le multicouche de son choix, puis de simuler l'initiation, la combustion, la réponse calorimétrique et le vieillissement.

Les résultats de ce travail de thèse ont été publiés [14–19]. J'invite le lecteur à les consulter pour plus d'informations.

Chapitre I : Etat de l'art et problématique

I.1. Introduction

Les *nanothermites*, mélange d'oxyde métallique et d'aluminium à l'échelle nanométrique dégagent, par réaction d'oxydoréduction auto-entretenue, de grandes quantités d'énergie (~ 13 $MJ.cm^{-3}$) en un temps très court (~ ms) suivant un processus de combustion.

C'est au milieu des années 1990 que les premiers travaux sur les *nanothermites* voient le jour aux Etats-Unis. En 1995, l'équipe de C. E. Aumann, du laboratoire de Los Alamos, montre expérimentalement et pour la première fois l'augmentation d'un facteur 1000 de la réactivité d'un mélange de poudres nanométriques d'Al et de MoO_3, en comparaison avec des poudres micrométriques [20]. Par la suite de nombreux travaux ont été menés aux Etats-Unis [9,21–28] principalement et en Europe [15,29,29–56] dans une moindre mesure, confirmant l'intérêt de la réduction de la taille caractéristique des particules sous 100 nm, notamment pour l'Al.

De 1990 à nos jours, le nombre d'équipes travaillant sur les nanothermites a augmenté très rapidement (voir **Figure I.1**). Ainsi, le nombre de publications a été multiplié par 5 en 10 ans, et l'explosion du nombre de citations à partir de 2008 témoigne de l'intérêt des nanothermites aujourd'hui. Elles représentent de plus en plus une solution attrayante pour de nombreuses applications dans le domaine de la pyrotechnie et des microsystèmes. Dans ce cadre, leur utilisation nécessite un contrôle fin de leurs performances énergétiques, c'est à dire en termes de chaleur dégagée, délais d'initiation, pression générée.

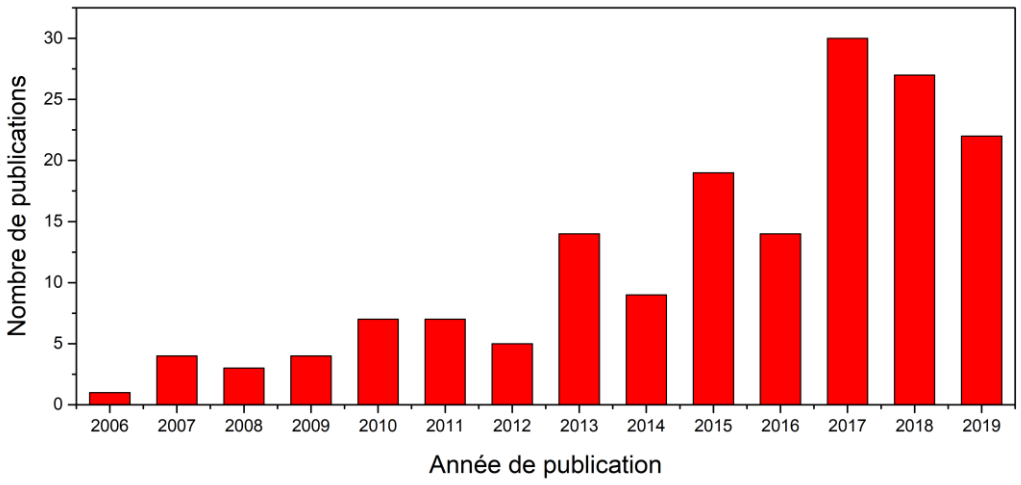


Figure I.1 *– Evolution du nombre de publications sur les nanothermites de 2006 à 2019 (webofscience)*

Aujourd'hui, la compréhension des mécanismes de combustion de ce type de matériaux est donc un enjeu d'importance afin d'une part de prédire et d'optimiser leurs performances et d'autre part proposer des modèles simplifiés pour les ingénieurs qui les utilisent. Au-delà de l'impact de la nanostructure sur les performances, une connaissance poussée de l'évolution physico-chimique de ces matériaux sur le long terme est tout aussi indispensable pour en contrôler leur performance dans le temps car toutes les applications supposent un stockage préalable des matériaux sur de longue période avant utilisation.

Cependant le problème n'est pas simple à résoudre car les mécanismes réactionnels sont complexes et dépendent de nombreux facteurs, tels que le procédé de synthèse du matériau, la morphologie des réactifs ou encore le compactage. Même si de nombreuses études expérimentales ont permis d'établir quelques règles générales que nous rappellerons dans ce chapitre, aucun modèle aujourd'hui ne permet de modéliser de façon prédictive l'initiation et la combustion de nanothermites en fonction de leur structure et de l'environnement. C'est le même constat pour la compréhension du processus de vieillissement des nanothermites, qui à ce jour, n'a jamais été étudié, alors que conditionnant leur utilisation future.

Dans ce premier chapitre, après une présentation des matériaux appelés nanothermites et des principales formes qu'ils peuvent prendre, nous présenterons les principaux paramètres influant sur les performances énergétiques des nanothermites à partir d'un état de l'art des travaux expérimentaux trouvés dans la littérature. S'agissant des modèles, nous décrirons les modèles de combustion et de vieillissement disponibles, avant de terminer ce chapitre par la problématique de ma thèse qui peut se résumer par ***le développement d'outils théoriques décrivant les phénomènes de combustion et de vieillissement dans les nanostructures multicouches Al/CuO afin d'aider l'ingénieur à concevoir ces nanostructures multicouches en fonction des performances attendues.***

I.2. Les nanothermites

I.2.1. Généralité

Comme introduit précédemment, les matériaux énergétiques sont des composés capables de libérer une grande énergie en quelques fractions de seconde sous l'effet d'un stimulus (par apport de chaleur ou choc électrique). La réaction énergétique est généralement une réaction exothermique d'oxydo-réduction entre espèces oxydantes et réductrices. Les matériaux énergétiques solides sont à usage unique et donc souvent stockés des années avant utilisation. Les plus répandus sont les matériaux énergétiques dits composites qui se présentent généralement sous la forme de poudres, constituées d'au moins deux composants : l'oxydant et le réducteur. Leur cinétique de décomposition (classiquement appelée « réactivité ») est dépendante de la proximité des différents constituants et de la diffusion des espèces entre oxydant et réducteur. Pour des poudres micrométriques, les cinétiques de décomposition varient de quelques $mm.s^{-1}$ à plusieurs $cm.s^{-1}$ suivant les matériaux utilisés et le compactage des poudres. La poudre noire est un exemple célèbre des matériaux composites et les thermites, ou composés alumino-thermites, entrent aussi dans cette catégorie. Elles associent un métal réducteur, principalement l'aluminium, avec un oxyde métallique oxydant. Les thermites ont été découvertes en 1893 et brevetés en 1895 par le chimiste allemand Hans Goldschmidt (Goldschmidt, 1895) [57], en cherchant une méthode de synthèse de métaux purs sans utiliser de carbone. Le nom thermite vient du dégagement de chaleur très élevé de ces matériaux, dont la température de flamme peut atteindre 3 600 °C [58].

La réaction d'oxydo-réduction de type thermite s'écrit formellement de la façon suivante :

$$M + AO \xrightarrow{\Delta H} MO + A \tag{I.1}$$

Avec M et MO le métal et sa forme oxydée, de même AO et A un oxyde métallique et sa forme réduite. Cette réaction fortement exothermique produit une certaine quantité de chaleur, caractérisé par l'enthalpie de réaction ΔH, typiquement exprimée en $J.g^{-1}$ ou encore $J.cm^{-3}$.

Les caractéristiques sont calculées pour un rapport massique des réactifs dans les conditions stœchiométriques (M_{Al} / M_{Oxyde})$_{ST}$ *i.e.* contenant la quantité exacte d'oxygène nécessaire pour oxyder la totalité de l'Al sans apport extérieur (cf. 2ème colonne du **Tableau I.1**).

* * *

Un large panel de métaux et d'oxydants peuvent être combinés (cf **Tableau I.1**). Si le métal le plus employé est sans conteste l'aluminium, le bore, le magnésium, le titane, le béryllium, le lithium, le zirconium, le hafnium ou encore le lanthane sont également capables de libérer une quantité d'énergie importante. L'éventail d'oxydants utilisables est tout aussi large : CuO, Cu_2O, MnO_2, MO_3, Fe_2O_3, $Bi(IO_3)_3$,$Cu(IO_3)_2$, $Fe(IO_3)_3$)…

Leur choix dépend des performances (températures et délais d'initiation) ainsi que de l'application visée (quantité de gaz et de pression générée). Par exemple, si le poids ou le volume est une contrainte prépondérante, on choisira un couple énergétique performant d'un point de vue massique ou volumique, *i.e.* Al/MnO_2 dans un cas ou Al/CuO dans l'autre. Par ailleurs, l'ensemble de ces couples ont en commun une forte température de réaction, de 1 800 à 3 300 K, raison pour laquelle les thermites sont principalement utilisées depuis leur découverte au XIXème siècle pour divers usages civils tels que la découpe de métaux, la soudure, mais aussi la synthèse de matériaux. Par exemple, les thermites à base d'oxyde de fer sont utilisées historiquement pour la soudure de rails de chemin de fer, grâce à l'application locale de chaleur permettant la fusion des matériaux et l'apport de fer lors de la réaction permettant la soudure. De façon similaire, les thermites à base d'oxyde de cuivre peuvent servir à souder des tubes épais de cuivre pour des connections électriques.

Tableau I.1 *- comparaison des chaleurs de réaction massiques et volumiques pour quelques matériaux énergétiques de types organiques et thermites* [58].

Type	Matériau énergétique	Rapport massique stœchiométrique	Température adiabatique (K)	Chaleur de réaction massique ($kJ.g^{-1}$)	Chaleur de réaction volumique (kJ/cm^3)	Proportion de gaz ($g.g^{-1}$)
Organiques	TNT	-	-	4,6	7,6	-
	RDX	-	-	5	9	-
Thermites	Al/CuO	1 / 4,422	2 843	4,1	20,8	0,3431
	Al/Fe_2O_3	1 / 2,959	3 135	4,0	16,5	0,0784
	Al/MoO_3	1 / 2,668	3 253	4,7	17,9	0,2473
	Al/MnO_2	1 / 2,147	2 918	4,9	19,5	0,4470
	Al/NiO	1 / 4,454	3 187	3,4	18,0	0,0063
	Al/TiO_2	1 / 2,221	1 752	1,5	5,5	0,0000
	Al/WO_3	1 / 4,296	3 253	2,9	14,7	0,1463
	B/Pb_3O_4	1 / 23,78	2 019	1,4	11,2	0,8550
	Mg/Cr_2O_3	1 / 2,084	2 945	3,4	10,8	0,0532
	Ti/Fe_3O_4	1 / 4,837	2 334	2,4	11,7	0,0000
	Be/B_2O_3	1 / 2,575	2 573	6,9	12,7	0,0000

Li/MnO_2	1 / 3,131	2 334	5,9	9,7	0,2251
Zr/CuO	1 / 1,744	2 843	3,1	20,2	0,3529
Hf/MnO_2	1 / 0,487	3083	2,2	18,0	0,3131
La/AgO	1 / 1,338	4173	2,7	18,5	0,4983

Cependant, la forte enthalpie de réaction couplée à une haute température de flamme ne fait pas tout. En effet, les thermites ont souffert jusqu'ici de leur faible réactivité, de l'ordre du $mm.s^{-1}$, ne permettant pas une pleine exploitation de leur potentiel énergétique. Cette faible réactivité est principalement due à l'utilisation de composés sous forme de poudre macroscopique limitant le transport de l'oxygène d'un matériau à l'autre. Or, la diminution de la dimension de ces matériaux a ouvert la voie à des nouveaux développements.

I.2.2. L'apport de la nanostructure

L'évolution des technologies au cours des deux dernières décennies ayant permis la production nanopoudres d'Al [59–64] ou d'oxydes métalliques a fortement impacté le domaine des matériaux thermites. En effet, la diminution de la taille des éléments engendre une augmentation importante des surfaces de contact entre oxydant et réducteur et donc des vitesses de réaction. A titre d'exemple, une particule d'aluminium de 30 µm de diamètre possède une surface spécifique d'environ 0,07 $m^2.g^{-1}$ contre 74 $m^2.g^{-1}$ pour une particule de même nature avec un diamètre de 30 nm. Ainsi, lorsqu'on réduit le diamètre d'une particule d'un facteur 1 000, on augmente la surface spécifique du même facteur, soit une augmentation de 100 000 %. Une telle augmentation a pour conséquence directe de favoriser grandement le contact entre le métal et l'espèce oxydante et améliore ainsi la réactivité de la nanothermite.

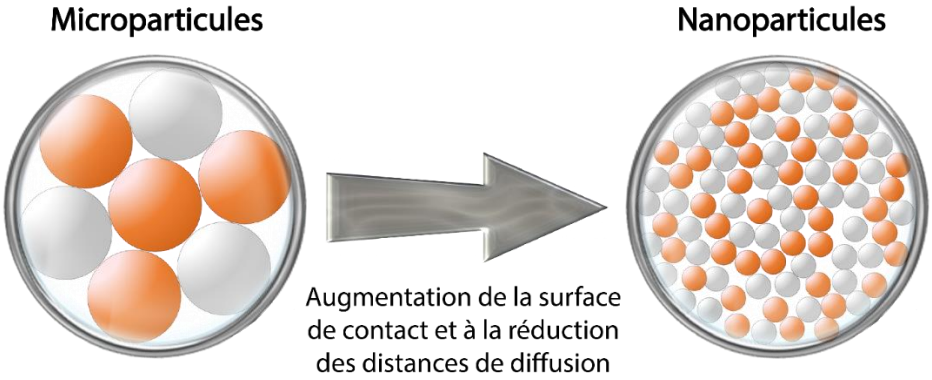


Figure I.2 *- Schéma illustrant l'apport de la nanostructuration par rapport à la microstructuration des poudres*

Par ailleurs, avec l'émergence des techniques de nanostructuration, non seulement, il est possible de produire des nanopoudres thermites, mais il est possible de structurer les matériaux sous diverses formes : nanofils [65,66], couches mince [3,67] et autres structures cœur coquille (coreshell) comme schématisé sur la **Figure I.3**. La structuration du matériau ainsi que le procédé de fabrication employé ont une grande influence sur sa réactivité, comme nous allons le voir.

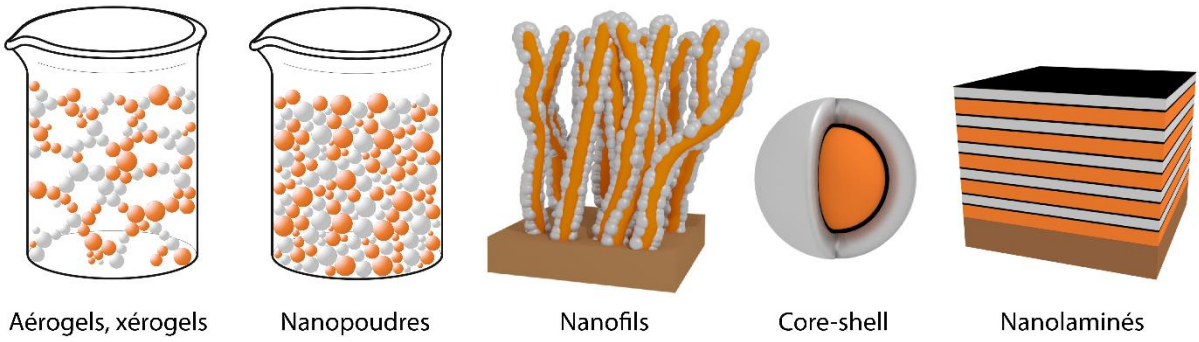


Figure I.3 *- Structurations nanothermites les plus courantes trouvées dans la littérature.*

I.2.3. Influence de la stœchiométrie

Lors du mélange, il convient de connaitre le rapport ς qui caractérise la stœchiométrie du mélange de la façon suivante :

$$\varsigma = \frac{\left(n_{métal}/n_{oxyde}\right)_{ech}}{\left(n_{métal}/n_{oxyde}\right)_{ST}} \tag{I.2}$$

Où $n_{métal}$ et n_{oxyde} représentent les quantités de matière d'aluminium et d'oxyde métallique. La notation ech indique le ratio entre les deux composés de l'échantillon considéré et la notation ST indique le ratio entre les deux composés dans les conditions stœchiométriques.

Dans le cas particulier du couple Al/CuO, considérant la réaction suivante :

$$2\,Al + 3\,CuO \rightarrow Al_2O_3 + 3\,Cu \tag{I.3}$$

En conditions stœchiométriques : $\frac{n_{Al}}{n_{CuO}} = \frac{2}{3}$. Or, $n_i = \frac{m_i}{M_i}$ et $\rho_i = \frac{m_i}{V_i}$ avec m_i, ρ_i et V_i la masse, la masse volumique et le volume de l'espèce i.

D'où la relation suivante :

$$V_{Al} = \frac{2}{3}\frac{\rho_{CuO}\,M_{Al}}{\rho_{Al}\,M_{CuO}}\,V_{CuO} \tag{I.4}$$

Pour une structuration en multicouche on obtient :

$$e_{Al} = \frac{2}{3}\frac{\rho_{CuO}\,M_{Al}}{\rho_{Al}\,M_{CuO}}\,e_{CuO} \tag{I.5}$$

Avec e_{Al} et e_{CuO} les épaisseurs des couches d'aluminium et d'oxyde de cuivre.

On a : $M_{Al} = 27\ g.mol^{-1}$, $M_{CuO} = 79{,}55\ g.mol^{-1}$, $\rho_{Al} = 2{,}69\ g.cm^{-3}$ et $\rho_{CuO} = 6{,}31\ g.cm^{-3}$.

D'où :

$$e_{Al} = 0{,}53\,e_{CuO} \tag{I.6}$$

Le rapport stœchiométrique est alors donné par :

$$\varsigma = \frac{e_{Al}}{0{,}53\ e_{CuO}} \tag{I.7}$$

Ce paramètre peut aisément être ajusté de façon à maîtriser les propriétés thermiques. Ainsi, dans un environnement neutre, *i.e.* sans oxygène, la réaction entre l'oxyde et l'Al est théoriquement complète et l'enthalpie de réaction maximale pour un rapport massique stœchiométrique (cf colonne 2 du Tableau I.1). Sous air, le comportement réactionnel est différent. En effet, les performances optimales sont obtenues pour des mélanges avec excès d'Al (ς souvent compris entre 1,2 et 1,4) [27,68,69], même si classiquement de nombreuses équipes se placent à la stœchiométrie ($\varsigma = 1$) dans leur étude. L'équipe de Dutro, en 2009, a étudié l'effet du rapport massique sur le comportement en combustion de nanothermites à partir de nanoparticules d'Al et de MoO_3 [70]. Les auteurs ont identifié trois régimes de combustion suivant la proportion d'Al :

- Une vitesse de propagation de flamme très rapide entre 10 à 65 % d'Al.
- Une propagation plus variable qui s'accélère autour de 70 %.
- Une combustion très lente entre 75 et 85 %.

Des études similaires ont été menées par d'autres équipes sur le système Al/Fe_2O_3 [71]. Ces quelques études expérimentales illustrent l'influence importante de la proportion relative d'Al et d'oxygène, notamment sur les réactions intermédiaires entre les espèces Al et oxyde métallique, mais les connaissances scientifiques sont encore insuffisantes pour prédire quantitativement les chemins réactionnels et les composés issus des réactions (AlO_x, MO_x, $AlMO_x$).

I.2.4. Procédés de fabrication

I.2.4.1. Synthèse de nanocomposite thermite

La méthode la plus répandue pour préparer des nanothermites, et aussi la plus simple, est le mélange physique de nanopoudres sous ultrasons. Elle consiste à mélanger des nanopoudres métalliques et d'oxydes dans un solvant inerte, comme l'hexane, et d'agiter le tout à l'aide d'ultrasons afin d'éliminer les agrégats et d'assurer l'homogénéité du mélange, comme présenté sur la **Figure I.4**. Les avantages majeurs de cette technique sont la simplicité et la rapidité de mise en œuvre.

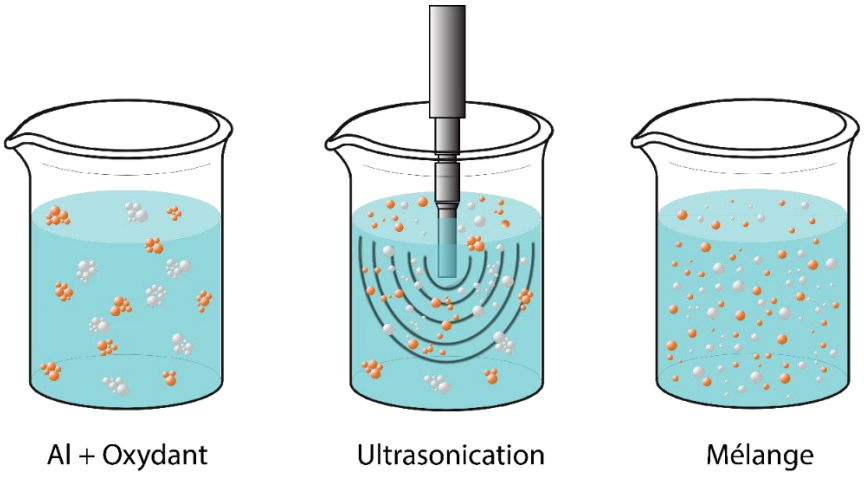


Figure I.4 *- Description schématique du mélange physique de nanoparticules*

Parmi les travaux recensés dans la littérature, l'aluminium en poudre est très majoritairement couplé avec CuO [72] et MoO_3 [20,72], car les réactions d'oxydo-réduction sont les plus exothermiques (voir **Tableau I.1**). D'autres couples métal-oxydes métalliques ont également été étudiés, tels que Al/Bi_2O_3, Al/WO_3 [42,73] ou encore des formes oxydées de l'iode [74].

Granier *et al.* ont comparé expérimentalement la vitesse de combustion et la température d'initiation de nanocomposite Al/MoO_3 préparés à partir de deux types de poudres : des particules nanométriques de diamètre inférieur à 200 nm et des particules micrométriques de diamètre 20 µm (Ø = 1,2) [21]. Les résultats ont montré que le *temps d'initiation*[1] de la thermite diminue avec la réduction de la taille des particules d'Al de l'échelle « micro » à l'échelle « nano », avec une réduction de 99,7 % des temps d'initiation entre des particules de 20 µm et des particules de 20 nm. Les auteurs relient clairement cette sensibilité accrue à l'initiation par la température de fusion plus basse des nanoparticules d'Al. De plus, une augmentation de la vitesse de combustion est observée lorsque le diamètre des particules diminue de 200 à 50 nm. Au contraire, la vitesse de combustion diminue lorsque le diamètre diminue en dessous de 50 nm, à cause de la contribution trop importante de l'Al_2O_3 contenu dans la couche de protection des particules d'Al.

Plus récemment, en 2011, Weismiller *et al.* ont étudié l'impact de la réduction en taille des nanoparticules d'Al et d'oxydes MoO_3 et CuO sur les vitesses de combustion des thermites [72]. Les résultats obtenus indiquent alors que la diminution de la taille de l'oxydant est plus favorable que celle de l'Al pour augmenter la réactivité, pour les raisons évoquées précédemment.

Une autre étude menée par Ahn *et al.* confirme ces conclusions et note de plus l'effet morphologique et le compactage des nanoparticules oxydantes sur les vitesses de combustion des thermites [65]. Ainsi, les nanocomposites réalisés à partir du mélange de nanoparticules d'Al avec des nanofilaments de CuO ont des vitesses de combustion plus élevées que ceux composés de nanoparticules de CuO sphériques, grâce à une augmentation des surfaces de contact entre réducteur et oxydant.

* * *

Le mixage de nanopoudres, bien que très utilisé pour l'étude des performances des nanothermites dans les laboratoires de recherche présente toutefois certaines limites : il est difficile d'assurer l'homogénéité du mélange, l'intimité des réactifs et l'élimination des impuretés. Ceci entraine une non-reproductibilité dans les performances énergétiques. De plus les mélanges réalisés sont très sensibles à l'impact, à l'étincelle, et aux frottements. Enfin, ce procédé, est encore difficile à intégrer dans un processus microélectronique, même si des solutions comme le jet d'encre, l'impression 3D ou l'électrodéposition sont en cours de développement [75–80] recemment.

D'autres voies de structuration ont donc été explorées. De façon non-exhaustive, on peut citer les voies de synthèse par procédé sol-gel [81] où les deux matériaux sont synthétisés ensemble en solution, ou par *arrested milling* qui consiste à broyer ensemble les deux réactifs [25,81], ainsi que l'utilisation de formes variées de matériaux comme les nanofilaments [55,65,82] ou encore les nano-feuillets [69,83] sur lesquels nous focaliserons notre étude puisque le LAAS a développé une technologie originale de dépôt en phase vapeur de multi feuillet Al/CuO qu'il décline pour réaliser des appoints thermiques et de pressions dans les microsystèmes.

[1] Dans ces travaux, l'initiation est réalisée par laser (50 W, CO_2) et le temps d'initiation correspond à la différence de temps entre l'allumage du laser et la détection d'un signal optique provoqué par la réaction de la nanothermite.

I.2.4.2. Synthèse de nanostructures multicouches denses

Un procédé, issu de la microélectronique, est très attractif, car offre un contrôle à l'échelle du nanomètre de la géométrie des réactifs (oxydant et réducteur) et de leur placement les uns par rapport aux autres. Il s'agit de la technique de dépôt pulvérisation cathodique adaptée pour empiler des couches minces (< µm) de réactifs dont les épaisseurs respectives peuvent être comprises, de façon contrôlée, entre 10 nm et 1 µm. Le principe du dépôt par pulvérisation est d'éjecter certains atomes provenant des couches supérieures d'un matériau appelé cible, celui que l'on souhaite déposer, par le bombardement de cette dernière à l'aide d'atomes ou d'ions provenant d'un plasma comme présenté sur la **Figure I.5(a)**. La pulvérisation cathodique a été utilisée pour mettre en forme des empilements alternant des nanocouches d'Al et de CuO (**Figure I.5 (b)**), d'abord par notre équipe en France [17,19,29,69,83–85] et par l'équipe de T. Weihs de John Hopkins University [9].

Plus tard ce procédé s'est diffusé à d'autres équipes dont celle de R. Kumar [86] de l'université de Floride, et certaines équipes Chinoises [87,88].

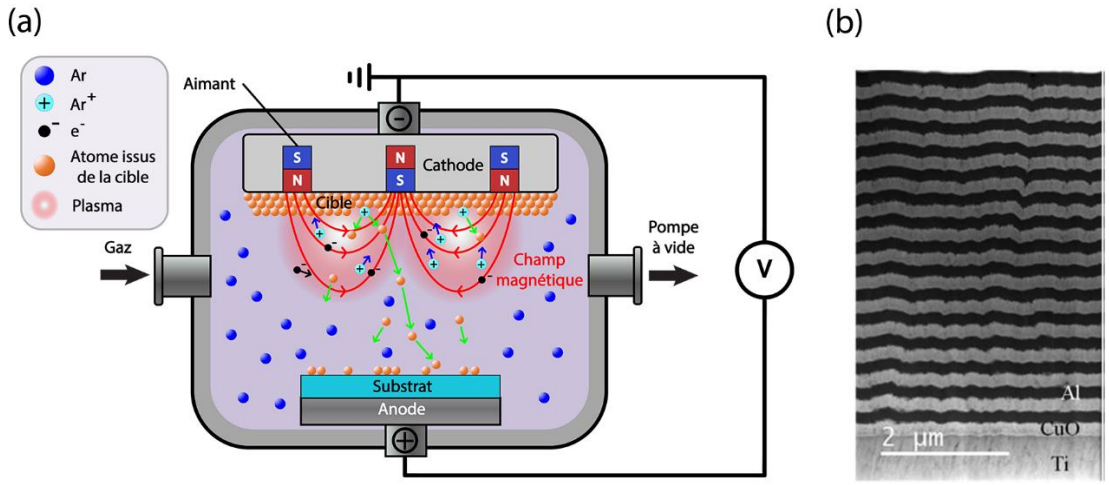


***Figure I.5** - **(a)** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron et **(b)** image de MEBT, Microscopie Electronique à Balayage en Transmission d'un empilement Al/CuO sur une couche de titane Ti.*

La technique pulvérisation cathodique, offre plusieurs avantages par rapport aux méthodes de mixage de poudre. Les matériaux sont purs du fait du vide. Le contrôle des épaisseurs de couche est précis (nm) sur toute l'épaisseur de l'empilement. La couche d'alumine présente spontanément sur les particules d'aluminium est inexistante car les dépôts sous vide empêchent l'oxydation de la couche métallique. On peut donc supposer que l'interface entre les réactifs est améliorée même si une interface naturelle de quelques nm se forme entre chacun des réactifs (cf. **Figure I.6**). De plus la pulvérisation cathodique possède l'avantage d'être un procédé collectif sans nécessité pour l'utilisateur de manipuler les réactifs initiaux. Enfin ce sont des procédés « versatiles » ; c'est-à-dire que les caractéristiques dimensionnelles des empilements (épaisseurs des couches individuelles, interfaces, etc.) peuvent être réglées pour des besoins d'études ou d'applications sans modification du procédé de dépôt. Cependant, les techniques de dépôt sous vide comme la pulvérisation cathodique restent plus onéreuses que le mixage de poudre, du fait de l'utilisation de groupe de pompage et ne peuvent produire que des matériaux en couches minces (épaisseur totale des dépôts inférieure à 15 µm). **En conséquence, les techniques de dépôt sous vide sont idéalement adaptées pour des couches énergétiques denses sur des**

composants comme les initiateurs ou pour produire des matériaux nanothermites aux caractéristiques dimensionnelles contrôlées (systèmes modèles) pour les besoins de la recherche, notamment la production de modèles.

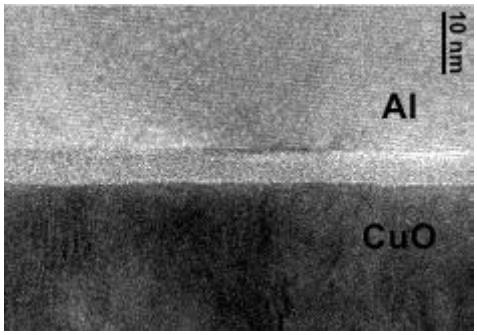


Figure I.6 *- image MET de nanothermite multicouches, grossissement de la zone d'interface Al sur CuO.*

Pour ces nanostructures thermites multicouches denses, les études expérimentales ont toutes montré que la réactivité augmente avec la réduction de l'épaisseur des couches. Elle peut atteindre 80 m/s dans l'air (nanostructures multicouches détachés du substrat). De plus, des mesures de vitesses de combustion sur des multicouches Al/CuO ont montré que, lorsque l'épaisseur des bicouches se situe en dessous de 25 nm, la combustion s'arrête (cf. **Figure I.7**) [18,44,69]. Ceci souligne qu'aux très basses dimensionnalités, le rôle de la zone d'interface n'est plus négligeable.

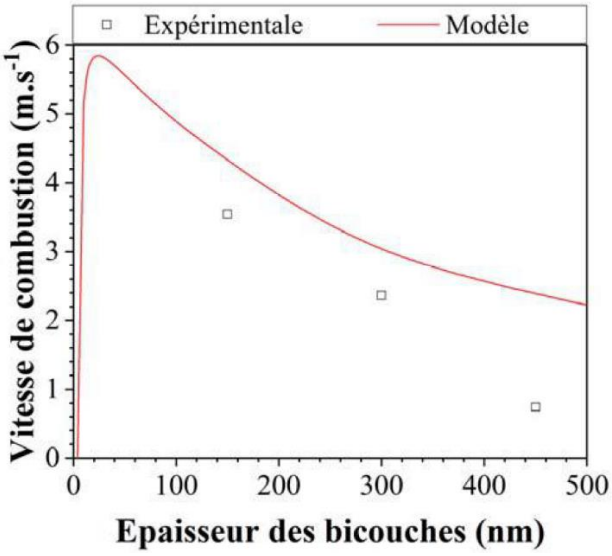


Figure I.7 *- Evolution de la vitesse de combustion théorique et expérimentale d'un empilement Al/CuO de stoechiométrie Φ = 1 (10 bicouches) déposé sur un substrat de verre en fonction de l'épaisseur des bicouches* [18].

I.2.5. Les applications

Nombreuses fonctions et de nombreux dispositifs intégrant des nanothermites ont déjà été démontrés au cours de la dernière décennie, pour des applications telles que la défense, le spatial, la protection des personnes ou des infrastructures [12,48,51,84,89–107]...

Les premiers travaux effectués dans le domaine des nanomatériaux énergétiques ont porté sur le dopage de matériaux énergétiques, principalement des propergols, par ajout de nanoparticules d'aluminium. Le choix de l'aluminium en tant que réducteur s'explique par sons faible coût ainsi que sa conductivité thermique élevée (237 $W.m^{-1}.K^{-1}$) qui permet d'améliorer la conduction de chaleur dans le matériau et donc d'augmenter la vitesse de combustion. La chaleur de réaction élevée dégagée lors de la combustion de l'aluminium en fait un agent réducteur idéal. La formation naturelle d'une fine couche d'alumine passivant en surface assure la stabilité du mélange et élimine le risque de combustion spontanée du mélange.

Mench *et al.* [108] ont montré que l'incorporation de nanoparticules d'aluminium dans une composition Al/AP/HTB permettait de doubler la vitesse de combustion par rapport à l'utilisation de microparticules d'Al. De même Zarko *et al.* [109] ont étudié la combustion de propergols composites, ils ont mesuré que l'intégration de nanoparticules d'aluminium permettait d'obtenir une réduction des temps d'initiation ainsi que des vitesses de combustion 2 à 5 fois plus importantes. L'influence de la taille des particules d'Al sur la combustion de propergols de type Al/Ap a été investigué par Armstrong *et al.* [110], leurs mesures montrent que la vitesse de combustion augmente de 1 $mm.s^{-1}$ à 100 $mm.s^{-1}$ lorsque le diamètre des particules d'Al est réduit de 10 µm à 100 nm. On trouve de nombreux travaux dans la littérature confirmant cette tendance pour différents types de propergols [30,111]. Un petit nombre de travaux traitant de l'intégration de thermites aux propergols ont été menés, ceux-ci portaient essentiellement sur la réalisation de micro propulseurs [112,113].

La génération de gaz par certains couples de thermites en fait de bons candidats pour la réalisation de micro-actionneurs [42] utilisant la pression générée afin de pousser ou couper une pièce mécanique ou un fluide. Korampally *et al.* on développés avec succès un injecteur permettant l'injection d'un traceur (FITC-Dextran) dans les cellules du muscle cardiaque de poulets [114].

Leurs températures de réaction élevées, leur grande réactivité, ainsi que la possibilité de les intégrer sur puce rendent les nanothermites, notamment les multicouches, particulièrement attrayante pour le développement de micro initiateurs. Durant la dernière décennie, des puces d'initiation intégrant des nanostructures multicouches Al/CuO (cf Schéma **Figure I.8(a)**) ont été développé au LAAS et sont explorées [115–118] comme élément initial d'inflammateurs pour allumer des pyromécanismes présents dans les applications spatiales, militaires et automobiles. Ces composants millimétriques sont capables d'entraîner la combustion d'une composition pyrotechnique formulée en fonction de l'effet attendu (génération de gaz, signal optique ou magnétique, détonation...). La nanothermite Al/CuO remplace une composition pyrotechnique d'allumage de type MIRa (Mélange d'Inflammation Rapide) ou ZPP (Zirconium Perchlorate de Potassium) traditionnellement employées, ce qui représente un marché de plusieurs millions de pièces par an. La **Figure I.8(b)** donne une vue éclatée et plus générale de la puce et de chacun de ses constituants. Une puce d'initiation de type pyroMEMS [19] est constituée d'un substrat, typiquement du pyrex/Kapton ou Si/SU-8/PET, d'un filament résistif en titane avec deux contactes électriques en or, et d'une nanothermite multicouche Al/CuO déposée sur la résistance. Lorsqu'une puissance suffisamment élevée est appliquée aux bornes du filament résistif, typiquement de l'ordre de la dizaine de Watts, la chaleur générée par effet Joule initie la réaction aluminothermique. Les temps d'initiation vont de quelques dizaines de µs à la ms selon la Puissance appliquée, la géométrie de la résistance et la configuration du nanolaminé.

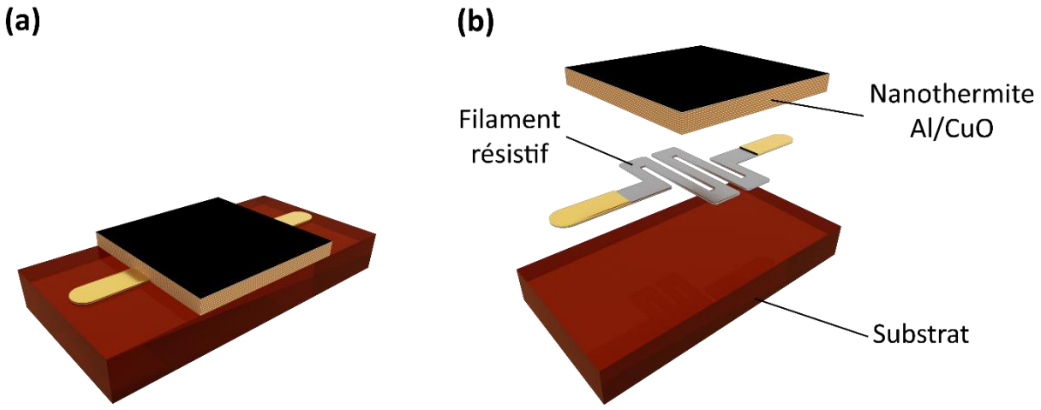


Figure I.8 - (a) *Représentation schématique 3D et* ***(b)*** *vue éclatée d'un pyroMEMS.*

Récemment Nicollet *et al.* [12] ont développé un coupe circuit[2] compact (c.f. **Figure I.9**), constitué de pistes de cuivre et d'un actionneur fonctionnant avec des nanothermites Al/CuO. Tel que schématisé sur la **Figure I.9(b)**, l'actionneur est constitué d'un initiateur à base de nanolaminés Al/CuO déposés sur puce, ainsi que d'un générateur de gaz contenant des nanoparticules Al/CuO, qui produisent une quantité importante de gaz lors de leur combustion [58]. L'utilisation des initiateurs sur puce permet une initiation rapide de la composions (moins de 100 µs). Le temps de réponse obtenu est de 0.57 ms, ce qui est nettement inférieur aux temps de réponse des sectionneurs classiques (>ms). Les sectionneurs sont aujourd'hui utilisés dans de nombreux domaines tels que l'architecture, les travaux de construction, de démolition, de transport, de libération de mines et la sécurité des personnes.

[2] Un coupe circuit est un dispositif de sécurité dans un circuit électrique dont le but est d'interrompre la circulation du courant.

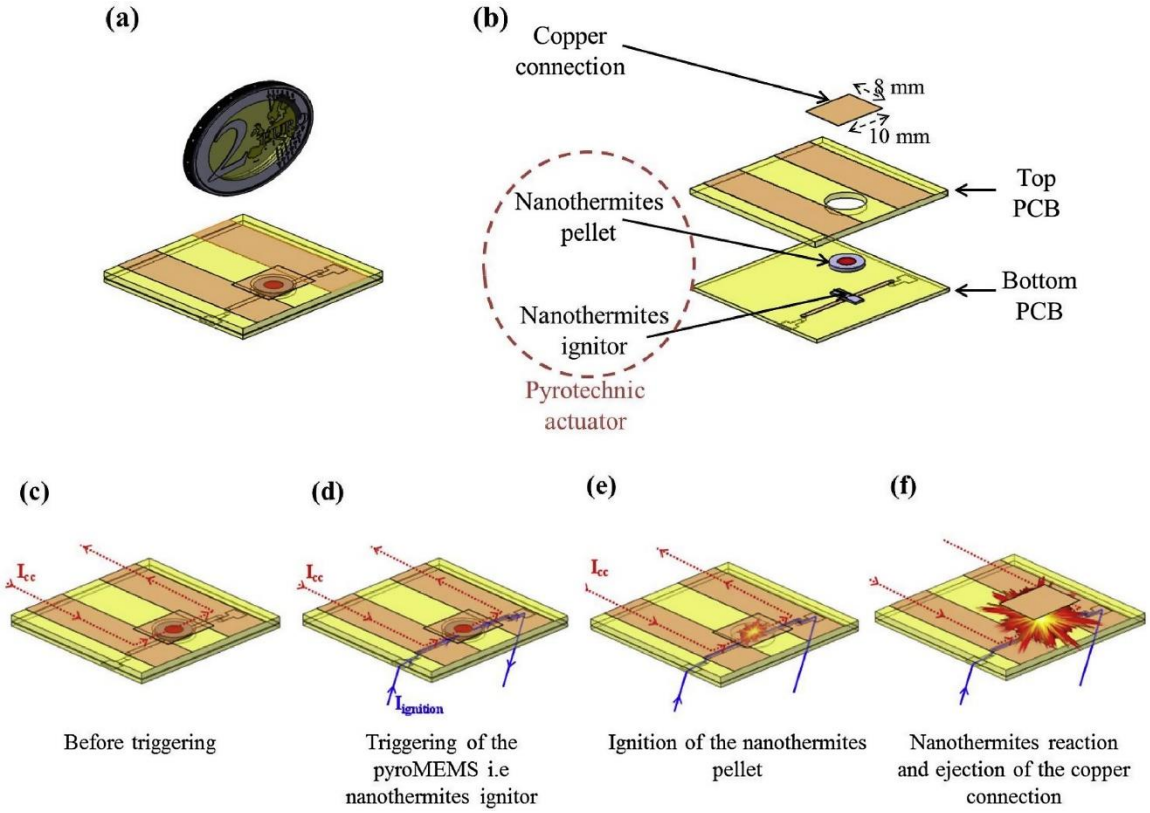


Figure I.9 *– Image tirée de la publication* [12] *qui donne une représentation schématique du sectionneur* ***(a)*** *après assemblage,* ***(b)*** *en vue éclatée.* ***(c)–(f)*** *Principe de fonctionnement, le courant circulant dans la piste de cuivre avant le déclanchement du sectionneur est représenté par les flèches rouges, les flèches bleu correspondent au courant utilisé afin d'initier les nanolaminés et les nanoparticules Al/CuO.*

I.2.6. Résumé

Les nanothermites, naissantes dans les années 90 se sont imposées comme matériaux énergétiques incontournables en 2020 pour de nombreux secteurs d'application en remplacement de matériaux primaire ou secondaire ou simplement en complément pour augmenter les performances et sécuriser le fonctionnement des systèmes pyrotechniques. En effet, les propriétés nouvelles consécutives aux apports de leur nanostructuration aux thermites et leur intégration au sein de microsystèmes permettent d'assurer des fonctions diverses avec des niveaux de performance au-delà de l'état de l'art. Parmi les couples, c'est l'Al/CuO qui est le plus documenté et le plus répandu car il génère une des plus importantes chaleurs de réaction avec du gaz tout en étant peu sensible aux ESD (Electrostatic discharge). De plus, les réactifs Al et CuO, sont compatibles avec les technologies MEMS. C'est d'ailleurs pour toutes ces raisons que nous avons choisi ce couple pour cette thèse.

Outre la stœchiométrie, dans le cas du mélange physique de nanoparticules Al/CuO, les paramètres influençant le plus les propriétés de combustion sont : la taille des particules, l'épaisseur de la couche d'alumine en surface des particules d'Al et l'homogénéité du mélange. Pour les multicouches, les paramètres les plus influents sur les propriétés de combustion sont l'épaisseur et le nombre de bicouches.

Comme mentionné en introduction de ce chapitre, malgré le nombre de travaux sur les nanothermites ces 20 dernières années, la modélisation de la combustion afin de prédire et d'optimiser

leurs performances ainsi que la compréhension du processus de vieillissement au cours du temps reste des enjeux d'importance.

Ainsi, la partie qui suit présente les travaux publiés en relation avec la modélisation de la combustion des nanothermites, qu'elles soient mélanges de poudre ou en multicouches.

I.3. Etude théorique de la combustion des nanothermites

Classiquement dans les compositions propulsives solides (propergols), des modèles de combustion simples permettent de prédire la vitesse de combustion en fonction de la pression. Pour la plupart des poudres, la loi de Vieille est suffisante pour caractériser la dépendance de la vitesse de combustion v_c, exprimée en m.s^{1}, à la pression P, exprimée en Pascals, régnant à l'intérieur de la tuyère :

$$v_c = aP^n + b \tag{I.8}$$

Où a, b et n sont des constantes déterminées expérimentalement, la mesure de pression se fait en bombe manométrique.

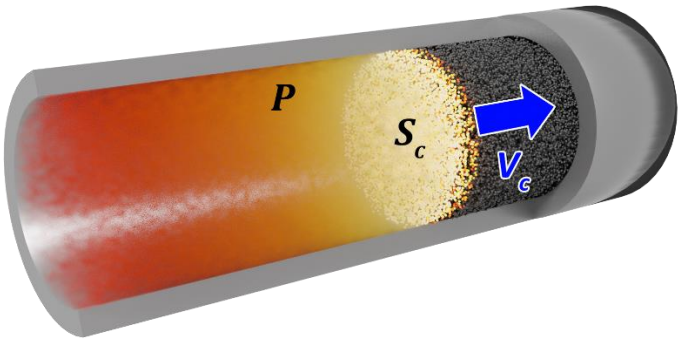


Figure I.10 *- Représentation schématique de la combustion d'un propergol solide dans un tube.*

Ces modèles permettent d'obtenir une bonne évaluation de la vitesse de combustion en fonction de la pression [18,37,103,119–122].

Cependant, ils sont empiriques et limités par le grand nombre de paramètres ajustés à partir des mesures. D'une part, ces lois ne peuvent être appliquées que dans les conditions dans lesquelles les paramètres ont été ajustés. D'autres part, ces paramètres empiriques ne permettent pas d'établir de relation entre les équations décrites et les phénomènes microscopiques qui dirigent effectivement l'initiation/combustion. Et enfin, ils ne s'appliquent pas du tout aux nanothermites.

Concernant les thermites, le plus courant aujourd'hui reste encore l'évaluation des performances des thermites par des calculs thermodynamiques à l'équilibre qui font fi de la structure et des dimensions des réactifs et ne considèrent que la chimie de réaction. C'est ainsi que sont calculées les températures adiabatiques et les chaleurs de réaction théoriques reportées dans le **Tableau I.1**.

I.3.1. Modèle thermodynamique à l'équilibre

Les modèles thermodynamiques se fondent sur la connaissance de données thermodynamiques basiques du système telles que les enthalpies et les capacités calorifiques. Le programme CEA (Chemical Equilibrium with Applications) est un programme développé par les Dr. S. Gordon et Dr. B. J. McBride au centre de recherche Glenn de la NASA. Il permet de calculer la composition et les propriétés de mixtures complexes à l'équilibre chimique. Il a été utilisé afin de déterminer des températures adiabatiques de réaction et d'étudier la génération de gaz durant la combustion d'un mélange [123]. On trouve également quelques exemples d'application aux thermites dans la littérature [124–126]. Ce logiciel décrit l'équilibre thermodynamique en minimisant l'énergie libre du système étudié, définie comme la somme des énergies libres des espèces chimiques considérées. L'avantage principal de cette approche réside dans le fait qu'elle ne nécessite aucune hypothèse sur le chemin réactionnel et les espèces intermédiaires crées durant la combustion, la rendant applicable à n'importe quelle composition chimique.

Il existe également un petit nombre de programmes fonctionnant sur le même principe. Notamment Cheetah [127] développé au Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), mais aussi CERV [128], EKVI [129], ICT [130], REAL [131] et TANAKA [132].

Bien que très polyvalents, et très utiles pour comparer les couples entre eux, les modèles thermodynamiques tels que le code NASA-CEA possèdent un certain nombre de limites. Tout d'abord il ne permet d'obtenir des informations que sur l'état final du système, il est impossible de l'utiliser afin d'étudier le déroulement du processus de combustion. Ensuite, ni les dimensions, ni la structuration des réactifs n'est prise en compte, ce qui est problématique dans le cas des thermites dont la cinétique de réaction dépend fortement de la morphologie des composants.

I.3.2. Les modèles cinétiques de combustion des nanocomposites en poudre

Des modèles cinétiques détaillés qui font état d'une connaissance aussi exhaustive que possible des mécanismes réactionnels et de diffusion entrant en jeu dans la combustion d'une nanothermite en poudre ont été tentés à partir des années 2000.

Faute de description expérimentale des scénarii de combustion, deux visions de la combustion des nanoparticules d'aluminium en contact avec un oxydant ont été proposées : un modèle essentiellement basé sur la diffusion et un modèle par rupture de la couche d'alumine, dit MDM [24], que l'on ne décrira pas ici puisque c'est le modèle de diffusion semble s'imposer dans les plus récentes observations expérimentales.

I.3.2.1. Modèles basés sur diffusion d'espèces dans la couche d'alumine

L'équipe de M. Zachariah [28] a proposé en 2006 un modèle d'oxydation de nanoparticules d'aluminium basé sur la diffusion simultanée d'aluminium et d'oxygène à travers la coquille d'alumine entourant les particules. Le coefficient de dilatation thermique de l'aluminium étant supérieur à celui de l'alumine, l'augmentation de la température provoque une augmentation de la pression au cœur des nanoparticules. Le gradient de pression ainsi généré provoque un flux de matière dirigé vers la zone de plus basse pression. Le flux d'oxygène au travers de la coquille d'alumine s'écrit :

$$w_O = -D\frac{\partial c}{\partial r} + cv_{ox} \tag{I.9}$$

Avec v_{ox} la vitesse de l'oxygène provenant du gradient de pression, c la concentration d'oxygène dans la couche d'oxyde, et D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche d'alumine donné par :

$$D = -k_B T\,\frac{v_{ox}}{\Delta P V_O} \tag{I.10}$$

Où ΔP est le gradient e pression dans la particule, V_O est la solubilité volumique de l'oxygène dans l'alumine, T la température et k_B la constante de Boltzmann. En posant $\gamma = \frac{v_{ox}}{D} = \frac{-\Delta P V_O}{k_B T}$ L'évolution de la concentration d'oxygène est donnée par :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{\partial c}{\partial r}\left[\frac{2}{r} - \gamma\right] - \frac{2c\gamma}{r}\right) \tag{I.11}$$

A chaque étape la diffusion des deux espèces est considérée, le transport de l'aluminium est décrit par des équations similaires. L'oxygène diffuse depuis la surface de la particule et l'aluminium depuis l'interface Al/Al_2O_3. La position du front de réaction est dynamique, elle dépend des flux d'oxygène et d'aluminium tel que le montre la **Figure I.11**.

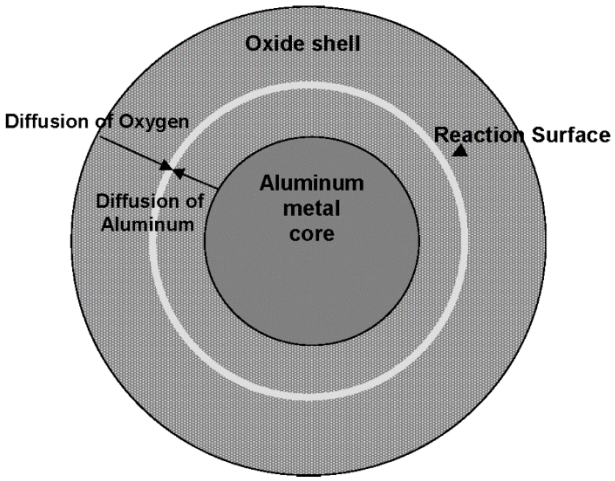


Figure I.11 *- Schéma d'une particule composée d'un cœur d'aluminium couvert d'une coquille d'alumine et indication des dynamiques de diffusion et de réaction* [28].

En considérant l'énergie générée par la réaction d'oxydation de l'aluminium, l'énergie dissipée par conduction et l'énergie dissipée par évaporation de l'aluminium, l'équation de conservation de l'énergie permet de calculer la température du système.

Dans le détail, le mécanisme de diffusion développé par M. Zachariah *et al.* dans [28] repose sur plusieurs hypothèses :

- Les phénomènes de transport sont supposés être les facteurs limitant la cinétique de combustion. La vitesse de réaction est donc supposée infinie.
- Le flux initial d'oxygène réagissant avec l'aluminium obéit à la cinétique de collision dans le régime des Molécules libres.

- La couche d'oxyde croît, en-deçà de la couche native, autour du cœur d'aluminium pur. Avec l'élévation de la température, cette couche d'oxyde provoque un gradient de pression au sein des nanoparticules. Les espèces *Al* et *O* diffusent et interagissent dans la couche d'alumine en croissance.

Ce modèle donne une évolution de la réaction d'oxydation au cours du temps. Il permet également d'expliquer les augmentations de réactivité et de cinétique d'oxydation des particules d'aluminium de taille nanométrique par rapport à celles de taille microscopique. En revanche, étendre ce modèle aux thermites implique de prendre en compte l'évaporation, la condensation ainsi que l'ensemble des réactions en phase gazeuse.

***

Durant sa thèse au LAAS, V. Baijot a développé un autre modèle de combustion de nanothermites Al/CuO [37,121,122,133].

Ce modèle repose sur un système d'équations différentielles représentant l'évolution des différentes espèces en phase condensée (diffusion) couplé à un modèle de gestion des interactions en phase gaz. On considère ici que les nanoparticules d'aluminium ont une structure « cœur coquille » et que l'aluminium situé au centre diffuse à travers la coquille d'alumine avec l'augmentation de la température donnant naissance à une couche d'aluminium à la surface des particules. Deux chemins réactionnels sont alors implémentés : d'une part, l'oxydation de l'aluminium à la surface des particules par l'oxygène gazeux, et d'autre part, la réaction de l'aluminium gazeux à la surface des particules de cuivre, Cu_20 et CuO. La **Figure I.12** résume schématiquement l'ensemble de ces mécanismes :

- migration d'aluminium à travers la coquille d'alumine formant une couche d'aluminium en surface des nanoparticules.
- oxydation de l'aluminium en surface des nanoparticules par l'oxygène de la phase gazeuse.
- oxydation de l'aluminium gazeux à la surface des particules d'oxyde de cuivre.
- décompositions et évaporations des différentes espèces.
- autres réactions en phase gazeuse.

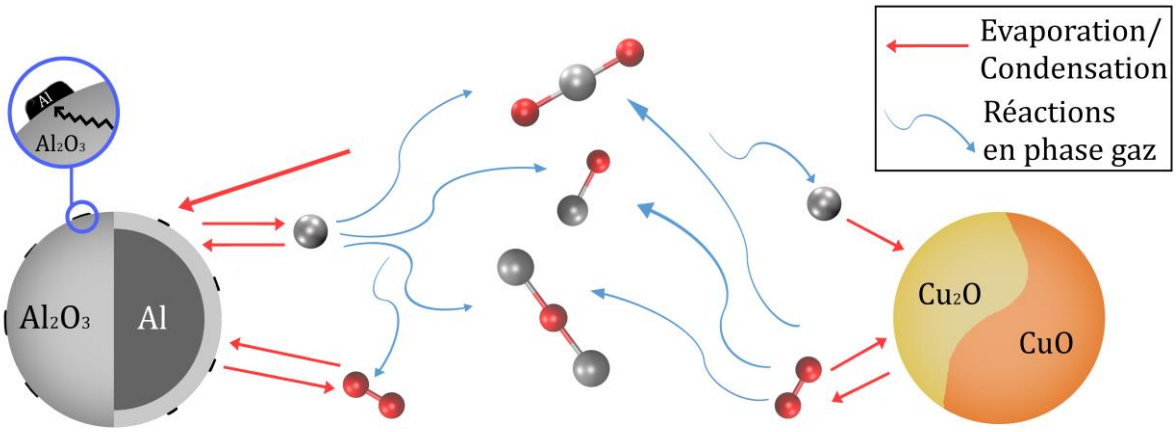


Figure I.12 *- Vue schématique de tous les mécanismes considérés dans le modèle de combustion de Baijot et al.* [37].

Diffusion au travers de la coquille d'alumine :

La cinétique de diffusion de l'aluminium au travers de la couche d'alumine est décrite par l'expression suivante du flux Φ_D exprimé en mol.s^{-1} :

$$\Phi_D = D\frac{2\pi d_p d_{Al}(C° - C_s)}{V_{m_{Al_2O_3}}(d_p - d_{Al})} \quad \text{(I.12)}$$

Avec D le coefficient de l'aluminium dans l'alumine, $C°$ la limite de solubilité de l'aluminium dans l'alumine, C_s la concentration de surface d'aluminium métallique, soit la fraction de la surface de la particule couverte par de l'aluminium métallique, $V_{m_{Al_2O_3}}$ le volume molaire de l'alumine en m^3.mol^{-1}, d_{Al} le diamètre du cœur d'aluminium et d_p le diamètre total de la nanoparticule.

Echange à la surface des particules :

L'aluminium de surface $Al_{(sf)}$ distinct de l'aluminium $Al_{(c)}$ présent au cœur, interagit avec la phase gazeuse par évaporation dans la phase gazeuse et oxydation en Al_2O_3 par interactions avec le dioxygène et les oxydes de type $Al_xO_{y(g)}$ présents dans le gaz. La décomposition de l'alumine à haute température est également prise en compte, la surface des particules d'aluminium est alors soumise aux réactions suivantes :

$$Al_{(sf)} \leftrightarrow Al_{(g)} \quad \text{(I.13)}$$

$$2\,Al_{(sf)} + \frac{3}{2}\,O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(c)} \quad \text{(I.14)}$$

$$Al_2O_{3(c)} \rightarrow 2\,Al_{(g)} + \frac{3}{2}\,O_{2(g)} \quad \text{(I.15)}$$

$$Al_xO_{y(g)} + Al_{(g)}\ ou\ O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(c)} \quad \text{(I.16)}$$

Les indices *(c)*, *(g)* et *(sf)* font référence aux états condensé (solide ou liquide), gazeux et aux espèces présentes sur la surface, respectivement. L'**équation (13)** exprime à la fois l'évaporation des atomes d'aluminium de la surface extérieure des particules et leur condensation sur cette surface. L'**équation (14)** représente l'oxydation de l'aluminium à la surface des particules. La formation des sous-oxydes $Al_xO_{y(g)}$ est décrite uniquement via des réactions en phase gazeuse, les espèces considérées sont : $Al_2O_{3(g)}$, $Al_2O_{(g)}$, $AlO_{(g)}$, $Al_2O_{2(g)}$ et $AlO_{2(g)}$.

Dans un premier temps les particules d'oxyde de cuivre, initialement $CuO_{(c)}$ se décomposent en $Cu_2O_{(c)}$ en libérant de l'oxygène sous forme gazeuse. Dans un second temps le $Cu_2O_{(c)}$ se décompose à son tour en $Cu_{(c)}$ en libérant l'oxygène restant, puis si la température est suffisamment élevée, l'évaporation du $Cu_{(c)}$ est prise en compte. Comme dans le cas des particules d'Aluminium, la surface des nanoparticules d'oxyde de cuivre réagit avec la phase gazeuse (atomes d'$Al_{(g)}$ et molécules associées) ce qui conduit à la formation d'alumine et de cuivre pur par processus de réduction. Afin de la différencier de l'alumine formée au contact de l'aluminium, l'alumine formée autour de des particules d'oxyde de cuivre est notée $Al_2O'_{3(c)}$. Les surfaces des particules d'oxyde de cuivre sont donc soumises aux réactions suivantes :

$$2\ CuO_{(c)} \leftrightarrow\ Cu_2O_{(c)} + \frac{1}{2}\ O_{2(g)} \tag{I.17}$$

$$Cu_2O_{(c)} \leftrightarrow\ 2\ Cu_{(c)} + \frac{1}{2}\ O_{2(g)} \tag{I.18}$$

$$Cu_{(c)} \leftrightarrow Cu_{(g)} \tag{I.19}$$

$$2\ Al_{(g)} + 3\ CuO_{(c)} \rightarrow Al_2O'_{3(c)} + 3\ Cu_{(c)} \tag{I.20}$$

$$2\ Al_{(g)} + 3\ Cu_2O_{(c)} \rightarrow Al_2O'_{3(c)} + 6\ Cu_{(c)} \tag{I.21}$$

La cinétique de chacune des interactions de surfaces est décrite à l'aide des flux de gaz et des probabilités de décomposition à les surfaces des nanoparticules. La probabilité de décomposition ou d'évaporation E_i de l'espèce i est exprimée sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$E_i = \frac{K_i T}{\sqrt{2\pi M_i R}} exp\left(\frac{-\Delta H_{\mathrm{eb}}(i)}{RT}\right) \tag{I.22}$$

Avec K_i, un facteur pré exponentiel déterminé expérimentalement, R est la constante des gaz parfaits, M_i et $\Delta H_{\mathrm{eb}}(i)$ sont respectivement la masse molaire et l'enthalpie de vaporisation de l'espèce i. Ces probabilités permettent de décrire des réactions complexes sans connaître la totalité des mécanismes chimiques qui gouvernent les processus de décomposition. Le flux de molécules de gaz de l'espèce i est donné par :

$$\Phi_i = \frac{P_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \tag{I.23}$$

La surface des nanoparticules s_i est :

$$s_i = 4\pi\ r_i^2 n_{pi} \tag{I.24}$$

Avec r_i le rayon des nanoparticules et n_{pi} le nombre de nanoparticules dans le système. La variation de la quantité de matière de $Cu_{(c)}$ dû à réaction chimique d'évaporation/condensation du cuivre s'écrit donc :

$$\frac{d[c_{Cu_{(c)}}]}{dt} = \left(\Phi_{Cu_{(g)}} - E_{Cu_{(c)}}\right) s_{Cu_{(c)}} \tag{I.25}$$

De façon similaire, la variation de quantité de matière de $CuO_{(c)}$:

$$\frac{d[c_{CuO_{(c)}}]}{dt} = 4\ \Phi_{O_{2(g)}} s_{Cu_2O_{(c)}} - E_{CuO_{(c)}} s_{CuO_{(c)}} \tag{I.26}$$

Les variations de quantité de matière des espèces par rapport à toutes les réactions chimiques considérées sont données par des équations similaires.

Composition de la phase gazeuse à l'équilibre :

Du fait de la pression élevée régnant dans la chambre de combustion, le gaz est considéré comme étant à l'équilibre thermodynamique à tout instant. L'équilibre de la phase gazeuse est alors calculé en minimisant l'enthalpie libre totale du système. Cette méthode présente l'avantage de permettre le traitement de phases gazeuses complexes avec un temps de calcul réduit. Dans le cadre du modèle des gaz parfaits, l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs s'écrit :

$$g_i(P,T) = RT\ ln\left(\frac{P_i}{P°}\right) + g_i(P°,T) \tag{I.27}$$

Où $P°$ est la pression atmosphérique. L'énergie de Gibbs totale du système est alors :

$$G(P,T) = \sum_i c_i g_i(P,T) \tag{I.28}$$

Avec c_i la quantité de matière de l'espèce i en mol. La loi de conservation de la masse est appliquée à la quantité totale d'aluminium et d'oxygène dans la phase gazeuse. Dans le cas de gaz parfaits, les pressions totales d'aluminium P_{Al}^{tot} et d'oxygène P_O^{tot} étant conservées, la détermination de l'équilibre thermodynamique de la phase gazeuse est soumise aux deux contraintes :

$$P_{Al}^{tot} = \sum_i x_i\ P_{Al_{x_i}O_{y_i(g)}} \tag{I.29}$$

$$P_O^{tot} = \sum_i y_i\ P_{Al_{x_i}O_{y_i(g)}} \tag{I.30}$$

Où la pression partielle de chacun des gaz de type $Al_xO_{y(g)}$ s'écrit à l'aide de deux multiplicateurs de Lagrange et :

$$P_{Al_xO_y} = P°\ exp\left(\frac{-g_{Al_xO_y}(P°,T)}{RT} + \alpha x + \beta y\right) \tag{I.31}$$

Variation de température :

La variation de quantité de chaleur totale $\frac{dQ}{dt}$ est la somme des variations de chaleur de chacune des réactions considérées, ces dernières étant fonctions des variations de quantité matière et des enthalpies de réactions considérées. La variation de température du système est donnée par :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dQ}{dt}\frac{1}{C_v(T)} \tag{I.32}$$

Où $C_v(T)$ est la capacité thermique moyenne du système.

Résultats :

La **Figure I.13** montre la comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats simulés. La **Figure I.13(a)** présente le temps d'initiation en fonction de l'épaisseur de la coquille d'Al_2O_3. Le temps d'initiation augmente avec l'épaisseur de la couche d'alumine, on constate un décalage d'un ordre de grandeur entre les résultats expérimentaux et simulés. Le modèle prédit également que l'augmentation du taux de compaction conduit à une baisse un temps d'initiation. La **Figure I.13(b)** présente la pression

totale générée en fonction du taux de compaction. Les pressions simulées sont en bon accord avec les pressions mesurées pour trois taux de compaction.

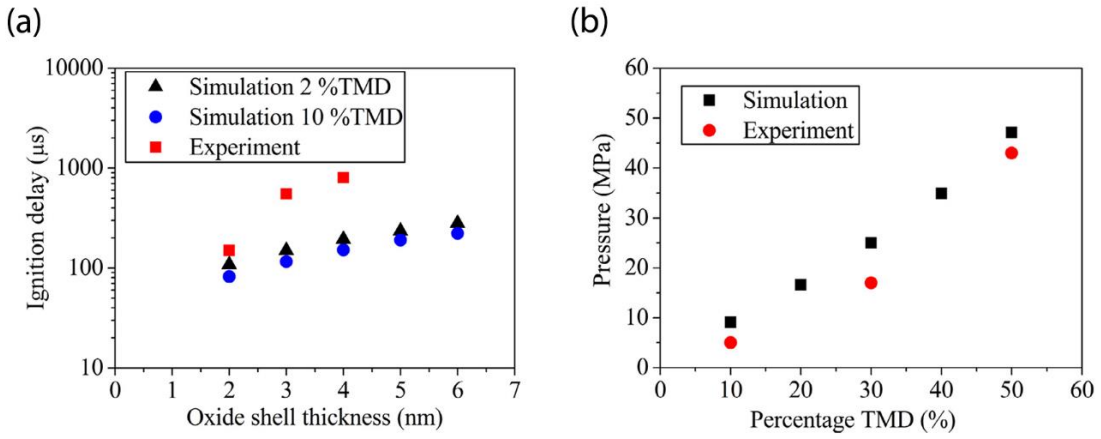


Figure I.13 *- **(a)** Comparaison des valeurs expérimentales* [134] *et simulés du temps d'initiation pour différentes épaisseurs de la coquille d'alumine. Un mélange Al/CuO est constitué de particules d'Al d'un diamètre de 50 nm et de particules de CuO d'un diamètre de 100 nm pour des taux de compaction de 2 % et 10 %. **(b)** Comparaison des valeurs expérimentales* [42] *et simulées de la pression totale générée lors de la combustion d'un mélange stœchiométrique de particules d'Al (100 nm) et de CuO (240 nm) pour des taux de compaction de 10, 20, 30, 40 et 50 %.* [37]

Les résultats de simulation fournis par ce modèle phénoménologique permettent de décrire qualitativement les tendances observées expérimentalement. Les différences avec les mesures expérimentales s'expliquent par les approximations sur lesquelles reposent le modèle : hypothèse des gaz parfaits, réactions des oxydes Al_xO_y uniquement considérées en phase gazeuse, Interaction des particules d'$Al_{(c)}$ et de $CuO_{(c)}$ en phase condensée négligée. Bien que la durée typique d'une simulation d'un tel modèle soit raisonnable dans le cas d'une cellule (~quelques heures), la discrétisation spatiale nécessaire à la simulation de la propagation de la réaction conduirait à des temps de calcul prohibitifs.

Ce modèle, centré sur les réactions en phase gazeuse, n'est pas adapté à la description de matériaux tels que les nanolaminés dans lesquels les réactifs sont en contact direct.

I.3.3. Modèles de combustion des nanothermites denses

Les matériaux denses tels que les nanostructures multicouches sont des systèmes modèles plus simples à modéliser car les mécanismes s'opèrent seulement en phases condensée, la phase gaz étant supposée inexistante. Dès les années 1990 les premiers modèles de combustion de matériaux réactifs déposées en multicouches se sont focalisés sur les couples bimétalliques, tels que Al/Ni [4,5,135–137].

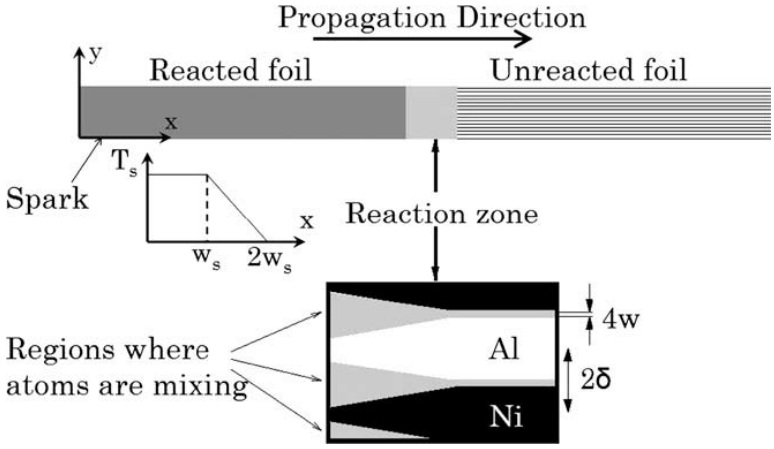


Figure I.14 *- Illustration de la réaction se propageant le long d'un multicouche Al/Ni* [138].

On considère la réaction selon deux axes **Figure I.14** : le transport de matière suivant un axe perpendiculaire aux couches et la propagation de la chaleur selon un axe parallèle aux couches. L'équation décrivant la diffusion atomique entre les couches est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla.(D\nabla C) \tag{I.33}$$

Où t représente le temps en secondes, C est la composition définie telle que C = 1 pour un composé A pur, et C = -1 pour un composé B pur, D est le coefficient de diffusion atomique en $m^2.s^{-1}$. La dépendance de la diffusivité atomique D avec la température est exprimée sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0\, exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{I.34}$$

Où D_0 est le facteur pré-exponentiel, E est l'énergie d'activation en $J.mol^{-1}$ et R est la constante des gaz parfait. L'évolution de la composition est couplée avec l'équation de la chaleur unidimensionnelle :

$$\rho C_p \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T(x,t) + \frac{dQ(\bar{C})}{dt} \tag{I.35}$$

Avec $T(x,t)$ la température, λ, C_p et ρ sont respectivement la conductivité thermique, la capacité thermique massique et la densité moyenne du matériau. $Q(\bar{C})$ est la chaleur de réaction volumique exprimée par :

$$-\rho C_p (T_{f0} - T_0)|\bar{C}| \tag{I.36}$$

Avec T_{f0} la température de flamme adiabatique et T_0 la température initiale. $\bar{C}(x,t)$ est la composition moyenne selon l'axe y :

$$\bar{C}(x,t) = \frac{1}{\delta}\int_0^{\delta} C(x,y,t)\, dy \tag{I.37}$$

Le couplage des équations de diffusion atomique et de la chaleur permet alors d'obtenir la valeur de la vitesse de propagation du front de la réaction. Ces modèles donnent suite à de nombreux travaux

mettant en évidence l'influence de l'épaisseur et de la composition des couches barrières formées lors du dépôt sur l'initiation et la propagation des nanolaminés [4,135,136,139,140].

Les simulations réalisées avec ce modèle analytique ont démontré que l'existence d'une couche pré-mélangée aux interfaces (formée lors du dépôt), supposée inerte énergétiquement, peut avoir une grande influence sur la vitesse de propagation, notamment en raison de la baisse de la température maximale de la réaction due à la diminution du réservoir d'énergie disponible. De plus selon leur composition, ces couches préexistantes peuvent agir comme des barrières de diffusion, ralentissant le transport de matière entre les couches permettant ainsi d'augmenter la stabilité du matériau en diminuant sa réactivité.

L'exploitation de ce modèle analytique a permis de grandes avancées dans la compréhension des mécanismes de combustion des couples bimétalliques. Cependant la prise en compte de phénomènes tel que la perte de chaleur à travers l'environnement, très influençant que la vitesse de propagation du front de chaleur, nécessite l'emploi de méthodes numériques.

A la fin des années 1990 l'équipe de T.P. Weihs met au point un modèle numérique basé sur les mêmes principes [136], prenant en compte l'effet de la rugosité des interfaces, de l'inhomogénéité de la composition des couches ainsi que de la température ambiante sur la combustion. Ce modèle fut principalement appliqué au couple bimétallique Al/Ni qui est un des plus énergétique et pour lequel un grand nombre de mesures expérimentales sont disponibles afin de valider le modèle.

Les vitesses de propagation simulées sont supérieures à celles obtenues analytiquement tel que montré sur la **Figure I.15**, ce qui s'explique par une nouvelle caractéristique de combustion des multicouches alors mise en évidence : le régime de combustion est oscillatoire [141]. La propagation du front de réaction se décompose en une succession de phases d'accélération et d'arrêt induisant un mouvement pulsé. La diminution de l'épaisseur des couches de réactifs et de la température initiale induit une augmentation des vitesses moyennes de propagation ce qui est en accord avec les prédictions analytiques et les observations expérimentales.

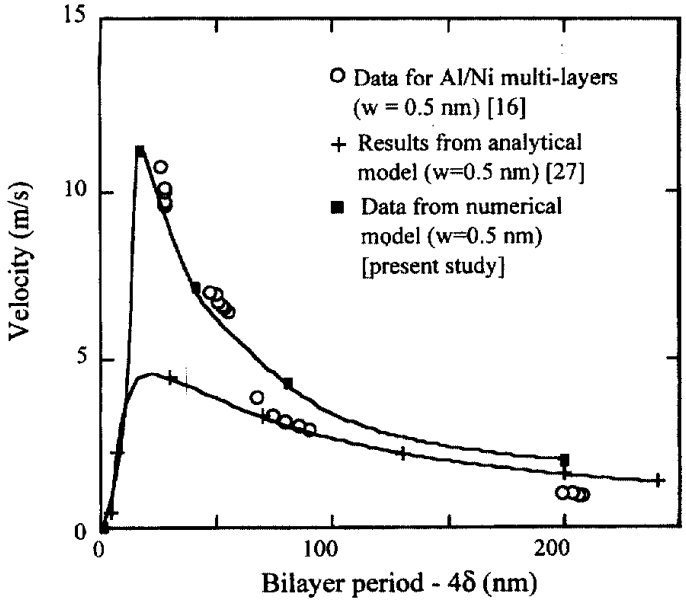


Figure I.15 *- Vitesse de flamme moyenne mesurées (cercles), et calculées analytiquement (croix) et numériquement (carrés), pour des nanolaminés Al/Ni en fonction de l'épaisseur des bicouches* [141].

Au cours de la dernière décennie l'équipe de T.P. Weihs a amélioré ce modèle afin de réaliser des simulations 2D et 3D reflétant d'avantage les mesures expérimentales [142]. L'effet de l'épaisseur des couches de réactifs [143,144], de leur uniformité [141] ou encore du transfert thermique au travers des couches sont aujourd'hui connus.

Les travaux cités ci-dessus soulignent le rôle majeur de la structuration du matériau dans le phénomène de combustion des nanolaminés, notamment la prise en compte des couches barrières. Ils ont mis en évidence que seule une compréhension poussée des mécanismes réactionnels (transport de matière, de chaleur, changements de phases…) permet de concevoir des modèles suffisamment robustes capables de décrire des phénomènes physiques complexes tels que la combustion.

Si ces modèles permettent de décrire correctement les couples bimétalliques comme Al/Ni [141,144] ou Al/Pt [5], un effort plus poussé doit être mis en œuvre pour décrire la combustion les thermites dont les mécanismes et la chimie sont plus complexes.

Il n'existe à ce jour dans la littérature qu'un modèle de combustion de multicouches Al/CuO reprenant certains points des modèles sur Al/Ni et prenant en compte les pertes thermiques dues au substrat en silicium [145]. Les résultats obtenus en matière de vitesse de propagation de flamme sont en accord avec leurs propres mesures expérimentales [86], cependant la structure (steuchiométrie, couches barrières…) du multicouche n'est pas prise en compte dans ce modèle.

***

Récemment, dans le cadre de sa thèse au LAAS, S. Brotman a développé un modèle basé exclusivement sur les réactions en phase condensée afin d'étudier l'initiation des thermites Al/CuO sous forme de nanoparticules [120]. Ce modèle considère la libération d'oxygène par les décompositions successives de CuO en Cu_2O, puis de Cu_2O en Cu. L'oxygène libéré diffuse alors au travers de la couche d'alumine, puis la réaction d'oxydation de l'aluminium en alumine se produit à l'interface Al/Al_2O_3.

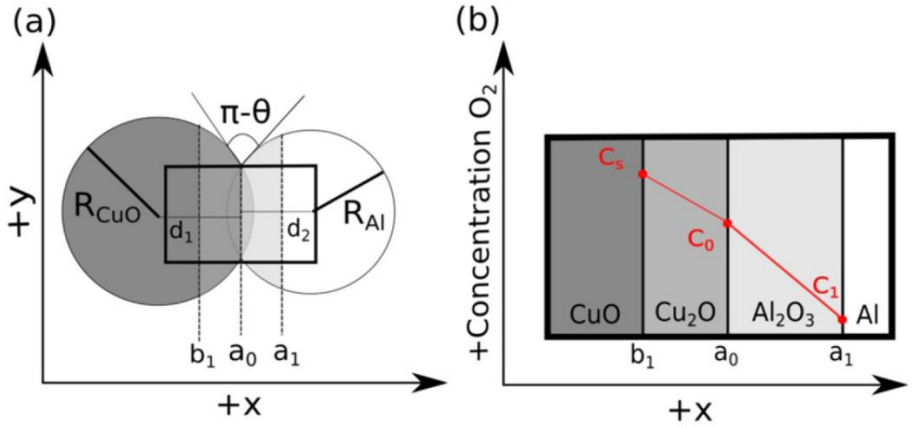


Figure I.16 *- Vue schématique du système Al/CuO modélisé* [120] *:* ***(a)*** *géométrie du système et* ***(b)*** *concentration d'oxygène au travers des différentes couches.*

Une vue schématique du système est présentée dans la **Figure I.16**. Les réactifs consistent en deux nanoparticules sphériques d'Al et de CuO en contact, le plan d'intersection est situé en $x = a_0$. L'angle de contact θ représente le degré de coalescence entre les nanoparticules. Les distances d_1 et d_2 entre le plan d'intersection et les centres des particules s'expriment en fonction de θ :

$$d_1 = \frac{R_{CuO}(R_{Al} - R_{CuO}\ cos\ \theta)}{d} \tag{I.38}$$

$$d_2 = \frac{R_{Al}(R_{CuO} - R_{Al}\ cos\ \theta)}{d} \tag{I.39}$$

L'aire de la surface de contact entre les particules s'écrit donc :

$$S_{a_0} = \frac{\pi\ R_{CuO}^2\ R_{Al}^2\ sin^2\theta}{d^2} \tag{I.40}$$

La **Figure I.16(b)** représente la concentration d'oxygène au travers des différentes couches, en considérant des interfaces planes, le flux d'oxygène est donné par :

$$\Phi = -DS(x)\frac{dC}{dx} \tag{I.41}$$

Où D est le coefficient de diffusion le l'oxygène exprimé par une loi d'Arrhenius, C la concentration volumique d'oxygène et S(x) l'aire de la surface d'une interface éloignée d'une distance x du centre d'une sphère de rayon R :

$$S(x) = \pi(R^2 - x^2) \tag{I.42}$$

La solution générale de l'**équation (41)** est de la forme :

$$C = -\frac{\Phi}{D}\frac{1}{2\pi R}\ ln\left(\frac{(R+X)(R-X_0)}{(R-X)(R+X_0)}\right) + Cst \tag{I.43}$$

Dans le cadre de l'approximation du flux, Φ est considéré comme constant au travers de chaque interface. La concentration d'oxygène à une interface peut donc être déduite d'après la concentration de l'interface précédente. Conformément aux notations de la **Figure I.16(b)**, la concentration en b_1 est égale à C_S, la valeur de la solubilité de l'oxygène dans Cu_2O ou Cu. Les concentrations C_0 et C_1 en a_0 et a_1, s'écrivent respectivement :

$$C_0 = C_S - \frac{\Phi}{D_1}\frac{1}{2\pi R_{CuO}}\ ln\left(\frac{(R_{CuO}+d_1)(R_{CuO}-d_1+b_1)}{(R_{CuO}+d_1-b_1)(R_{CuO}-d_1)}\right) \tag{I.44}$$

$$C_1 = C_0 - \frac{\Phi}{D_2}\frac{1}{2\pi R_{Al}}\ ln\left(\frac{(R_{Al}-d_2+a_1)(R_{Al}+d_2)}{(R_{Al}-d_2)(R_{Al}+d_2-a_1)}\right) \tag{I.45}$$

La vitesse de la réaction d'oxydation de l'aluminium v est fixée à une valeur élevée considérant une la réaction instantanée. Le flux d'oxygène à l'interface Al/Al_2O_3 peut donc s'écrire :

$$\Phi = v\pi(R_{Al}^2 - a_1^2)C_1 \tag{I.46}$$

La variation des épaisseurs des couches dépend du flux Φ suivant les relations suivantes :

$$\frac{db_1}{dt} = \frac{2\Phi\ V_{m_{CuO}}}{S_{\frac{CuO}{Cu_2O}}} \tag{I.47}$$

$$\frac{da_1}{dt} = \frac{2\Phi\, V_{m_{Al}}}{3\, S_{\frac{Al_2O_3}{Al}}} \tag{I.48}$$

$$\frac{db_1'}{dt} = \frac{\Phi\, V_{m_{Cu_2O}}}{S_{\frac{Cu_2O}{Cu}}} \tag{I.49}$$

Où V_{m_i} est le volume molaire de l'espèce i, $S_{i/j}$ est la l'aire de l'interface entre les espèces i et j. Finalement la variation de température du système est donnée par l'équation de la chaleur :

$$C_p \frac{dT(t)}{dt} = \Phi(t) \times Q + \sum_i h_i \delta(T - T_i) \; + P \tag{I.50}$$

Avec C_p la capacité thermique moyenne du système en J.K^{-1}. Q est la chaleur de réaction en J.mol^{-1}. Le terme $h_i\delta(T - T_i)$ représente la variation d'enthalpie liée au changement de phase de l'espèce i activé à la température T_i, h_i est l'enthalpie de changement de phase et δ la distribution de Dirac. P Représente la puissance appliquée afin d'initier le système.

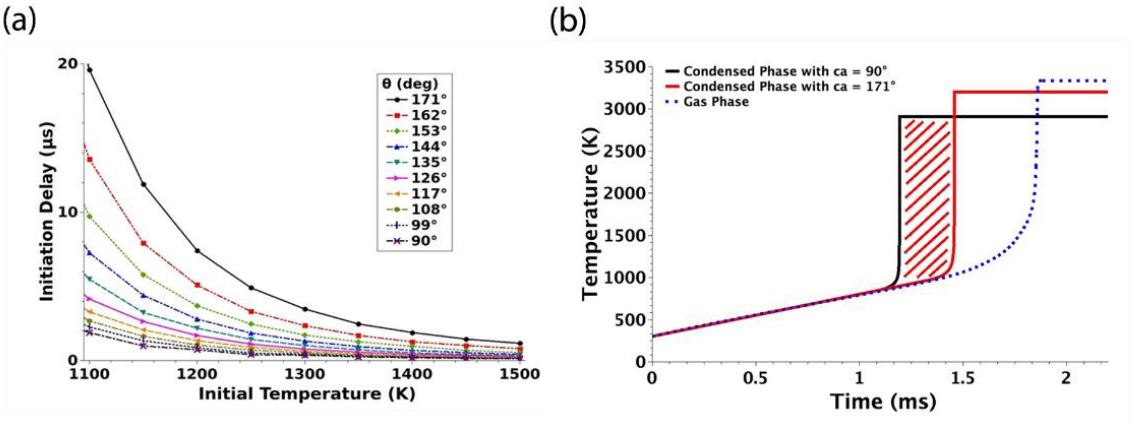


Figure I.17 *– Résultats obtenus pour un système de nanoparticules d'Al et de CuO de diamètres égales à 80 nm et 50 nm* [120] *:* ***(a)*** *temps d'initiation en fonction de la température initiale pour différentes valeurs de l'angle de contact* θ, ***(b)*** *évolution de la température au cours du temps pour* $\theta = 90°$,$\theta = 171°$ et pour le modèle en phase gazeuse développé par Baijot *et al.* [122].

Brotman *et al.* [120] ont appliqué ce modèle à un système constitué de nanoparticules d'Al et de CuO de diamètres égales à 80 nm et 50 nm, respectivement. La **Figure I.17(a)** montre la dépendance du temps d'initiation en fonction de la température initiale T_0 du système initié par laser et de l'angle de contact θ. L'introduction de θ est un moyen simple d'étudier l'effet sur l'initiation de la coalescence des nanoparticules, induite lors processus de fabrication (frittage) et au cours de la réaction. Le délai d'initiation augmente avec θ, lorsque θ augmente de 90° à 171° le temps d'initiation est multiplié par un facteur 10.

La **Figure I.17(b)** montre l'évolution de la température du système en fonction du temps pour $\theta = 90°$ et $\theta = 171°$, à titre de comparaison les résultats obtenus avec le modèle de réactions en phase gazeuse développé par Baijot *et al.* [122] sont également tracés. On constate que les temps d'initiation obtenus avec le modèle en phase condensée sont systématiquement inférieurs à ceux obtenus avec le modèle en phase gazeuse.

Bien que ce modèle permette de décrire qualitativement le processus d'initiation, de futurs travaux tenant compte à la fois des réactions en phase condensée et en phase gazeuse permettraient une description plus réaliste de la combustion.

Malgré des approximations importantes, les modèles précédemment évoqués permettent une description correcte des processus d'initiations et/ou de propagation. En revanche, l'étude de réactions à cinétique lente (de quelques minutes à plusieurs heures) nécessite le développement de modèles plus poussés.

***

En 2012, se basant sur leur travaux précédant traitant de l'oxydation de nanoparticules d'aluminium, l'équipe de E.L. Dreizin [146] a développé un modèle de combustion des thermites Al/CuO avec une structuration « core/shell ». Il se base sur une oxydation initiale rapide de l'aluminium suivant le modèle de Cabrera-Mott [147,148], selon lequel la vitesse d'oxydation dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée entre un métal et un oxyde.

$$\frac{dm_{am}^{CM}}{dt} = 4\pi\, r_{am}^2\, \rho_{am}\, k_0\, exp\left(-\frac{E_1}{RT} + \frac{E_2\,.\,r_{core}}{k_B T\,.\,r_{am}\,.\,h_{am}}\right) \tag{I.51}$$

Où m_{am}^{CM} est la masse d'alumine amorphe formée suivant le mécanisme de Cabrera-Mott. Les paramètres k_0 et E_1 représentent le pré-facteur et l'énergie d'activation. La contribution du champ électrique (potentiel de Mott) accélérant le transport des ions Al au travers de la couche d'oxyde est donnée par E_2. L'effet du champ électrique dépend de l'épaisseur de la couche d'alumine amorphe h_{am}, et des rayons du cœur et de la coquille, r_{core} et r_{am}, respectivement. k_B est la constante de Boltzmann, ρ_{am} la densité de l'alumine amorphe et T la température. Dans le cas du couple Al/CuO ce phénomène est négligeable lorsque la couche barrière d'oxide dépasse 3 nm d'épaisseur.

L'évolution de la masse d'oxyde formée par diffusion thermiquement activée m_{am}^{Diff} est exprimée par :

$$\frac{dm_{am}^{Diff}}{dt} = f_{am}(\alpha_{am})\, C_{am}\, exp\left(-\frac{E_{am}}{RT}\right)\left(\frac{1}{r_{core}} + \frac{1}{r_{am}}\right)^{-1} \tag{I.52}$$

Avec C_{am} et E_{am} le pré-facteur et l'énergie d'activation. La fonction $f_{am}(\alpha_{am})$ exprime un mécanisme de type Avrami-Erofeev associé à la décomposition de l'oxide de cuivre [149] :

$$f_{am}(\alpha_{am}) = 2(1-\alpha_{am})\,[-\ln(1-\alpha_{am})]^{1/2} \tag{I.53}$$

L'avancement de la réaction de croissance d'alumine amorphe α_{am} est définie comme étant proportionnelle à l'avancement global :

$$\alpha_{am} = c_{am}\,\alpha \tag{I.54}$$

Où c_{am} est une constante. De façon similaire, la croissance du polymorphe γ de l'alumine est donné par :

$$\frac{dm_{\gamma}^{Diff}}{dt} = f_{\gamma}(\alpha_{\gamma})\, C_{\gamma}\, exp\left(-\frac{E_{\gamma}}{RT}\right)\left(\frac{1}{r_{core}+h_{am}}-\frac{1}{r_{\gamma}}\right)^{-1} \quad \text{(I.55)}$$

Avec f_{γ} décrivant une réaction du premier ordre :

$$f_{\gamma}(\alpha_{\gamma}) = 1-\alpha_{\gamma} \quad \text{(I.56)}$$

Où :

$$\alpha_{\gamma} = c_{\gamma}\,(\alpha-\alpha^{*}) \quad \text{(I.57)}$$

α^{*} est l'avancement de réaction global au moment où la croissance d'alumine gamma débute et c_{γ} est un coefficient ajustable. La cinétique de transformation de l'alumine amorphe en alumine gamma dépend la température et de l'épaisseur de la couche d'alumine amorphe, elle est donnée par :

$$\frac{dm_{am\rightarrow\gamma}^{tr}}{dt} = 4\pi\,\rho_{am}\,r_{am}^{2}\,v_{am\rightarrow\gamma} \quad \text{(I.58)}$$

Où la vitesse de propagation du front de transformation $v_{am\rightarrow\gamma}$ s'écrit :

$$v_{am\rightarrow\gamma} = F_{am\rightarrow\gamma}\,T\left[1-exp\left(\frac{-K_{\mathrm{am}\rightarrow\gamma}\,h_{am}}{RT}\right)\right]exp\left(\frac{-E_{\mathrm{am}\rightarrow\gamma}}{RT}\right) \quad \text{(I.59)}$$

Où $F_{am\rightarrow\gamma}$, $K_{\mathrm{am}\rightarrow\gamma}$ et $E_{\mathrm{am}\rightarrow\gamma}$ sont des paramètres issus de travaux concernant l'oxydation de particules d'aluminium [150]. La **Figure I.18** schématise l'effet de l'ensemble des mécanismes précédemment cités sur l'évolution du système à différents niveaux d'avancement.

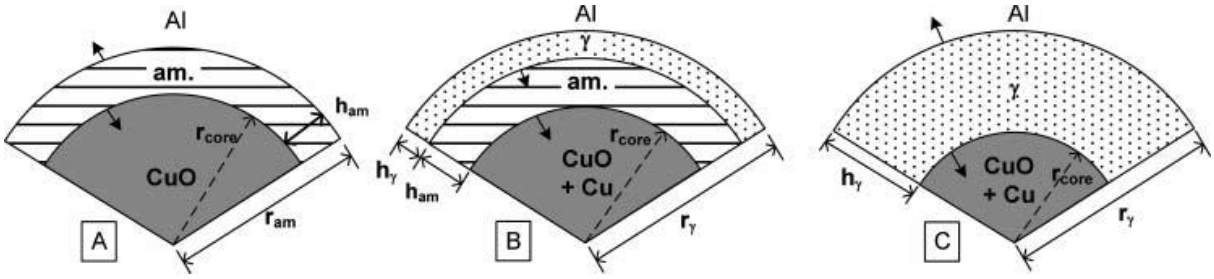


Figure I.18 *- Configuration du cœur de CuO et de la coquille d'Al_2O_3 à différentes étapes d'avancement de la réaction* [146]

La prise en compte des mécanismes de transformation et de croissance de polymorphes de l'alumine est une avancée majeure dans la compréhension de la réaction de ces matériaux. Leur implémentation a permis de simuler qualitativement les courbes obtenues par analyse thermique [146] mettant en évidence la complexité du processus réactionnel pour des matériaux soumis à de faibles rampes de températures.

I.3.4. Résumé

Les modèles dédiés à la combustion des thermites ont apporté une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux mis en jeu. Les méthodes se basant uniquement sur des données

thermodynamiques à l'équilibre ne permettent pas de décrire l'ensemble du processus réactionnel et elles ne tiennent pas compte de la structure du matériau considéré. Les modèles cinétiques développés pour les nanopoudres ont mis en évidence le rôle déterminant de la structuration et des mécanismes associés pour décrire le comportement de matériaux composites tels que les thermites. A ce jour les études théoriques menées sur la combustion des nanolaminés n'ont permis qu'une description qualitative des performances énergétiques. Ce qui motive, dans le cadre de notre étude, développement de modèles plus complexes prenant en compte non seulement la chimie, mais également la morphologie et la structure des matériaux.

La prédiction des performances des matériaux énergétiques est un enjeu majeur pour leur intégration dans des dispositifs conçus afin de répondre à un cahier des charges précis. En outre, il existe un obstacle tout aussi important pour le déploiement de ces technologies à grande échelle, à savoir la capacité de prédire l'évolution du comportement de ces matériaux au fil du temps. Dans le cas de technologies aussi récentes que les nanothermites, l'étude du processus de vieillissement sur le long terme nécessite la mise en place d'outils théoriques.

I.4. Étude théorique du vieillissement

Dans le contexte de l'étude des matériaux énergétiques, le processus de vieillissement est abordé en termes d'évolution des performances énergétiques dans le temps.

Malgré les quinze années de recul technologique sur l'élaboration de matériaux énergétiques nanothermites, il n'existe pas d'étude à proprement parler menée sur le vieillissement naturel, pour le long terme. Nous pouvons citer cependant deux études notables du domaine élargi, réalisées par une même équipe, Nazarenko, Amelkovich et al. [151,152], qui ont caractérisés des nanoparticules d'aluminium et de cuivre entreposées à température ambiante durant plusieurs années (10 ans pour les nanoparticules de cuivre et jusqu'à 27 ans pour les nanoparticules d'aluminium). Dans les deux cas, les nanoparticules ont été caractérisées à la fois sur le plan des structures, par XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy) and FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy), ainsi que sur le plan des propriétés thermiques, DSC (Differential Scanning Calorimetry), TG (Thermal Gravimetry), afin d'observer les dérives en termes de composition et propriétés thermiques des matériaux. Les résultats de ces études ont l'intérêt de montrer très clairement l'influence non négligeable de la méthode de fabrication de ces matériaux sur leur stabilité à long terme. Dans le cas des particules d'aluminium synthétisées par EEW (Electrical Explosion of Wires), la production sous argon se révèle être une méthode plus intéressante pour ralentir le vieillissement en comparaison de la synthèse sous azote. La conclusion générale dans le cas des nanoparticules d'aluminium est que, malgré une baisse de leur réactivité après vieillissement, celles-ci demeurent extrêmement réactives même après 27 ans de stockage.

Nous avons choisi d'explorer les autres domaines des matériaux énergétiques qui ont également été portés par un même contexte de développement technologique accompagné d'une réflexion sur le vieillissement pour en évaluer les méthodes d'étude.

I.4.1. Vieillissement accéléré des matériaux énergétiques

L'idée de compléter ou de se substituer à des études du vieillissement naturel, complexes et intrinsèquement trop longues à mettre en œuvre, passe par des études du vieillissement dit « accéléré ».

L'intérêt ici est de développer des méthodes permettant d'obtenir dans un laps de temps relativement court des résultats équivalents à ceux obtenus dans les conditions d'une durée de vie du matériau ou dispositif. Il existe plusieurs cas de figure lié aux domaines d'applications ainsi qu'au mode d'utilisation des matériaux. L'exemple du stockage dans des conditions homogènes et statiques, qui nous intéresse à prime abord, est souvent accéléré par des expositions contrôlées à de plus hautes températures. Mais de nombreuses études sont plutôt tournées vers le vieillissement de structures dont l'utilisation est régulière, on parle alors de fatigue du matériau. Ici, le vieillissement accéléré va consister à mesurer les dégradations subies par des cycles répétés de contraintes, voire d'aller jusqu'à l'évaluation d'un nombre de cycles menant à la rupture du matériau. Les contraintes peuvent être d'origine multiple, éprouvette soumise à des contraintes mécaniques, des cycles thermiques, des doses d'irradiations …

Toutes ces méthodes dites de vieillissement accéléré consistent à exposer le matériau considéré à des conditions agressives telles que des températures élevées, une humidité importante, des cycles intensifs de contraintes, et ce, durant un temps nettement plus court que dans le cas d'un vieillissement naturel. Ainsi, la difficulté majeure rencontrée lors de la mise en place de ces méthodes réside dans le fait de savoir si les conditions artificielles appliquées au matériau impliquent les mêmes changements, issus des mêmes mécanismes, que ceux observés lors d'un stockage ou d'une utilisation dans des conditions usuelles.

Dans le cas de l'emploi de la température comme accélérateur du vieillissement, et afin de prédire l'évolution temporelle du matériaux à n'importe quelle température de stockage, on associe les paliers de température caractéristiques révélés par les moyens de caractérisation, qui traduisent la présence d'un processus thermiquement activé (diffusion, transformation de phase …), à des comportements type loi d'Arrhenius : l'évolution du processus physico-chimique mis en jeu peut être représenté par une fonction en $\exp(-E_a/R.T)$, où E_a est l'énergie d'activation de la réaction considérée, R la constante des gaz parfaits et T la température en K. On compte un certain nombre d'études sur le vieillissement de propergols [153–157]. A titre d'exemple, Cerri *et al.* [158] ont appliqué cette façon de procéder afin de simuler le vieillissement naturel de propergols contenants des poudres d'aluminium exposés à l'air libre avec une humidité relative inférieure à 10% durant 15 ans à 25°C. Une comparaison entre nanopoudres et micropoudres d'Al est menée. A noter que les propergols contenant des nanopoudres d'aluminium vieillissent plus rapidement. Dans cette étude, les auteurs ont mis en place un protocole de vieillissement accéléré, en conservant des échantillons à différentes températures et à différentes durées d'exposition : 220 jours à 60°C, 90 jours à 70°C, 40 jours à 80°C et 15 jours à 90°C. Les propriétés de structure, thermiques mais également mécaniques ont été étudiées. S'agissant des propriétés mécaniques, étudiées par DMA (Dynamic Mechanical Analysis), la paramétrisation de lois d'Arrhenius a permis de mettre en évidence et quantifier des modifications de structures (transition vitreuse par exemple). L'avantage apporté par ce type de protocole par « fit » via une loi d'Arrhenius est celui de la simplicité de mise en œuvre dans un intervalle de temps relativement court. Néanmoins, l'hypothèse de l'utilisation d'une loi d'Arrhenius n'est réellement valide que dans le cas où les mécanismes sont bien séparés ce qui pose la problématique de la mise en place expérimentale du vieillissement accéléré, du choix des températures, des durées d'exposition … **On peut en conclure qu'une compréhension avancée des mécanismes réactionnels à basse température est un point clef de l'étude du vieillissement d'un matériau, car la prédiction du vieillissement thermique des matériaux énergétiques repose généralement sur la description du processus physico-chimique par une équation dépendant de la température et du temps.** L'avantage de ces méthodes résident dans leur simplicité de mise en œuvre, cependant les approximations sur lesquelles elles reposent rendent leur validité discutable dans le cas de réactions combinant plusieurs mécanismes activés simultanément.

L'équipe de Roduit *et al.* a travaillé sur la stabilité de propergols [159,160]. Ces travaux se démarquent nettement des autres études traitant du même sujet. Contrairement à la quasi-totalité des autres études l'équipe de Roduit se base sur une méthode plus complexe dite « isoconversionelle », qui consiste à calculer l'évolution de la valeur de l'énergie d'activation apparente E_α en fonction du degré de conversion α compris entre 0 et 1, sans faire d'hypothèse sur le facteur de fréquence A_α ni sur la fonction mathématique f(α) supposée décrire le mécanisme réactionnel :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_\alpha \, exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \tag{I.60}$$

Les paramètres A_α, f(α) et E_α sont généralement obtenus par des méthodes d'analyse thermique différentielles (Calorimétrie différentielle à balayage ou thermogravimétrie), durant lesquelles une série de mesures sont effectuées à différentes rampes de températures. Dans le cas d'études menées sous conditions non-isothermes avec une vitesse de chauffe constante, $\beta = \frac{dT}{dt}$

L'**équation (60)** peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \tag{I.61}$$

En implémentant cette équation pour différents régimes de températures Roduit *et al.* ont prédit l'évolution du degré d'avancement de la réaction sur plusieurs années, la **Figure I.17** regroupe les prédictions établies pour plusieurs propergols.

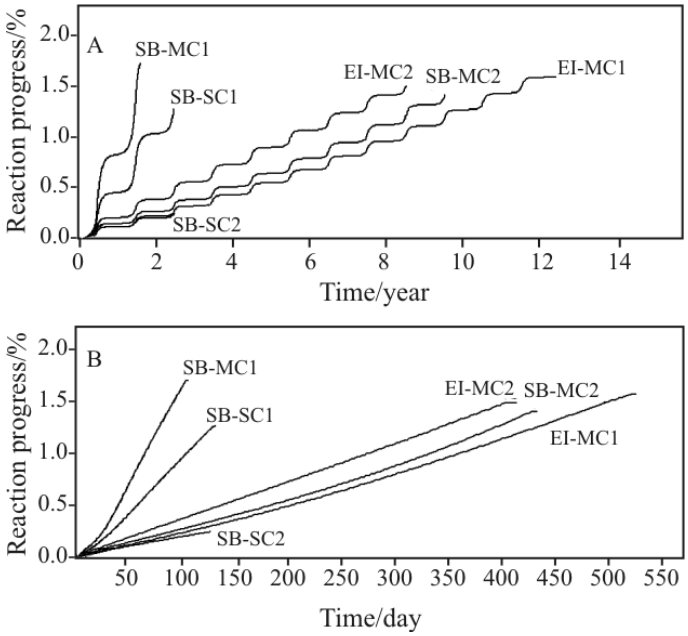


Figure I.17 *- Prédiction de l'avancement de réaction pour différents propergols considérant deux profils de températures : a – profil jour/nuit, b – profil isotherme* [160].

L'avantage de cette approche est sa simplicité de mise en œuvre, elle ne nécessite que quelques mesures (au moins trois), et ne nécessite aucune hypothèse ou connaissance préalable des

mécanismes réactionnels. De plus, le principe des méthodes isoconversionnelles postule qu'à conversion donnée, la vitesse d'avancement n'est fonction que de la température [161–163].

I.4.2. Vieillissement des nanostructures multicouches

Si les matériaux énergétiques déposés en multicouches, tels que les nanothermite Al/CuO, n'ont pas donné lieu à des travaux sur le vieillissement, en revanche le vieillissement de nanolaminés a été largement abordé pour d'autres applications. Greer [164,165] a jeté certaines bases de l'étude du vieillissement des matériaux multicouches en classant les modifications possibles lors de l'évolution de la microstructure de ces multicouches constituées d'alliages bimétalliques (Ni/Zr, Ni/Hf): l'interdiffusion des espèces (notamment par traçage isotopique), les effets de contraintes mécaniques sur l'interdiffusion, les réactions aux interfaces (nucléation, nouvelles phases), transformation d'une seule espèce présente dans le matériau et décomposition spinodale des couches.

La majeure partie des études traitant du vieillissement accéléré des matériaux multicouches concerne des couples métalliques et s'intéresse majoritairement à l'optimisation de leurs propriétés mécaniques pour des applications en microélectronique (matériaux piezo, MEMs). Il est intéressant de noter que des études de fatigue liés à des cycles de contraintes mécaniques sur des feuillets métalliques constitués d'un seul métal (Cu [166–168]) ont permis l'étude du rôle des défauts type joints de grains, nucléation de crack, migration de dislocations, sur le vieillissement, donnant lieu à la paramétrisation de lois de type Coffin-Manson pour l'évaluation prédictive du nombre de cycle à rupture [168]. De manière similaire, mais maintenant sur des matériaux multicouches, des interfaces modèles Mo/Pt, Cu/Nb, Cu/Ag, Ag/Ni, Cu/Cr …, ont été étudiées d'un point de vue structural (par microscopie électronique et diffraction), toujours dans un contexte de propriétés mécaniques ou de stabilité thermique [169–176]. Au-delà des propriétés mécaniques, des expériences de vieillissement accéléré par la température ont été menées sur des structures d'intérêt pour la microélectronique :

- Propriétés magnétiques, Fe/Al, sans changement notable après recuit à 400 K pendant 200h [177]. Ce travail met en évidence l'importance de la méthode de fabrication des matériaux sur leur stabilité : alors que les multicouches qu'ils ont déposées par pulvérisation cathodique n'ont pas montré de changements significatifs après vieillissement thermique, ceux déposés par évaporation sous vide ont au contraire montré des signes d'oxydation et d'interdiffusion des espèces. Les auteurs de l'étude attribuent cette différence entre les deux matériaux au fait que le processus « pulvérisation entraine la formation de couches d'alumines empêchant l'oxydation des couches de fer et bloquant l'interdiffusion des espèces.

- Stabilité électrique [178–181] au travers de mesures de résistivité pour des couches Al/Ge, Al/Si et Au/Ge portées à des températures inférieures aux valeurs d'eutectiques. Les recuits sont effectués sous vides ou bien sous air. Ces travaux comprennent la détermination d'énergies d'activation pour la diffusion des espèces via une paramétrisation de type Arrhénius [178,179]. Dans ce cadre, on peut citer le travail sur le couple Al/Cu qui possède également un intérêt pour les matériaux énergétiques, particulièrement dans le cadre de notre étude sur Al/CuO. La résistivité de multicouches Al/Cu vieillis à des températures de 303 et 423 K, en considérant des durées de stockage d'une semaine ou un mois, a été étudiée, complétée de mesures XRD et SEM [181]. Ce travail révèle l'activation des processus d'oxydation ainsi que des transformations de phase : formation de CuO à basse température, puis des phases Cu2O, Cu_3Al_2 après recuit. Un stockage d'un mois permet de reconstituer une phase CuO qui avait disparue après recuit à 423 K. Quelques études ont été menées sur les propriété optiques de ces matériaux,

et leur altération sous vieillissement accéléré par la température, notamment dans le cadre de l'exploitation de l'énergie solaire (perovskite/ZnO [182], Al/Al_2O_3 [179], CrO_xN_y/Cu [183], La_xSr_y/Al_2O_3 [184]), citons [185], avec le vieillissement de couches Al/Al_2O_3, avec l'extrapolation d'une mesure de vieillissement accéléré (75 h à 600 K) à une durée de vie de 25 ans environ au travers d'une loi empirique faisant office de norme.

Pour finir, citons également des exemples d'étude de vieillissement de couches minces sur substrat, pour diverses applications, magnétisme [184], propriétés de transport électrique [186], couches de passivation [187], durcissement mécanique [188], catalyse [189]. Dans ce type de structure, l'accent est souvent mis sur le rôle des interfaces et des mécanismes propres associés (diffusion, création d'intermétalliques [190–196]).

I.4.3. Résumé

En raison de leur développement récent, aucune étude de vieillissement de nanothermites n'a été menée à ce jour. Cependant les rares travaux publiés concernant le vieillissement naturel de nanoparticules métalliques mettent en évidence l'importance du procédé e fabrication sur la stabilité à long terme. Dans tous les cas, les résultats de ces études démontrent que les particules conservent une réactivité élevée après plusieurs décennies de stockage. Les méthodes de vieillissement accéléré appliquées aux propergols, essentiellement des agressions thermiques, consistent à décrire l'évolution du processus physico-chimique mis en jeu par une loi empirique. L'avantage de ces méthodes résident dans leur simplicité de mise en œuvre, cependant les approximations sur lesquelles elles reposent rendent leur validité discutable dans le cas de réactions combinant plusieurs mécanismes activés simultanément. Bien que le vieillissement des nanolaminés réactifs n'ait pas été étudié à ce jour, les matériaux structurés en multicouches employé dans le domaine de la microélectronique, essentiellement es couples bimétalliques, ont fait l'objet de nombreux travaux. Les protocoles mis en place ont principalement consisté à observer l'évolution des propriétés magnétiques, électriques, optiques et mécaniques de ces matériaux.

I.5. Problématique et objectifs de la thèse

Nous avons vu au cours de ce chapitre, qu'en raison de leurs atouts, notamment leur stabilité et de leurs performances énergétiques, les nanothermites apparaissent aujourd'hui comme une solution adaptée au remplacement ou en complément de certains matériaux énergétiques organiques. Mais, leur déploiement à grande échelle nécessitera de mieux appréhender et maîtriser leur comportement ; cela passe par une meilleure compréhension :

- Des mécanismes réactionnels mis en jeu aussi bien dans la phase d'initiation que dans la phase de combustion en fonction du type et intensité de la stimulation. Cependant la grande variabilité des réactifs et donc des phases en présence lors des réactions, ainsi que la très grande vitesse de réaction conjuguée aux conditions extrêmes de température et de taille rencontrées lors de la combustion rend difficile la réalisation de mesures expérimentales.

- Des processus de vieillissement qui contrôlent leur stabilité sur le long terme en fonction de l'environnement, que ce soit en termes d'évolution structurelle, chimique impactant leurs caractéristiques d'initiation et leurs performances énergétiques.

Le recul en temps pour traiter du vieillissement des matériaux énergétiques est aujourd'hui très court puisque les premiers travaux datent du début des années 1990 [9,197,198].

C'est sur ce constat que s'est construite, il y a trois ans, la problématique de ma thèse de doctorat que je peux résumer ainsi : ***« Quels sont les mécanismes responsables de l'initiation, la combustion (lente et rapide) des nanothermites ? Est-il possible d'en développer des modèles prédictifs utiles à l'ingénieur pour aider à diffuser ces matériaux dans les applications ? »***

Pour y répondre, l'acquisition de connaissances par le biais de la simulation numérique en support à l'expérimentation nous a paru être le moyen le plus accessible compte tenu de la complexité de la tâche. Ainsi, mon travail de thèse de doctorat que j'ai effectué dans l'équipe NEO du LAAS, en collaboration avec le CEA-DAM (centre de Bruyère le Chatel) a proposer de développer des connaissances par le biais de la simulation numérique sur les mécanismes mis en jeu lors de l'initiation, la combustion et le vieillissement des nanothermites. Compte tenu de l'ampleur de la tâche, nous avons choisi de nous focaliser sur les nanothermites denses de type nanolaminé Al/CuO qui est structurellement et chimiquement un système simple et aussi très expérimenté au LAAS et ailleurs.

Concrètement, ma thèse a visé trois objectifs principaux :

1. L'établissement des mécanismes de vieillissement thermique de ces matériaux et le développement d'un modèle capable de simuler le comportement des nanostructures multicouches Al/CuO soumis à différents régimes de température impliquant des réactions à cinétique lente. Cet outil de modélisation a pour objectif, outre la compréhension des mécanismes de combustion lente, de pouvoir simuler des agressions thermiques et prédire l'évolution de la structure des multicouches et de leur caractéristique d'initiation (seuil d'allumage) et réservoir énergétique. Compte tenu des conditions de stockage des nanolaminés Al/CuO intégrés à des dispositifs fermés, nous choisissons de négliger l'effet de l'humidité sur le processus de vieillissement. Nous focaliserons nos efforts sur le vieillissement thermique, systématiquement employé dans les travaux portant sur les matériaux énergétiques.

2. Le développement d'un modèle d'initiation supposant un allumage par point chaud tel que majoritairement utilisé dans les dispositifs pyrotechniques comme nous l'avons vu dans la section applications. Cet outil a pour principal but de permettre l'étude de l'évolution des performances d'initiation avec le vieillissement des nanolaminés Al/CuO.

3. Enfin, l'élaboration d'une plateforme logicielle regroupant ces outils théoriques développés afin que les ingénieurs puissent concevoir les nouveaux matériaux multicouches en fonction des cahiers des charges et prédire les effets du vieillissement.

Conclusion

Dans ce chapitre introductif, nous avons présenté les thermites, leurs propriétés de combustion ainsi que les paramètres qui les influencent, à savoir :

- Le choix du couple métal/oxyde selon les performances énergétiques recherchées (temps d'initiation, chaleur de réaction, génération de gaz).
- La structuration et le procédé de fabrication en fonction de l'application visée. La pulvérisation cathodique employée pour le dépôt des nanostructures multicouches Al/CuO est une méthode

compatible avec les technologies de la microélectronique et offre un contrôle fin de l'épaisseur des couches déposées.
- La taille des constituants. Les vitesses de propagation augmentent et les temps d'initiation diminuent avec la diminution de l'épaisseur des couches.
- La stœchiométrie.
- La présence des couches barrières dans les nanostructures multicouches Al/CuO ainsi que leur rôle majeur dans le processus d'initiation.

Par la suite nous avons présenté l'état de l'art des modèles de combustion des matériaux énergétiques usuels, basés sur l'équilibre thermodynamique et permettent d'obtenir des informations générales sur l'état final du système. Ils sont cependant limités dans la description du déroulement de la combustion. Les modèles de combustion des nanostructures multicouches permettent de décrire convenablement la propagation des couples bimétalliques mais ne sont pas suffisamment poussés pour prédire les performances des thermites multicouches.

Les modèles et méthodes de vieillissement typiquement utilisées pour l'étude des matériaux énergétiques consistent le plus souvent à agresser un échantillon du matériau à vieillir puis à approximer la description du processus physico-chimique par une loi d'Arrhenius. La prédiction de l'évolution de systèmes complexes tels que les nanothermites nécessite des modèles plus poussés prenant en compte les principaux mécanismes réactionnels mis en jeu.

Enfin nous avons exposé la problématique et les objectifs de cette thèse choisis afin d'y répondre. Le développement d'un modèle de vieillissement basé sur une étude détaillée des mécanismes observés à basse température sera abordé dans le **chapitre II**. Un modèle de combustion permettant de simuler les performances énergétiques des nanostructures multicouches Al/CuO sera développé dans le **chapitre III**.

Finalement, le développement d'une plateforme logicielle regroupant ces outils théoriques développés afin concevoir aisément des matériaux adaptés aux applications désirées sera détaillé dans le **chapitre IV**.

Chapitre II : Elaboration d'un modèle de vieillissement de nanolaminés Al/CuO

Dans le chapitre précédent nous avons vu que les nanothermites présentent de nombreux avantages comparés aux matériaux organiques usuels. Leur grande densité d'énergie volumique, l'adaptabilité de leurs performances, ainsi que leur compatibilité avec les techniques de la microélectronique en font un choix particulièrement judicieux pour l'intégration aux microsystèmes. Le principal obstacle au déploiement de cette technologie à grande échelle est l'absence d'études concernant le vieillissement. L'intégration de nanothermites à des applications dont la durée de vie opérationnelle peut atteindre plusieurs décennies implique une connaissance poussée de leur stabilité sur le long terme. Le manque de recul en temps sur ce nouveau type de matériaux énergétiques motive aujourd'hui l'élaboration de modèles de vieillissement prédictifs.

Dans le cas des matériaux énergétiques, le vieillissement se traduit en termes d'évolution des performances énergétiques, lesquelles dépendent de la chimie des réactions mises en jeu, des dimensions et de la structuration du matériau considéré. Le défi posé par l'étude théorique du vieillissement de ces matériaux réside dans la compréhension des mécanismes de vieillissement chimiques et structurels, leur mise en œuvre au sein d'un outil de modélisation prédictive, ainsi que dans la manière dont ces derniers affectent les performances de combustion : temps d'initiation, quantité d'énergie, température, vitesse de flamme ...

Dans ce chapitre, nous abordons quatre grandes parties.

Dans une première partie, nous décrirons et analyserons les méthodes mathématiques développées pour l'analyse des réactions à l'état solide s'opérant dans un matériau aux basses températures (< 1000 °C).

La seconde partie présente la détermination des mécanismes physico-chimiques mis en œuvre lors du chauffage contrôlé d'un nanolaminé Al/CuO. Cette étude s'appuiera notamment sur des techniques expérimentales d'analyse thermique, physico-chimique et structurelle de pointe pour détecter très finement les effets de la température à l'échelle nanométrique. Après une description de la méthode et des résultats, nous élaborerons l'inventaire des mécanismes aux cinétiques lentes qui gèrent la combustion lente de ces matériaux, que l'on appelle aussi le vieillissement thermique.

A la lumière de ces mécanismes, dans une troisième partie, nous exploiterons les données déterminées par la voie théorique (Partie 1) afin d'en extraire les paramètres thermo-cinétiques. Dans ce processus, nous verrons l'importance et l'impact des procédés d'élaboration des couches sur ces paramètres. L'extraction de ces paramètres cinétiques relatifs à un processus thermiquement activé est un enjeu crucial de notre étude et une science à part entière que nous avons souhaité approfondir après l'analyse systématique des résultats expérimentaux.

Enfin, dans la quatrième et dernière partie, après avoir effectué une validation préliminaire du logiciel en le comparant à une série d'expériences, nous proposerons une exploitation du modèle de vieillissement thermique visant à anticiper le comportement des couches sur des durées longues de stockage (30 ans).

II.1. Systèmes étudiés et état de l'art des méthodes d'analyse des réactions solides

Notre étude se focalisera sur les nanolaminés Al/CuO tels que fabriqués au LAAS-CNRS et utilisant le bâti de pulvérisation cathodique de l'équipementier TFE [199–201].

Un nano-laminés Al/CuO schématisé sur la **Figure II.1** est caractérisé par :

- L'épaisseur de la monocouche de CuO
- L'épaisseur de la monocouche d'Al
- L'épaisseur des couches barrières, c'est-à-dire des interfaces Al/CuO
- Le nombre de bicouches Al/CuO

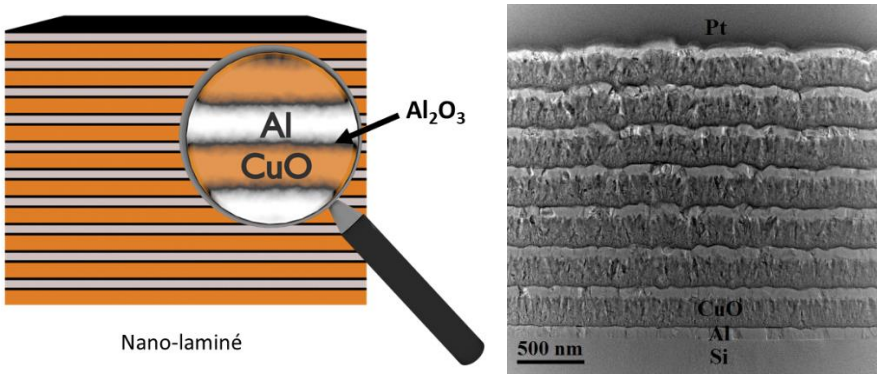


***Figure II.1**. Schéma et photo de microscopie électronique d'un nanolaminé Al/CuO 2:1 de dix bicouches de 400 nm d'épaisseur qui constitue l'objet de l'étude.*

II.1.1. Etat de l'art des approches théoriques dédiées à l'analyse des réactions dans les matériaux

L'activation thermique est sans doute le moyen le plus direct de stimuler un système inerte. Le fait de soumettre un corps solide à un stimulus thermique (chauffage ou refroidissement) entraine une modification de sa structure ainsi que de ses propriétés physico-chimiques. Les techniques d'analyse thermique ont pour but de mesurer l'évolution de ces propriétés en fonction de la température. Leur utilisation remonte au début du XXe siècle. Depuis lors, leur importance en tant qu'outils d'analyse n'a cessé de s'accentuer et ce dans de nombreux domaines tels que la chimie, la physique, la géologie, la métallurgie, la médecine, ou encore l'étude de la combustion des matériaux.

Les progrès réalisés dans ce domaine ont mené à la création d'une multitude d'outils se focalisant sur la mesure d'un vaste panel de grandeurs physiques tels que la température (Analyse thermodifférentielle, ATD), l'enthalpie (Calorimétrie différentielle à balayage, DSC), la masse (Analyse thermogravimétrique, ATG), les caractéristiques mécaniques (Analyses mécanique dynamique et thermomécanique), les caractéristiques électriques (thermoélectrométrie), les propriétés optiques (thermoptométrie), ou encore les caractéristiques magnétiques (thermomagnétométrie), etc…

L'application de ces techniques est particulièrement adaptée au domaine des matériaux énergétiques considérant que les mécanismes mis en jeu lors de leur réaction sont thermiquement activés.

Parallèlement au développement d'outils dédiés à l'analyse thermique, les progrès réalisés dans la compréhension des phénomènes observés grâce à ceux-ci ont mené à l'élaboration de plus d'une centaine de méthodes dédiées à l'exploitation des résultats expérimentaux. Ces méthodes permettent de décrire quantitativement la cinétique de la réaction considérée en identifiant les mécanismes réactionnels les plus probables puis en déterminant les paramètres qui leurs sont associés (énergies d'activation, préfacteurs exponentiels…).

Les premiers travaux centrés sur la cinétique des réactions à l'état solide ont été réalisés sous conditions isothermes [202–204]. Par la suite, des études menées sous conditions non-isothermes ont été conduites afin de suivre l'évolution de la vitesse de réaction dans les solides. A partir des années 1930 ces études ont permis de déterminer quantitativement les paramètres cinétiques associés.

L'ensemble des méthodes développées pour l'analyse des réactions à l'état solide sont basées sur l'équation cinétique suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \qquad \text{(II.1)}$$

Où α représente l'avancement global de la réaction compris entre 0 et 1. La fonction f(a) décrit le comportement associé au mécanisme réactionnel considéré. Le **Tableau II.1** donne un aperçu d'un ensemble de fonctions qui ont été proposées dans la littérature pour la traduction de mécanismes divers, tels des mécanismes de diffusion, ou de réaction chimique.

$k(T)$ exprime la dépendance de la cinétique de la réaction en fonction de la température, on l'exprime presque toujours sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad \text{(II.2)}$$

Avec A un facteur pré-exponentiel, E l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits.

Dans le cas d'études menées sous conditions non-isothermes avec une vitesse de chauffe constante,

$$\beta = \frac{dT}{dt}$$

L'équation (II.1) peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \qquad \text{(II.3)}$$

Tableau II.1 *- Expressions des fonctions décrivant les mécanismes réactionnels les plus courants*

Modèle	Forme différentielle $\boldsymbol{f(\alpha)}$	Forme intégrale $\boldsymbol{g(\alpha)}$
Modèles de nucléation :		
Loi de puissance P_1	1	α
Loi de puissance $P_{3/2}$	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{2/3}$
Loi de puissance P_2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Loi de puissance P_3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Loi de puissance P_4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Equations cinétiques sigmoïde :		
Avarami-Erofe'ev $A_{3/2}$	$(3/2)(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Avarami-Erofe'ev A_2	$2(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avarami-Erofe'ev A_3	$3(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avarami-Erofe'ev A_4	$4(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Prout-Tomkins A_u	$\alpha(1-\alpha)$	$ln[\alpha/(1-\alpha)]$
Modèles de contraction géométrique :		
Contraction de surface R_2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Contraction de volume R_3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Modèles de diffusion :		
Diffusion 1D D_1	$1/2\alpha$	α^2
Diffusion 2D D_2	$[-ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\,ln(1-\alpha)+\alpha$
Diffusion-Jander 3D D_3	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein D_4	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Zhuravlev, Lesokin, Tempelman D_5	$(3/2)(1-\alpha)^{4/3}/[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$
Anti-Jander D_6	$(3/2)(1+\alpha)^{2/3}/[(1+\alpha)^{1/3}-1]$	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$
Modèles d'ordres de réaction :		
Ordre 1/3 $F_{1/3}$	$(3/2)(1-\alpha)^{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{2/3}$
Ordre 3/4 $F_{3/4}$	$4(1-\alpha)^{4/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/4}$
Ordre 3/2 $F_{3/2}$	$2(1-\alpha)^{4/2}$	$(1-\alpha)^{-1/2}-1$
Premier ordre F_1	$1-\alpha$	$-ln(1-\alpha)$
Deuxième ordre F_2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
Troisième ordre F_3	$(1-\alpha)^3$	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$

Actuellement la plupart des méthodes d'analyse thermique cinétiques sont basées sur l'étude de réactions à l'état solide non-isothermes. Les raisons pour lesquelles on préfère généralement travailler avec une température variable sont : la difficulté d'atteindre des conditions réellement isothermes, particulièrement pendant le premier stade d'une réaction, et le temps expérimental nettement plus long avec l'utilisation d'une température constante. Néanmoins, en théorie, les courbes expérimentales obtenues sous conditions isothermes et non-isothermes doivent fournir des informations équivalentes.

Presque la totalité des méthodes existantes se basent sur les Eq. (II.2) et Eq. (II.3). Pourtant, il est fréquent d'observer que les résultats obtenus d'une équipe de recherche à une autre sont assez différents, y compris pour des réactions simples. La déshydratation de l'oxalate de calcium monohydrate ($C_2H_2CaO_5$) est un exemple représentatif d'une réaction simple. Les valeurs de l'énergie d'activation que l'on trouve dans la littérature vont de 50 kJ/mol à plus de 200 kJ/mol [205]. Cette importante variation a été attribuée à l'influence des conditions expérimentales sur la mesure [206]. Une attention particulière doit donc être apportée à la méthode d'analyse employée pour étudier une réaction donnée, sa précision et sa fiabilité devront être soigneusement examinées.

Durant les dernières décennies, de nombreuses méthodes d'extraction des paramètres cinétiques à partir de données expérimentales (TGA, DSC, DTA, etc.) ont été développées, elles peuvent être classées en deux grandes catégories : les *« model fitting methods »* et les *« model free methods », pour* Méthode des paramètres invariant et variant, que nous allons détailler.

La quasi-totalité de ces méthodes se basent sur les Eq. (II.4) et Eq. (II.5) ou sur leurs formes intégrales :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = A \int_0^{t} exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right) dt \qquad \text{(II.4)}$$

Pour une vitesse de chauffe linéaire, $\beta = dT/dt$, l'équation précédente devient :

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^{T} exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} \int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \qquad \text{(II.5)}$$

Où $x = E/RT$, et $p(x)$ est l'intégrale en température. Pour une valeur donnée de x, $p(x)$ n'a pas de solution analytique mais a été approximée par des centaines d'expressions [207–212].

II.1.1.1. « Model fitting methods »

Elles sont beaucoup employées dans le cas des analyses thermiques pour lesquelles les variations de masse et de chaleur sont déterminées par DSC ou TGA en fonction de la température ou du temps. Une « model fitting method » introduit différents modèles de réaction $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$ dans l'équation cinétique de la réaction (Eq. (II.3) ou Eq. (II.5)), les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel sont calculées par un modèle de régression [163]. Différents groupes de triplets cinétiques (E, A, $f(\alpha)$) sont ensuite injectés dans une des équations précédemment mentionnées, les courbes ainsi

générées sont comparées aux courbes expérimentales et celles correspondant le mieux sont sélectionnées. Ces méthodes ont été très critiquées [161,213–219] car en général il est possible d'obtenir des courbes presque identiques avec des modèles réactionnels très différents.

Les « model fitting methods » impliquent aussi l'usage de différents modèles réactionnels afin d'ajuster une ou plusieurs courbes, puis de tenter d'extraire les paramètres *E* et *A* par régression. Lorsqu'une « model-fitting method » est appliquée à une expérience employant une seule vitesse de chauffage de nombreuses valeurs de paramètres peuvent être obtenues selon les modèles utilisés, cela peut être relié à « l'effet de compensation » [220–224] :

$$lnA = a + bE \tag{II.6}$$

Où a et b sont des constantes. Il a été théoriquement et expérimentalement postulé que $b = 1/RT_{max}$ et $a = \beta E/RT_{max}^2$, où l'indice max représente la vitesse maximale de réaction [221,225–227].

La méthode des paramètres invariants suggérée par Lesnikovich et Levchik [221,228,229] utilise l'effet de compensation. Les droites de régression linéaire représentées par l'Eq. (II.6) pour différentes vitesses de chauffe β_i tendent à se recouper à un point commun. Les paramètres cinétiques lnA_{inv} et E_{inv} sont obtenus grâce à l'équation suivante :

$$lnA_{inv} = a_i + b_i E_{inv} \tag{II.7}$$

Où i fait référence aux paramètres obtenus pour différentes vitesses de chauffe β_i.

Ces méthodes présentent un grand intérêt dans le cas de réactions simples dans lesquelles un mécanisme unique est responsable des exothermes observés. La forme des courbes obtenues permet de déduire le type de mécanisme mis en cause. Cependant dans le cas de réactions complexes, plusieurs mécanismes peuvent être activés simultanément, il est alors impossible de déduire les modèles réactionnels associé par régression. Pour cette raison, nous laisserons cette approche de côté dans la suite de cette étude.

II.1.1.2. « Model free methods »

Elles se basent sur le « principe isoconversionel » postulant que la cinétique de la réaction considérée à un avancement donné est uniquement fonction de la température [162]. Ce principe est la pierre angulaire des analyses isoconversionelles [162,163,230]. En prenant la dérivée du logarithme de l'équation cinétique pour un α donné, on obtient :

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha \tag{II.8}$$

Pour un α donné, $f(\alpha)$ reste constante le second terme à droite est nul, d'où :

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha = -\frac{E_\alpha}{R} \tag{II.9}$$

Afin d'obtenir l'énergie d'activation E_α il est nécessaire de réaliser trois à cinq expériences avec différentes vitesses de chauffe. Le point particulièrement notable de cette procédure est qu'elle ne nécessite aucun postulat sur le modèle réactionnel, c'est pourquoi ces méthodes sont souvent appelées « model-free ». Elles peuvent être classées en trois sous-catégories : les méthodes isoconversionelles différentielles, isoconversionelles intégrales et les méthodes modulées de thermogravimétrie [231].

- **Méthodes isoconversionelles différentielles :**

Ces méthodes se basent sur l'Eq. (II.3). Une des méthodes isoconversionelles différentielles les plus connues est la méthode de Friedman [232], qui est obtenue en prenant le logarithme des deux membres de l'équation cinétique générale pour différentes vitesses de chauffe β_i.

$$ln\left(\beta_i \frac{d\alpha}{dT}\right) = -\frac{E}{RT_i} + lnA + lnf(\alpha) \qquad \text{(II.10)}$$

Où i est utilisé afin de différentier plusieurs programmes de température et T_i est la température à laquelle un degré d'avancement α donné est atteint pour le programme de chauffage correspondant. En se basant sur le principe isoconversionel, le terme $lnA + lnf(\alpha)$ reste inchangé pour un α donné, alors le tracé de $ln\left(\beta_i \frac{d\alpha}{dT}\right)$ en fonction de $1/RT_i$ donne la valeur de E_α. Néanmoins la méthode de Friedman et les autres méthodes isoconvertionelles différentielles sont assez sensibles au bruit expérimental, ce qui peut limiter leur précision [162].

- **Méthodes intégrales ordinaires :**

Les méthodes intégrales ordinaires sont basées sur la forme intégrale de l'équation cinétique générale Eq. (II.5). Durant les dernières décennies, de nombreuses méthodes intégrales ordinaires ont été développées, nous présentons ici les plus populaires d'entre elles.

La méthode Ozawa-Flynn-Wall [233,234] basée sur l'Eq. (II.5) qui utilise l'approximation de Doyle [207–209] pour $p(x)$ menant à :

$$ln(\beta_i) = -1.052\frac{E}{RT_i} + ln\frac{AE}{Rg(\alpha)} - 5.331 \qquad \text{(II.11)}$$

La valeur de E_α est ensuite évaluée à partir de la pente de la courbe de $ln(\beta_i)$ en fonction de $1/RT_i$.

Cette méthode génère deux sources d'erreurs, la première est qu'elle se base sur le postulat que E reste constante par rapport à α ce qui n'est pas toujours vrai pour des réactions complexes, la seconde est l'erreur apportée par l'approximation de Doyle [207–209].

La méthode proposée par Vyazovkin [235] est également basée sur la forme intégrale de l'équation cinétique générale :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A_\alpha}{\beta_i}\int_0^{t_\alpha} exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT_i}\right)dt = \frac{A_\alpha}{\beta_i}J[E_\alpha, T_i\,] \qquad \text{(II.12)}$$

Elle utilise un degré d'avancement donné ainsi qu'une série d'expériences conduites sous n programmes de chauffage différents :

$$\frac{A_\alpha}{\beta_1} J[E_\alpha, T_1\,] = \frac{A_\alpha}{\beta_2} J[E_\alpha, T_2\,] = \cdots = \frac{A_\alpha}{\beta_n} J[E_\alpha, T_n\,] \qquad \text{(II.13)}$$

La valeur de E_α peut ensuite être déterminée en minimisant la fonction suivante :

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j \neq i}^{n} \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} \qquad \text{(II.14)}$$

Les "model-fitting methods", les méthodes de paramètres invariants ainsi que quelques autres méthodes telles que la méthode de Kissinger [236] donnent un seul couple de paramètres *E* et *A* alors que la valeur de *E* obtenue grâce à une méthode isoconversionelle varie avec l'évolution du degré d'avancement de la réaction α. Vyazovkin a introduit le concept d'« énergie d'activation variable » dans un article intitulé « kinetic concepts of thermally simulated reactions in solids: a view from historical perspective » [237], il affirme que la dépendance de l'énergie d'activation E_α en fonction de α et T reflète la variation des contributions des différentes réactions à la cinétique de réaction globale. Les méthodes isoconversionelles sont donc un moyen efficace pour détecter le couplage de réactions multiples.

Du point de vue de Vyazovkin, l'énergie d'activation variable est un compromis raisonnable entre la complexité des réactions à l'état solide et les méthodes trop simplistes généralement employées pour décrire correctement leur cinétique. Malgré les controverses provoquées par l'apparition de ce concept [206,238,239], ces dernières années le terme « énergie d'activation variable » est devenu populaire et largement utilisé.

Li et Tang [240–242] ont aussi proposé une méthode isoconversionelle qui se base sur une transformation de l'équation cinétique générale :

$$\int_0^\alpha \left(\ln \frac{d\alpha}{dt}\right) d\alpha = \int_0^\alpha \left(\ln \beta \frac{d\alpha}{dT}\right) d\alpha = -\frac{E}{R} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{T} + G(\alpha) \qquad \text{(II.15)}$$

Où $G(\alpha) = \alpha \ln A + \int_0^\alpha [\ln f(\alpha)\, d\alpha]$

En appliquant le principe isoconversionel $G(\alpha)$ est considérée comme constante pour un α donné et pour différentes vitesses de chauffe. L'énergie d'activation *E* est ensuite déterminée par la pente du tracé de $\int_0^\alpha \left(\ln \frac{d\alpha}{dt}\right) d\alpha$ en fonction de $\int_0^\alpha (1/T) d\alpha$.

La méthode Kissinger-Akahira-Sunose utilise l'approximation de Coats-Redfern sur $p(x)$ menant à :

$$\ln \frac{\beta}{T_i^2} = ln \frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E}{RT_i} \qquad \text{(II.16)}$$

La valeur de E est évaluée en tracant le membre gauche de l'équation précédente en fonction de $1/RT_i$

- **Méthodes intégrales avancées :**

Dans la dérivation de l'Eq. (II.5) pour les méthodes ordinaires, *E* est supposé constante. Cette hypothèse est particulièrement problématique dans le cas où des réactions multiples et/ou des mécanismes réactionnels complexes sont mis en jeu. Afin de surmonter ce problème, des méthodes intégrales avancées ont été développées. Elles se basent sur une version modifiée de la forme intégrale de l'équation cinétique générale :

$$g(\alpha-\Delta\alpha,\alpha)=\int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha}\frac{1}{f(\alpha)}d\alpha=\frac{A}{\beta}\int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_\alpha}exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT \quad \text{(II.17)}$$

Où $\Delta\alpha$ est un petit segment de l'avancement de réaction, il est raisonnable, dans ce cas, de considérer E constante.

La méthode Vyazovkin avancée reprend la méthode de Vyazovkin [235], suppose E constante pour un petit segment $\Delta\alpha$ et utilise un petit pas d'intégration temporel pour l'Eq. (II.12) :

$$\int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=A_\alpha\int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha}exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT_i(t)}\right)dt=A_\alpha\,J[E_\alpha,T_i\,(t_\alpha)] \quad \text{(II.18)}$$

Li-Tang propose, dans une méthode avancée [46], de minimiser les erreurs en choisissant un pas d'intégration $\Delta\alpha$ suffisamment petit sur lequel on peut considérer l'énergie d'activation constante. Dans ce cas l'Eq. (II.15) devient :

$$\int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha}\left(\ln\frac{d\alpha}{dt}\right)d\alpha=-\frac{E}{R}\int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha}\frac{d\alpha}{T}+G(\alpha) \quad \text{(II.19)}$$

Avec :

$$G(\alpha)=\Delta\alpha\ln A+\int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha}[\ln f(\alpha)]\,d\alpha \quad \text{(II.20)}$$

L'énergie d'activation E_α s'obtient alors en déterminant la pente de $\int_0^\alpha\left(\ln\frac{d\alpha}{dt}\right)d\alpha$ en fonction de $\int_0^\alpha(1/T)d\alpha$.

- **Méthodes de thermogravimétrie modulées :**

Ces méthodes [243–250], rarement employées se basent sur le principe isoconversionel et utilisent des vitesses de chauffe variables. Un exemple représentatif est la méthode du saut de température [243] dans laquelle la température est modulée par une élévation rapide. Durant ce saut de température, on suppose que l'avancement de la réaction demeure inchangé. La valeur de E_α à un degré d'avancement donné est alors obtenue à partir d'un seul programme de chauffage.

En 1996 durant le 11e congrès international sur l'analyse thermique et la calorimétrie (ICTAC), une série de données expérimentales furent distribuées à différentes équipes de recherches volontaires [213–215,218,219] dans le but de les analyser en utilisant les méthodes de leur choix puis de comparer les résultats obtenus avec ceux des autres participants. Ce projet a permis de comparer la précision des principales méthodes d'analyse thermiques cinétiques.

Une conclusion du « ICTAC kinetic project » est que l'analyse de la cinétique des réactions non-homogènes devrait se faire à l'aide d'une méthode isoconversionelle permettant d'évaluer l'énergie d'activation sans avoir besoin de connaissances préalables concernant le modèle réactionnel. Ces méthodes présentent également l'avantage de détecter les réactions complexes (E varie avec α). Les études [251–254] examinant la précision des différents types de méthodes isoconversionelles arrivent aux conclusions suivantes :

- Les méthodes différentielles [232,255] sont très sensibles au bruit expérimental, ce qui se traduit par des déviations relativement importantes des énergies d'activation [162].

- Les méthodes intégrales ordinaires [233,234,236,241,242,256,257] ont une bonne tolérance au bruit, cependant les approximations de l'intégrale en température ainsi que le fait de considérer *E* comme une constante induisent des erreurs systématiques.

- Les méthodes intégrales avancées [235,258,258–261] utilisant un pas d'intégration suffisamment petit ont non seulement une bonne tolérance au bruit expérimental mais elles donnent aussi des résultats en accord avec ceux obtenus par l'utilisation de méthodes différentielles.

***

Les méthodes que nous venons de détailler dans cette section constituent une base théorique solide à notre étude du vieillissement thermique des nanolaminés Al/CuO. Nous retiendrons que bien que valables dans le cas de réactions simples, les « model fitting methods » ne sont pas adaptées à l'étude de réactions complexes. A ce jour les méthodes d'analyse thermique cinétique employées sur les matériaux énergétiques nan-laminés sont restreintes à la méthodes de Kissinger et ses dérivés [198,262,263] quoique l'on trouve également quelques exemples de l'application de méthodes isoconversionelles [26,264]. Nous appliquerons ces deux approches donc, Kissinger et isoconversionelles intégrales, à l'étude des réactions solides s'opérant dans les nanolaminés Al/CuO soumis à des chauffages lents jusqu'à 700 °C.

II.1.2. Analyse des réactions solides dans les nanolaminés Al/CuO

Après avoir fabriqué des nanolaminés en bicouche (Al/CuO et CuO/Al) ou en feuillet (10 bicouches Al/CuO) (cf. **Figure II.2**), nous les caractérisons par DSC entre 23 et 700 °C.



Figure II.2*. (a) Photo des nanolaminés Al/CuO 2:1 fabriqués (épaisseur Al :200 nm ; épaisseur CuO : 200 nm) après décollement du substrat pour analyse thermique. (b) photo de l'appareil DSC* NETZSCH404 F3 pegasus.

Le principe de la technique DSC, est de mesurer la différence de flux de chaleur entre l'échantillon à analyser et un échantillon de référence en fonction de la température. Elle repose sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transformation de phase, ou lors d'une réaction chimique, par exemple une oxydation, une certaine quantité de chaleur est absorbée ou dégagée par l'échantillon. Le sens de cet échange thermique dépend de la nature endothermique où exothermique du processus

observé. La variation de température imposée à l'échantillon et à la référence est linéaire en fonction du temps (≈ 10 °C/min).

Notre équipe dispose d'une DSC à flux de chaleur NETZSCH404 F3 pegasus munie d'un capteur DSC-C_p de type S et d'un four en platine permettant des mesures jusqu'à 1000 °C. Dans une DSC à flux de chaleur, l'échantillon et la référence sont reliés par disque thermoélectrique dont la conductivité thermique est très élevée, l'ensemble est placé dans un même four. La température de l'échantillon augmente/diminue lorsqu'il se produit une réaction exothermique/endothermique. La différence de température entre l'échantillon et la référence est enregistrée et reliée au flux de chaleur qui est mesuré/tracé en fonction du temps. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (Argon) afin d'éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four, notamment des espèces oxydantes. Une fois le premier cycle de chauffage terminé, l'échantillon Al/CuO est refroidi à température ambiante, puis un second cycle de chauffage avec les mêmes conditions est réalisé afin de corriger la ligne de base. Cependant, malgré ce second cycle, les variations de la capacité thermique de l'échantillon au cours de la mesure induisent des décalages de la ligne de base, une correction des mesures expérimentales est donc nécessaire afin d'obtenir des données exploitables. Ce problème bien connu est fréquemment rencontré lors d'analyses DSC, en raison d'importantes variations de températures durant les mesures combinées aux réactions complexes rencontrées dans certains matériaux, telles les nanothermites.

En effet, dans le cas des nanothermites Al/CuO, la ligne de base n'est pas linéaire, tel que l'ont observé Umbrajkar *et al.* [26]. Par conséquent dans cette étude, nous avons corrigé les lignes de base des courbes DSC suivant le principe isoconversionel qui postule qu'à un degré d'avancement donné, la vitesse d'avancement n'est fonction que de la température [265]. Dans ce sens, nous avons développé un programme de traitement sous Matlab qui est donné en annexe.

II.1.2.1. Traitement des courbes DSC par la méthode isoconversionelle

Les méthodes d'analyse thermique dites isoconversionelles différentielles développées durant les dernières décennies suscitent un intérêt croissant pour l'étude de la cinétique de nombreux matériaux, y compris les matériaux énergétiques [26,159] . Elles permettent simplement de calculer l'évolution de la valeur de l'énergie d'activation apparente E_α en fonction du degré de conversion α, sans faire d'hypothèse sur le facteur de fréquence A_α ni sur la fonction mathématique $f(\alpha)$ supposée décrire le mécanisme réactionnel (cf. Eq. (II.3)).

Ainsi, nous les avons appliquées à deux types d'échantillons : 1 bicouche Al/CuO et 1 bicouche CuO/Al, l'ordre de dépôt des matériaux pouvant, a priori, jouer un rôle important sur la nature des interfaces, il est nécessaire d'analyser la cinétique des deux échantillons séparément.

Pour chaque échantillon, nous avons réalisé une série de trois balayages DSC avec différentes rampes de températures (5, 10 et 20 °C/min) en respectant les conditions précédemment détaillées. En employant la méthode de Friedman [232] à l'aide d'un programme réalisé avec Matlab nous avons extrait les paramètres A_α, $f(\alpha)$ et E_α contenant toute la cinétique des réactions exo/endothermiques (cf. ***Figure II.3***).

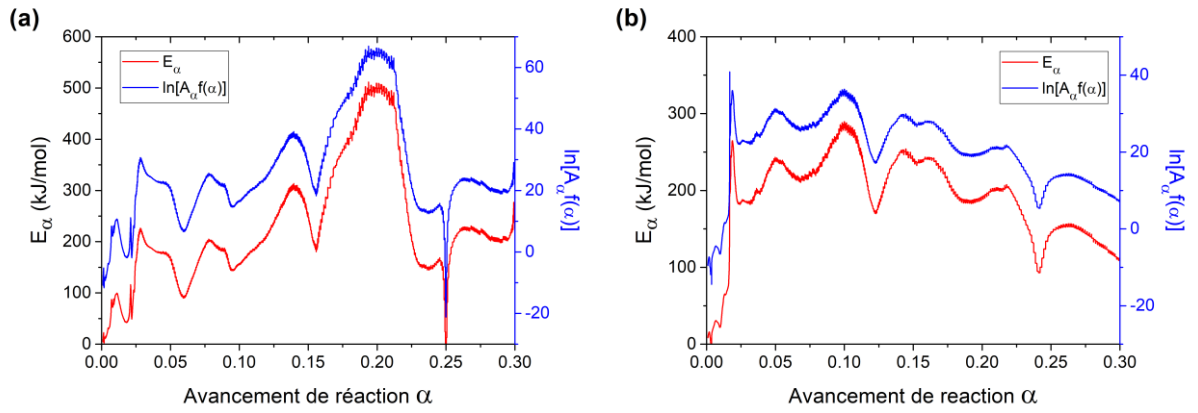


Figure II.3. *Paramètres cinétiques extraits en fonction de l'avancement de la réaction pour Al/CuO (a) et CuO/Al (b). Pour tous les échantillons, les épaisseurs individuelles des couches sont de 200 nm.*

L'analyse des courbes DSC montre que Al/CuO possède une activation élevée avec un pic d'activation à 500 kJ/mol à 20 % d'avancement, alors que CuO/Al possède plutôt un plateau à faible avancement, autour de 200-250 kJ/mol. Notons que les nanolaminés analysés dans cette section ont été déposés à l'aide d'un bâti vieillissant (technologie UNIVEX), seul bâti disponible lors de mon début de thèse, et qui génère des interfaces différentes lorsque l'on dépose Al sur CuO ou CuO sur Al. Le dépôt d'Al sur CuO produit une interface $Al_xO_yCu_z$. Le dépôt de CuO sur Al quant à lui, en raison de l'utilisation d'un plasma d'oxygène, possède une interface à base d'alumine amorphe mieux définie et sensiblement moins perméable à l'oxygène, comme caractérisée par l'équipe et décrite dans [266].

Une fois les paramètres cinétiques ainsi obtenus injectés dans l'équation (3), nous pouvons décrire le comportement de nos matériaux sous différents régimes de température. Il devient alors possible de prédire les résultats de balayages DSC pour n'importe quelle vitesse de chauffe mais également de prédire le vieillissement thermique sous conditions isothermes.

La **Figure II.4** contient les prédictions simulées. Il résulte que la gamme de température correspondant à un vieillissement accéléré significatif, c'est-à-dire dans la gamme 1 à 20 % d'avancement global de réaction (« en tout cas définir le significatif »), se situe au-delà de 200 °C.

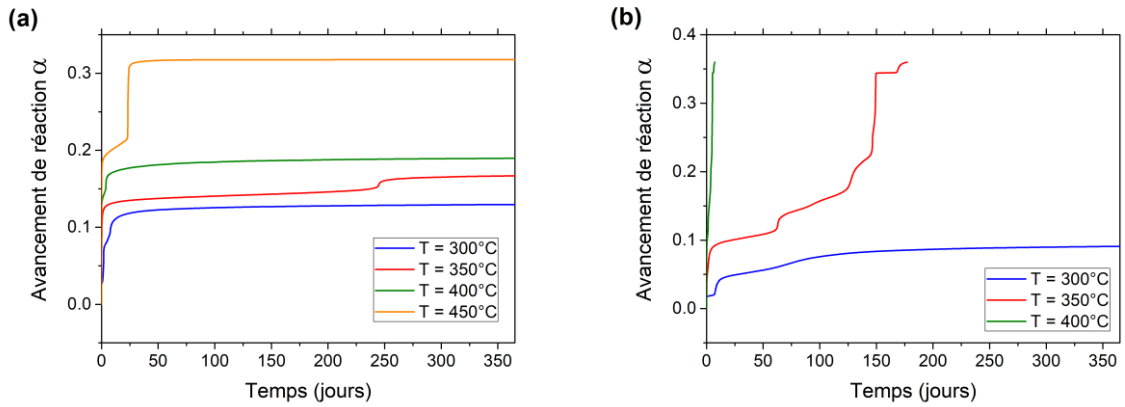


Figure II.4*. Prédiction du vieillissement à différentes températures pour Al/CuO (a) et CuO/Al (b), avec α l'avancement de la réaction. Pour tous les échantillons les épaisseurs individuelles des couches sont de 200 nm.*

La **Figure II.5** (courbes DSC) permet de faire le lien entre les différents paliers d'avancement de réaction observés sur la **Figure II.4** et les pics obtenus par une analyse DSC. L'avancement de réaction entre chaque pic exothermique est indiqué sur la **Figure II.5**. On Observe trois pics exothermiques principaux correspondant à au moins trois mécanismes réactionnels distincts. Les exothermes sont observés à 450 °C, 580 °C et vers 800 °C.

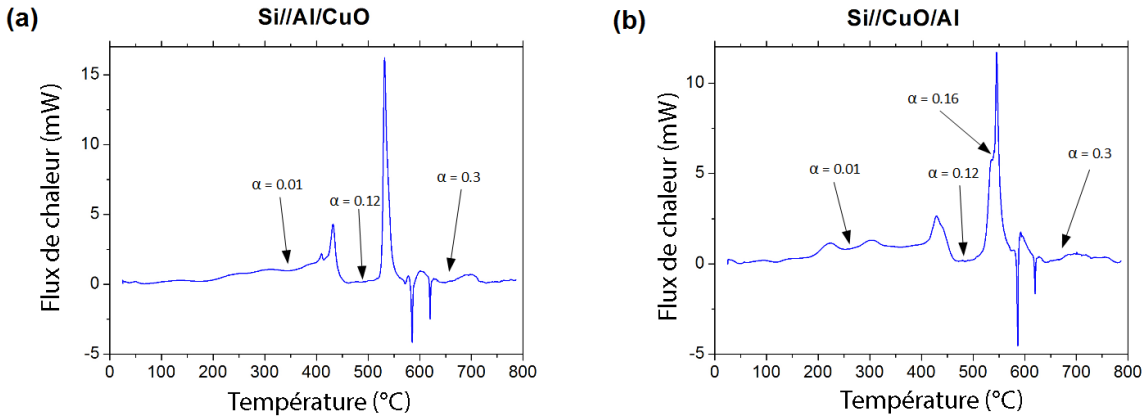


***Figure II.5**. Courbes DSC d'échantillons constitués d'une bicouche Al/CuO (a) et CuO/Al (b). L'avancement de la réaction α est indiqué entre les pics. Pour tous les échantillons les épaisseurs individuelles des couches sont de 200 nm.*

L'avantage de cette approche est sa simplicité de mise en œuvre, elle ne nécessite que quelques mesures (au moins trois), et ne nécessite aucune hypothèse ou connaissance préalable des mécanismes réactionnels. Néanmoins, les prédictions obtenues avec cette méthode ne nous apportent qu'une première estimation de la façon dont les multicouches évoluent sur le long terme.

En effet, tel que mentionné dans la **section II.2.1**, les résultats obtenus avec les méthodes isoconversionelles différentielles sont sensibles au bruit expérimental. De plus, le principe des méthodes isoconversionelles postule qu'à conversion donnée, la vitesse d'avancement n'est fonction que de la température. Or, si l'on considère le cas de matériaux composites énergétiques comme les thermites et les nano-laminés Al/CuO dans lesquels la structure influence le déroulement de la réaction, les résultats obtenus par l'analyse isoconversionelle peuvent être faussés.

Bien qu'il faille considérer la précision des prédictions de vieillissement présentées sur la **Figure II.4** avec prudence, ces dernières nous ont permis d'obtenir des ordres de grandeur de températures et de durées de vieillissement propre à établir un premier plan d'expérience de vieillissements thermiques expérimentaux qui nous serviront par la suite à valider notre modèle.

II.1.2.2. Traitement des courbes DSC par la méthode Kissinger

Une autre méthode d'analyse thermique qui est très utilisée pour l'étude de la cinétique de matériaux thermite est l'analyse de Kissinger qui repose sur l'hypothèse que la vitesse de réaction est maximum à la température T_m correspondant au sommet d'un pic exothermique considéré. Ainsi il est possible de déterminer l'énergie d'activation de la réaction à partir du décalage des exothermes observés à différentes rampes de températures. Nous l'avons donc appliquée à nos nanolaminés.

La **Figure II.6(a)** montre les courbes DSC obtenues pour quatre rampes de chauffages (5, 10, 20, 30 °C/min) pour des nanolaminés constitués de 10 bicouches Al(200 nm)/CuO(200 nm) et suivant le protocole décrit précédemment. On observe les trois mêmes pics exothermiques observés sur la **Figure II.5**, les réactions débutent à 350, 500 et 700 °C et l'intensité des pics atteint son maximum pour 450 °C, 580 °C et vers 800 °C, respectivement. La chaleur de réaction mesurée expérimentalement est ΔH_{tot}= 2200 J/g (soit 67 % de la valeur théorique), l'énergie dégagée pour chaque pic est : 610, 960 et 630 J/g pour les pics 1, 2 et 3, respectivement.

La **Figure II.6(b)** donne les énergies d'activation obtenues par analyse Kissinger pour les trois pics principaux : E_1 = 155 kJ/mol, E_2 = 206 kJ/mol, et E_3 = 290 kJ/mol, pour les pics 1 (■), 2 (●) et 3 (▲). Les équations des droites déterminées sont : Y_1 = -17.8 X + 9.8, Y_2 = -24.8 X + 13.9, Y_3 = -34.9 X + 16.7. Les coefficients de corrélation correspondant sont : R_1 = 0.996, R_2 = 0.986, et R_3 = 0.995. L'association de ces paramètres à des mécanismes réactionnels indépendants ainsi que leur implémentation dans notre modèle de vieillissement est discutée dans la section suivante.

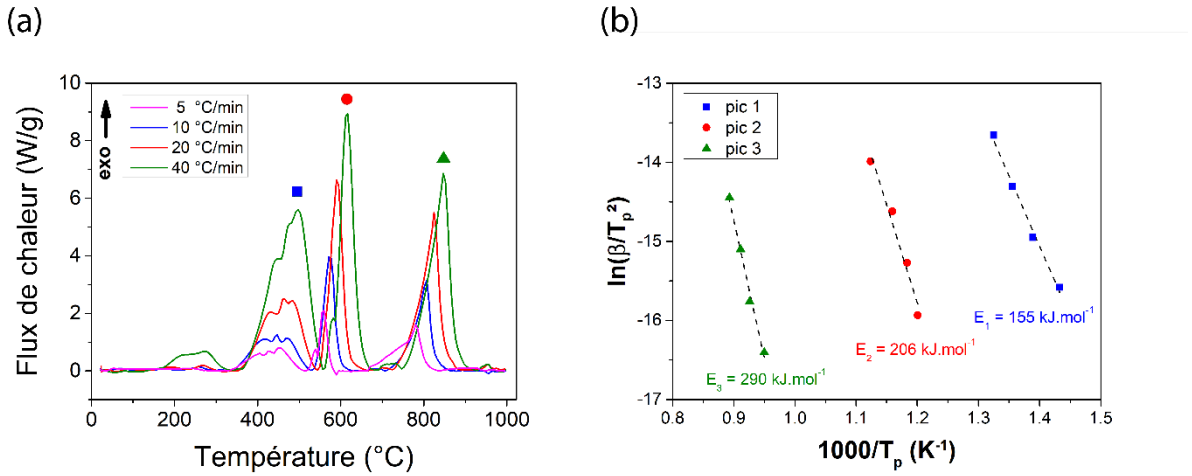


***Figure 6**. (a) courbes DSC d'un empilement de 10 bicouches Al/CuO 2:1 pour différentes rampes de températures. (b) : Energie d'activation obtenues par analyse de Kissinger correspondante. Pour tous les échantillons les épaisseurs individuelles des couches sont de 200 nm.*

Le principal avantage de la méthode de Kissinger réside dans la simplicité de sa mise en œuvre, cependant les paramètres obtenus ne tiennent compte ni de la forme des pics ni de leur intégrale, par conséquent aucune information sur le type de mécanisme mis en jeu ne peut être obtenue. De plus l'analyse de **Kissinger assume qu'un pic ne correspond qu'à un mécanisme unique ou dominant, ce qui n'est pas nécessairement le cas**. L'énergie d'activation et le pré-facteur déterminés doivent donc être considérés comme une approximation. Et c'est d'autant plus gênant dans les thermites qui mettent en jeu des réactions complexes, donc les pics DSC peuvent être provoqués par de multiples réactions ayant lieu simultanément. Ainsi une étude poussée des mécanismes doit donc être réalisée en complément de cette méthode. C'est l'objectif de l'étude présentée dans la prochaine section.

II.2. Caractérisation des réactions solides dans les nanolaminés Al/CuO

L'étude expérimentale qui suit vise à associer à chaque signal DSC des courbes de la **Figure II.6(a)**, la modification de la structure (dimension des couches, réactifs et produits de réaction) et chimique s'opérant dans les nanolaminés au cours du chauffage.

Cette étude expérimentale a été menée par I. Abdallah *et al.* de l'équipe NEO du LAAS et est basée sur un couplage de l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage avec des observations structurelles et des caractérisations chimiques des effets induits par la température [17]. Cette étude, que je n'ai pas directement menée mais à laquelle j'ai participé, a permis de dresser un scénario de combustion lente de ces matériaux, que je détaillerai dans la conclusion de cette partie et qui sera la base du modèle de vieillissement présenté dans la 3eme partie de ce chapitre, associant les énergies d'activation et les pré-facteur déterminés par une analyse de type Kissinger, aux mécanismes physico-chimiques caractérisés. N'ayant pas directement mené l'étude expérimentale, certaines parties souffriront d'un manque de précision et je demande donc une indulgence au lecteur.

Nous considérons dans cette partie expérimentale des tricouches Al(100 nm) /CuO (200 nm) /Al(100 nm) (**Figure II.7**) pour avoir accès aux deux interfaces simulatnément, déposés sur un substrat de silicium. Ce qui correspond à des nanolaminés toujours en excès d'Al, noté donc *Al/CuO 2:1* dont le comportement thermique est analogue à celui décrit par DSC en **Figure II.6(a)**.

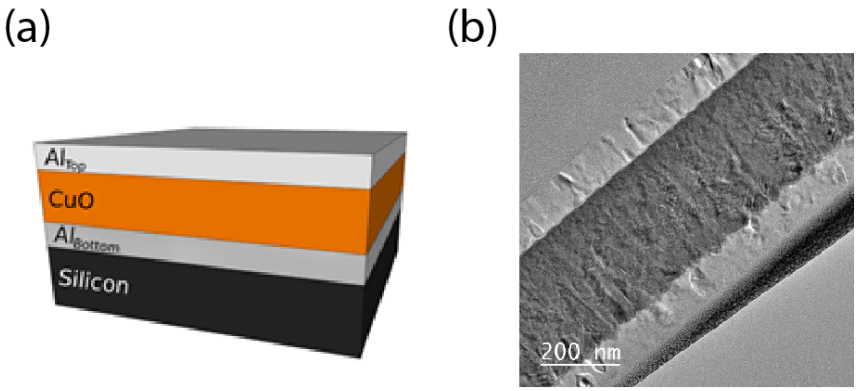


Figure II.7. (a) *Schéma et* ***(b)*** *photo électronique d'un tricouche réalisé pour l'étude*

Plusieurs techniques sont disponibles aujourd'hui permettant de caractériser les structures à l'échelle atomique/nanométrique. Nous avons choisi de travailler à partir de la microscopie car nous avons sur Toulouse, l'Unité de Service CASTAING, ayant une microscopie électronique en transmission (TEM) à émission de champ corrigé sonde et couplé à un spectromètre EDX et à un spectromètre en perte d'énergie (EELS), le JEOL JEM-ARM200F.

Nous avons choisi d'utiliser donc cet équipement, pour réaliser de la microscopie électronique à fort grossissement, en transmission et à balayage (STEM), avec un mode HAADF (High-Angle Annular-Dark-Field), pour sonder avec une résolution spatiale ultra-élevée l'évolution de la structure des tricouches au fur à mesure de leur chauffage. La technique STEM a été choisie en raison de sa très haute résolution d'imagerie spatiale (0.1 nm) et nous l'avons complétée avec de l'analyse chimique par spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) réalisée en mode STEM qui permet d'obtenir des informations chimiques locales, là encore à l'échelle nanométrique. Ainsi, cette analyse permet de déterminer la composition et les phases présentes dans chacune des couches et interfaces aux différentes valeurs de températures souhaitées.

Après avoir testé une méthode de chauffe *in-situ* sans succès, c'est-à-dire que la chauffe est opérée directement dans l'enceinte ultravide et appliquée au porte échantillon du microscope, la chauffe n'étant pas équivalente (dans le vide) à celle d'échantillons chauffés *ex-situ*, et les échantillons spécifiquement préparés pour la microscopie n'étant pas eux même identiques aux échantillons caractérisés par les techniques classiques DSC, nous avons choisi de chauffer *ex-situ* les échantillons. Le tricouche Al/CuO/Al est chauffé *ex situ* sous azote avec une rampe de 10 °C/min, correspondant à une des rampes utilisées dans les caractérisations DSC. Notons que la température est maintenue constante durant 10 minutes en fin de rampe, soit donc à 100, 200, 300, 350, 500 et 700 °C. Apres chauffage, une lame FIB est réalisée avant observation et analyse par STEM.

II.2.1. Evolution de la structure

Des images STEM représentatives enregistrées aux deux interfaces (Al_{bottom}/CuO et CuO/Al_{top}) sont représentées sur les **Figures II.8 (b)** et **(c)**. Cette asymétrie résulte de deux effets principaux : i) les différences de réactions chimiques élémentaires lors du dépôt de CuO sur Al ou Al sur CuO; et ii) les différences dans les morphologies de surface d'Al et de CuO aux premiers stades de dépôt. La couche d'interface inférieure (**Figure II.8 (b)**) est plane en raison d'une exposition au plasma d'oxygène avant le dépôt par pulvérisation de Cu, créant un oxyde ; en revanche, le film de CuO est rugueux, en raison d'une croissance colonnaire.

L'interface formée lors du dépôt par pulvérisation d'Al sur la surface brute de CuO (CuO/Al_{top}) est globalement mal définie, inhomogène, avec une épaisseur moyenne de 15 ± 5 nm. L'interface inférieure (Al_{bottom}/CuO) formée lors du dépôt par pulvérisation CuO sur Al est composée d'une couche d'alumine amorphe mince (4,1 ± 0,2 nm) et plate.

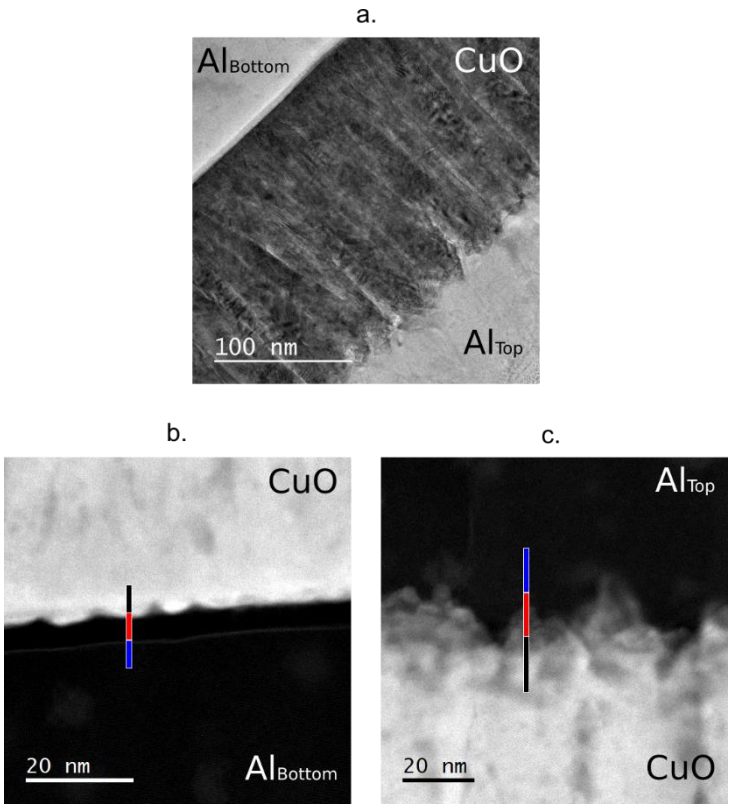


Figure II.8. (a) *Images obtenues par microscopie électronique à transmission à haute résolution montrant une coupe transversale d'une couche de CuO de 200 nm d'épaisseur entre deux couches d'Al*

de 100 nm d'épaisseur. La couche « Al_{bottom} » correspond à la couche déposée sur le substrat de SiO_2 et la couche « Al_{top} » correspond à la couche déposée sur la couche de CuO. Images obtenues par microscopie électronique à transmission à balayage (STEM) en champ noir annulaire à grand angle (HAADF) au travers des deux interfaces : ***(b)*** *Al_{bottom} et* ***(c)*** *Al_{top}.*

Sous l'effet du chauffage, on observe tout d'abord que la structure columnaire de la couche de CuO disparait progressivement au profit d'une structure granulaire vers 300-350 °C : cf. **Figure II.9**. La taille des grains augmente alors, passant d'une taille moyenne de 17 nm pour l'échantillon de référence, à plus de 60 nm pour le tricouche chauffé à 350 °C. L'épaisseur de la couche d'oxyde de cuivre diminue de 27 % entre 100 et 700 °C, passant de 178 nm après dépôt à 130 nm à 700 °C avec un amincissement brutal entre 200 et 300 °C (-14 %). On note que cette diminution d'épaisseur coïncide avec une augmentation de la densité de l'oxyde de cuivre. La densité de la couche d'oxyde de cuivre est mesurée par XRR. La réflectométrie des rayons X (XRR) est une technique analytique destinée à étudier les structures, les surfaces et les interfaces en couches minces en utilisant l'effet de la réflexion externe totale des rayons X. La réflectométrie est utilisée pour caractériser les structures et les revêtements à couche simple ou multicouches, notamment dans les matériaux magnétiques, semi-conducteurs et optiques. La densité de la couche d'oxyde de cuivre est mesurée à $6{,}2 \pm 0.2$ g.cm^{-3} à 500 °C soit 13% plus dense qu'après dépôt ($5{,}6 \pm 0.2$ g.cm^{-3}). A ces températures l'oxyde de cuivre n'est plus constitué d'une phase uniforme de CuO mais d'une mixture de CuO, Cu_2O et Cu. Une recristallisation de l'aluminium est également observée aux alentours de 200 °C où de larges grains carrés dont l'épaisseur équivaut à celle de la couche d'Al se forment. De même que pour la couche de CuO, l'épaisseur de la couche d'aluminium décroit avec l'augmentation de la température. Les couches d'aluminium perdent environ 20 % de leur épaisseur initiale à 500 °C (avant fusion de l'Al). A de plus hautes températures (entre 500 et 700 °C) on observe par endroits une délamination aux interfaces, principalement entre la couche de CuO et la couche supérieure d'Al. L'asymétrie de cette délamination s'explique par la différence de stress induit dans les deux interfaces. Le stress induit dans les deux interfaces a ainsi été mesurée expérimentalement. Il est d'une valeur de 42 MPa pour l'interface CuO/Al_{top} et seulement de 28 MPa pour l'interface Al_{bottom}/CuO. L'augmentation de température induit une augmentation du stress dans les deux couches, à 500 °C il atteint 261 et 150 MPa aux interfaces CuO/Al_{top} et Al_{bottom}/CuO, respectivement. Ces différences de stress sont cohérentes avec la croissance asymétrique des interfaces d'alumine et le phénomène de délamination. Après recuit à 500 °C, l'épaisseur de l'interface Al_{bottom}/CuO passe de $4{,}1 \pm 0{,}2$ nm à seulement $9{,}8 \pm 0{,}5$ nm alors que l'interface CuO/Al_{top} passe de 15 ± 5 nm à 35 ± 5 nm.

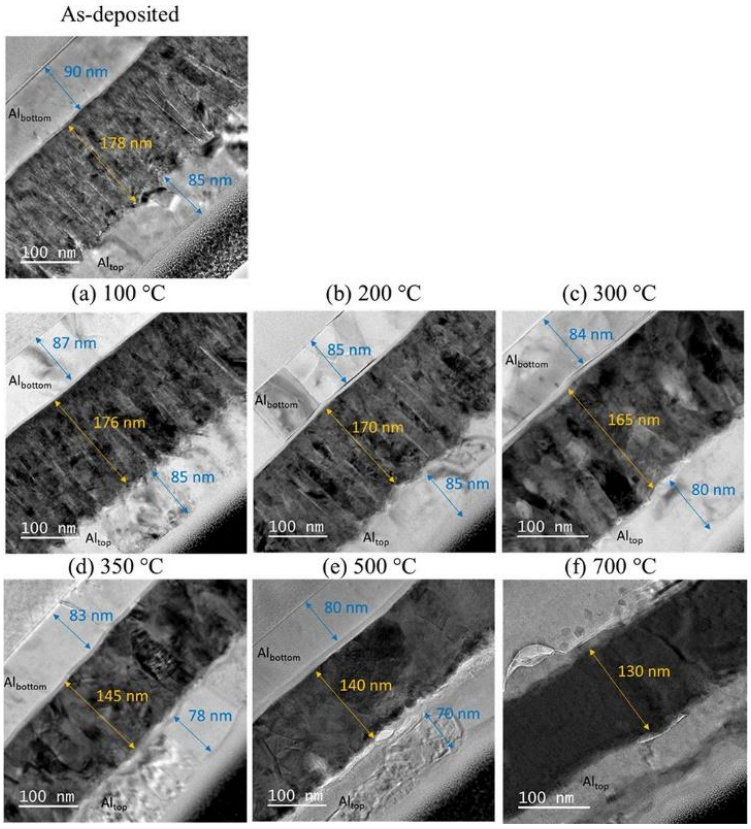


Figure II.9 *– Images TEM haute résolution d'une coupe transversale d'un tricouche Al/CuO/Al, après dépôt, chauffé à 100 (a), 200 (b), 300 (c), 350 (d), 500 (e) at 700 °C (f).*

II.2.2. Evolution de la composition

En complément de ces analyses structurales, nous avons utilisé la spectroscopie des pertes d'énergie basée sur la mesure du changement d'énergie cinétique des électrons traversant un matériau, qui permet une caractérisation fine de la composition des couches au nanomètre.

Les spectres ELNES (Energy Loss Near Edge Structure) du Cu-L-edge de l'aluminium-K-edge et de l'oxygène-K-edge ont été analysés permettant de déterminer la présence de Cu métallique, de l'Al métallique ainsi que leur degré d'oxydation. Les spectres ELNES des échantillons ayant subis les différents recuits à 100, 200, 300, 350, 500 et 700 °C sont donnés sur la **Figure II.10.**

Dans le CuO et l'Al, on détecte bien du CuO et de l'Al. Par contre, s'approchant des interfaces, le degré d'oxydation du CuO varie et celui de l'alumine apparait. On a distingué les deux interfaces :

Interface Al/CuO appelée Al_{bottom}/CuO interface : Jusqu'à 350 °C, le spectre O-K-edge montre un ELNES caractéristique indiquant la présence d'alumine amorphe. Au-delà de 500 °C le pic du spectre O-K-edge se décale de 540 à 535 eV et le pic du spectre Al-K-edge à 1563 eV, indiquant la présence d'alumine gamma. On note également l'apparition à 200 °C, d'un pic à 530 eV (**Figure II.10**), ce pic peut être interprété comme l'accumulation d'oxygène gazeux libéré du CuO au sein du CuO lui-même [267].

Interface CuO/Al appelée CuO/Al_{top} interface : L'évolution de cette interface est plus complexe en raison d'une plus grande inter-diffusion des espèces et d'une rugosité plus importante,

rendant l'interprétation plus délicate. De même que pour l'interface Al/CuO, le spectre Al-K-edge de la **Figure II.11** indique la présence d'alumine amorphe. Cependant la présence de cuivre est également détectée dans cette interface. La position et la forme du pic observé sur le spectre O-K edge indique la présence d'alumine gamma à hautes températures (~700°C).

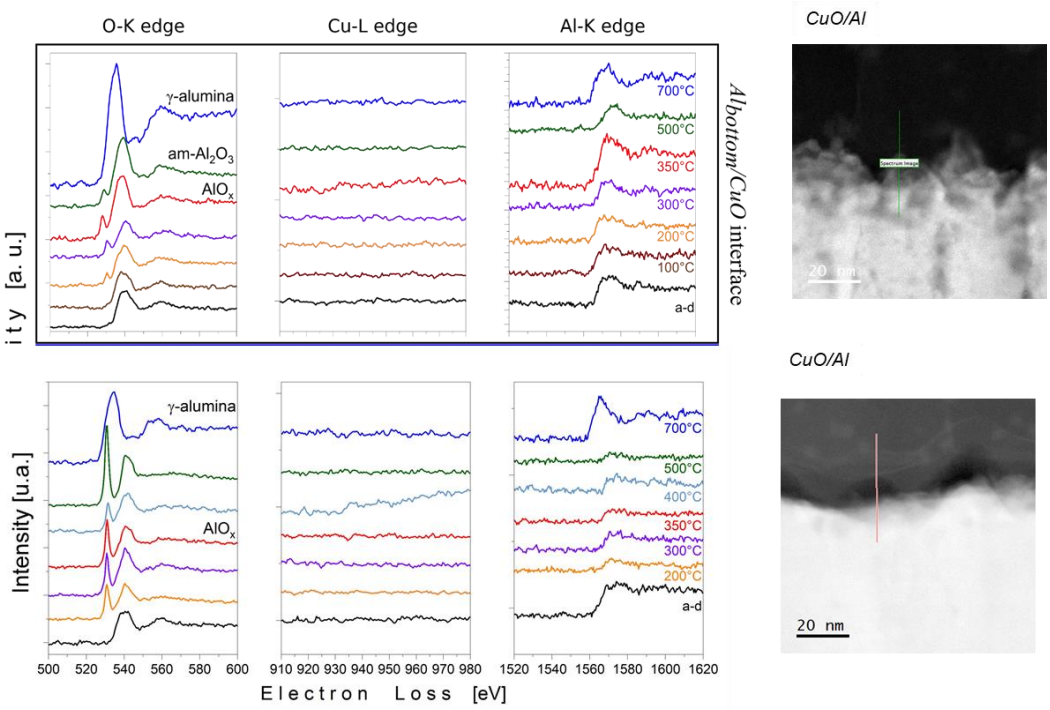


***Figure II.10**. Spectre EELS O-K-edge@530eV, Cu-L-edge@932eV, et Al-K-edge@1560eV, mesurés au centre des interfaces Al/CuO (en haut) et CuO/Al (en bas).*

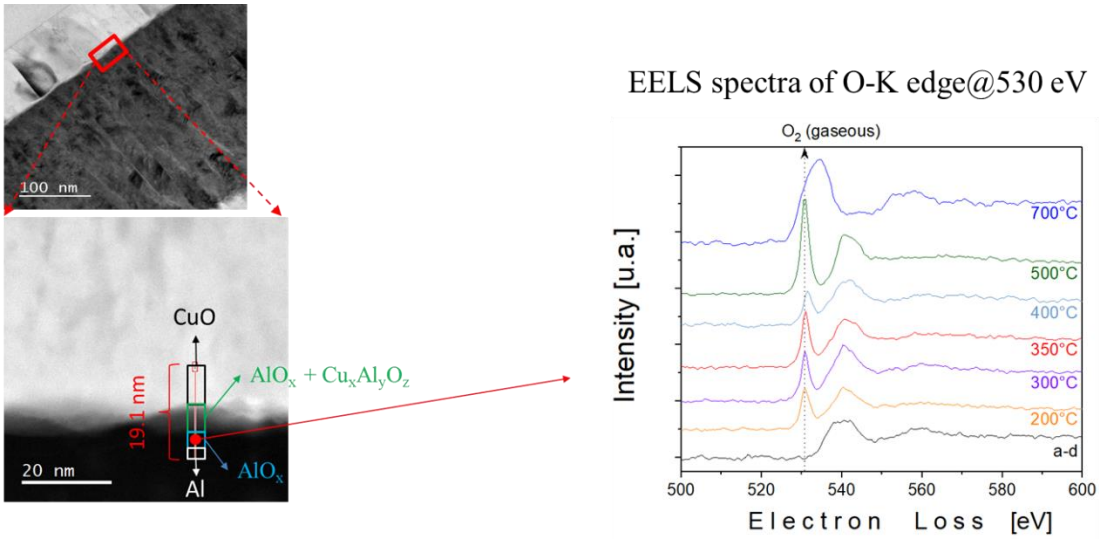


***Figure II.11**– spectres EELS O-K-edge 5030eV mesuré dans la couche de CuO à 10 nm de Al_{bottom}/CuO interface, après dépôt et chauffé à 100, 200, 300, 350, 500 et 700 °C.*

II.2.3. Analyse par diffractométrie de rayons X

En complément de ces études, nous avons réalisé des analyses par Diffractométrie de rayons X (X-Ray Diffraction en anglais ou XRD) qui est une technique très usitée donnant accès aux phases cristallines des matériaux en présence. Rappelons que cette technique ne permettra pas de détecter les phases amorphes, telles les alumines formées à basse température.

La **Figure II.12** montre les courbes de diffractométrie obtenues pour des nanolaminés *Al/CuO 2:1 ; épaisseur de bicouche de 400 nm,* juste après dépôt et après avoir subits la rampe de température. Nous avons sélectionné trois températures : 350, 500 et 700 °C. Après dépôt, les seules phases détectées sont Al et CuO. Vers 500 °C on note une augmentation significative d'un pic caractéristique de la présence de Cu_2O, ainsi qu'un faible pic aux alentours de 50,8° indiquant la présence de cuivre. La présence d'alumine gamma et d'intermétalliques est détectée à 700 °C.

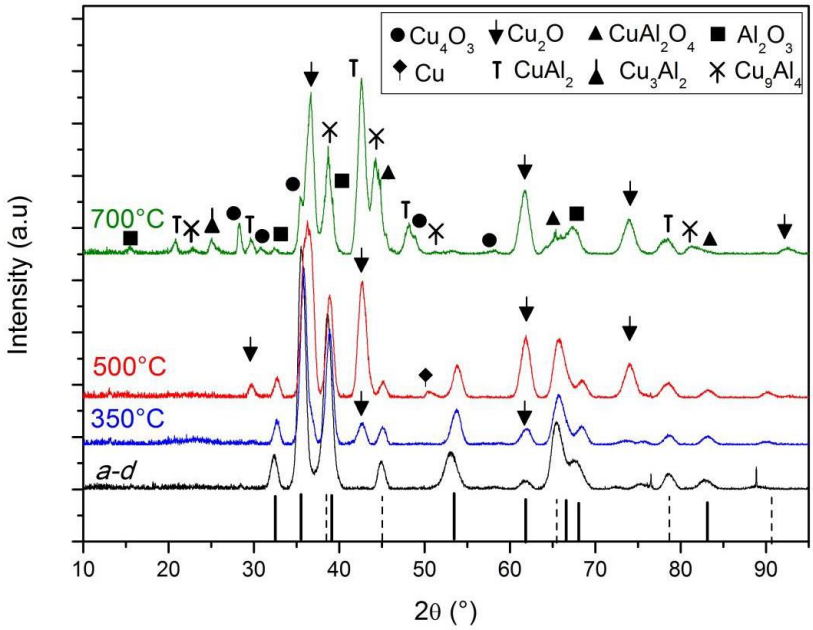


Figure II.12 *– Diffractométrie de rayons X de nano-laminés Al/CuO après dépôt et recuit à 350, 500, 700 et 900 °C. Les lignes pleines et pointillées correspondent à la présence de CuO et d'Al, respectivement.*

II.2.4. Inventaire des mécanismes réactionnels observés et proposition d'un scénario de combustion lente

Les caractérisations exposées dans la section précédente nous renseignent sur l'évolution physico-chimique des nanolaminés Al/CuO en fonction de la température. Lors du dépôt des couches dont la température n'est pas contrôlée, on observe la formation d'interfaces naturelles entre les couches d'oxyde de cuivre et d'aluminium. L'épaisseur de ces interfaces varie entre 2 et 5 nm et est très fonction du procédé de dépôt mis en œuvre comme en témoigne l'asymétrie des interfaces que nous avons observée. Leur composition chimique consiste soit en une alumine propre, soit en un mélange d'Al, Cu et O : $Al_xCu_yO_z$.

Grâce à un couplage des observations de microscopie, d'analyse spectroscopique et thermique, diffractométrie, nous proposons le scénario suivant :

1- A ~ 200 °C, la réduction du CuO s'amorce provoquant une libération d'oxygène sous forme gazeuse s'accumulant aux interfaces. Cette réduction du CuO s'accompagne d'un changement de morphologie du CuO qui passe d'une structure colonnaire à une structure plus uniforme.
2- À ~350 °C la diffusion de l'oxygène au travers des interfaces naturelles est thermiquement activée. Nous voyons alors l'épaisseur d'alumine croître à partir des interfaces. C'est une couche d'alumine amorphe ($am - Al_2O_3$) qui se forme entre 350 et 500 °C. La formation de cette couche d'alumine est accompagnée d'une génération de chaleur due à la réaction aluminothermique, correspondant au premier exotherme présent sur les courbes DSC (voir **Figure II.13(b)**).

L'alumine amorphe possédant une résistance plus élevée à la diffusion d'oxygène, le transport d'oxygène diminue (fin du premier pic DSC) jusqu'à ce que l'épaisseur d'$am - Al_2O_3$ devienne suffisante pour bloquer la diffusion. C'est la raison pour laquelle le premier pic DSC s'éteint.

3- Vers ~500 °C la transformation de l'alumine amorphe en alumine γ débute, dû à la différence de densité entre $am - Al_2O_3$ et $\gamma - Al_2O_3$ ($\rho_\gamma = 1{,}2\ \rho_{am\to\gamma}$). Cette couche nouvellement transformée possède de nombreux défauts et devient par conséquent hautement perméable à la diffusion de l'oxygène. Ce phénomène a été reporté dans la littérature comme étant un mécanisme important de l'oxydation des nanoparticules d'Al [268,269] et a été appliqué au cas de structures core-shell Al/CuO [146]. La diffusion d'oxygène et la formation d'alumine qui s'en suit provoquent l'apparition du second pic exothermique observé en DSC.

4- Autour de 600 °C, la formation d'alumine amorphe cesse et la croissance d'une couche d'alumine gamma dense débute. De façon similaire au processus décrit dans le mécanisme 4, la couche de $\gamma - Al_2O_3$ devient une barrière à la diffusion de l'oxygène provoquant la chute du second exotherme.

5- Finalement, vers 700 °C la diffusion d'oxygène dans l'alumine gamma est thermiquement activée. La réaction aluminothermique se poursuit jusqu'à épuisement du réservoir d'oxygène.

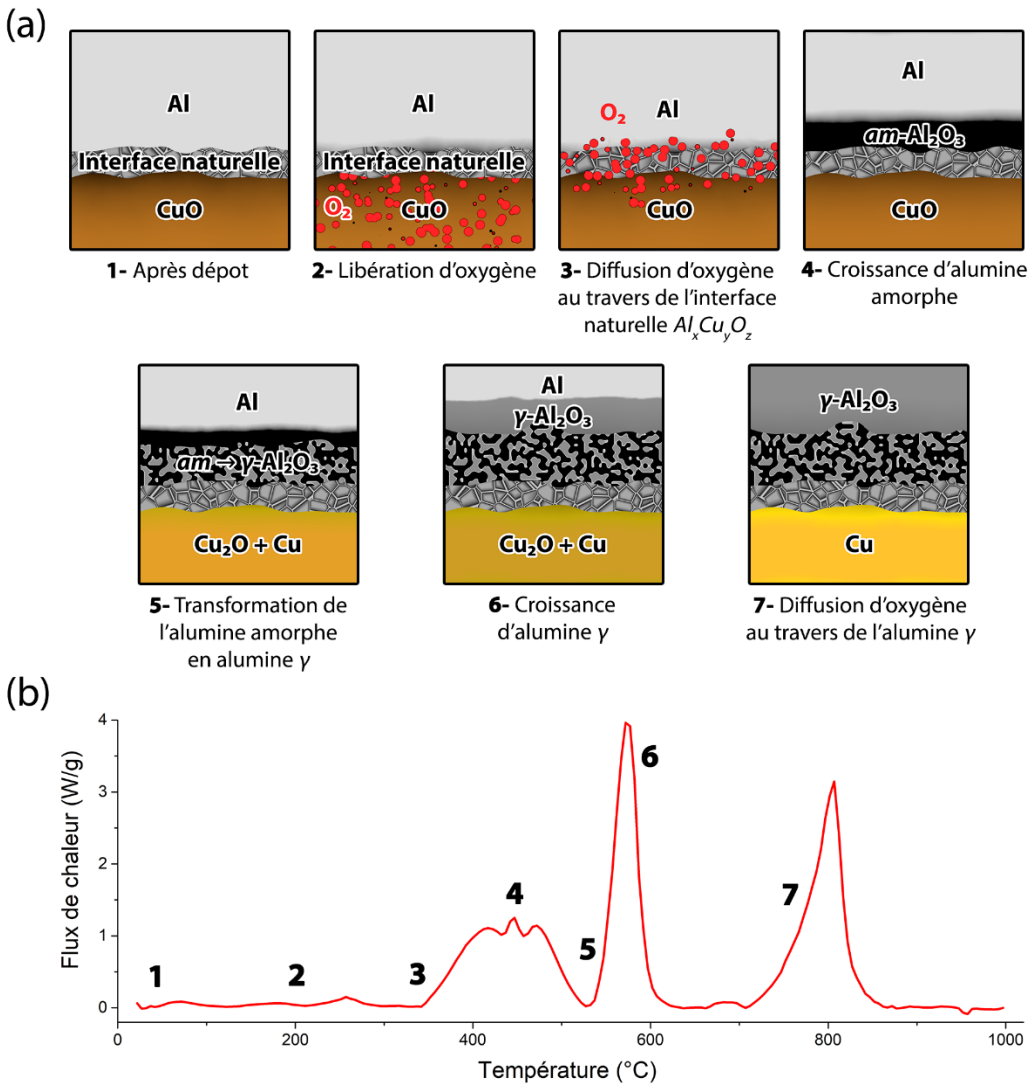


Figure II.13 *– **(a)** Représentation schématique des mécanismes thermiquement activés dans un nanlaminé Al/CuO soumis à une rampe de température. **(b)** Courbe DSC typique d'un nanolaminé de dix bicouches Al/CuO 2:1 avec une épaisseur de bicouche de 400 nm avec une rampe de température de 10 °C/min. Les chiffres renvoient aux mécanismes correspondants.*

Notons qu'au cours de la réaction on observe également la formation d'alliages Al_xCu_y, notamment Al_2Cu, à des températures inférieures à 500 °C. Ces alliages, provenant de réactions intermédiaires notamment dans le cas de nanolaminés avec excès d'Al peuvent expliquer que l'enthalpie de réaction expérimentale est inférieure à celle définie théoriquement [29] (cf. **Section II.3.2.2**). Nous négligerons ces composés dans la suite de cette étude, tout comme les effets mécaniques également discutés plus avant (contraintes d'interface, délaminations), dont nous verrons plus tard le potentiel impact et intérêt pour la compréhension de nos résultats de modélisation.

II.3. Elaboration d'un modèle de vieillissement thermique dans les nanolaminés Al/CuO

L'objectif de cette section est l'élaboration d'un modèle capable de reproduire et de prédire l'évolution structurale et chimique des nanolaminés Al/CuO sous l'effet de la température, à partir des

mécanismes listés dans la section précédente. Pour ce faire, nous décriront ici l'implémentation des mécanismes inventoriés les plus pertinents, et la façon dont nous avons choisi les paramètres cinétiques qui leur sont associés.

II.3.1. Implémentation des mécanismes de combustion lente

Le système modèle utilisé dans cette section, et qui servira de support à l'élaboration de notre modèle de vieillissement, est constitué d'un empilement de $n\,\varsigma$:1 (cf. **chapitre I.2.3**) bicouches Al/CuO. Notons que dans la partie précédente, n=10 et ς =2.

Nous faisons l'hypothèse suivante : à température ambiante, c'est-à-dire après dépôt, les deux interfaces Al/CuO et CuO/Al sont considérées comme ayant la même nature chimique (mélange Al-Cu-O) mais d'épaisseurs initiales différentes. Nous avons observé précédemment que ce n'était pas toujours le cas, mais un procédé de pulvérisation en opération en salle blanche depuis 2019 grâce au projet THERMIE [1] nommé TFE, a permis d'obtenir des interfaces de même nature même si leurs épaisseurs demeurent différentes. En effet, aujourd'hui, l'interface formée lors du dépôt de CuO sur une couche d'Al à une épaisseur de 4 ± 0,3 nm alors que l'interface créee lors du dépôt d'Al sur une couche rugueuse de CuO à une épaisseur de 8 ± 3 nm. Ces couches d'interface font barrières à la réaction d'oxydo-réduction aux températures inférieures à 200 °C.

En se basant sur les observations expérimentales décrites dans les sections précédentes, un modèle phénoménologique constitué de 7 mécanismes principaux décrits sur la **Figure II.13** est implémenté. Il comprend :

(1) La diffusion de l'oxygène au travers des interfaces naturelles formées après dépôt. L'énergie d'activation $E_{a_{Al_xCu_yO_z}}$ et le facteur pré-exponentiel $D_{0_{Al_xCu_yO_z}}$ sont déterminés empiriquement afin de retrouver au mieux les résultats obtenus par DSC.

(2) La diffusion d'oxygène au travers de l'alumine amorphe *am-Al_2O_3* caractérisée par une énergie d'activation $E_{a_{am-Al_2O_3}}$ et un pré-facteur $D_{0_{am-Al_2O_3}}$ [270].

(3) Le relargage d'oxygène résultant de la réduction du CuO en différentes étapes. Selon la référence [149], la réduction du CuO en couche mince peut être décrite par la fonction $f_0(\alpha_0)$ décrivant un mécanisme d'Avrami-Erofeev :

$$f_0(\alpha_0) = n \times (1 - \alpha_0)[-\ln(1 - \alpha_0)]^{(n-1)/n} \qquad \text{(II.21)}$$

La valeur de l'avancement de réaction α_0 est définie comme étant directement proportionnelle à l'avancement de réaction globale α : $\alpha_0 = c_0 \times \alpha$ où c_0 est un coefficient ajusté afin d'obtenir la meilleure correspondance avec les courbes DSC mesurées. Le mécanisme de relargage de l'oxygène s'écrit donc :

$$\frac{d\alpha_0}{dt} = A_0\left(-\frac{E_{a_O}}{RT}\right) f_0(\alpha_0) \qquad \text{(II.22)}$$

L'énergie d'activation E_{a_O} et le pré-facteur A_0 sont ajustés à l'aide de la méthode de Kissinger afin d'obtenir la meilleure correspondance avec les courbes DSC expérimentales.

(4) La diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'alumine endommagée appelée *damaged-Al_2O_3*. On considère ici que la cinétique de transformation *am-Al_2O_3* → *damaged-Al_2O_3* est directement reliée au relargage d'oxygène (qui pressurise la couche) par la relation suivante :

$$v_{am \to damaged} = v_0 \frac{d\alpha_0}{dt} \tag{II.23}$$

Avec $v_{am \to damaged}$ la vitesse de croissance de la couche $v_{am \to damaged}$ et v_0 une constante.

(5) La transformation de l'alumine amorphe en une alumine gamma poreuse (porous *γ-Al_2O_3*), en accord avec le processus décrit par Simpson *et al.* [271], où nous supposons que la cinétique obéit à une loi d'Arrhenius :

$$v_{am \to \gamma} = v_{0_{am \to \gamma}} \exp\left(-\frac{E_{a_{am \to \gamma}}}{RT}\right) \tag{II.24}$$

$v_{am \to \gamma}$ est la vitesse de croissance de la couche d'alumine γ poreuse, $v_{0_{am \to \gamma}}$ un pré-facteur, $E_{a_{am \to \gamma}}$ l'énergie d'activation. La diffusion de l'oxygène au travers de l'alumine poreuse est considérée comme très rapide selon [268,270], mais la résistance de diffusion dépend linéairement de l'épaisseur de la couche d'oxyde :

$$D_{porous} = A_{porous} \left(1 - \frac{w_{porous}}{w_{porous}^{max}}\right) D_{\gamma - Al_2O_3} \tag{II.25}$$

D_{porous} et $D_{\gamma - Al_2O_3}$ sont les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la phase poreuse et dans le bulk de *γ-Al_2O_3*, respectivement. w_{porous} est l'épaisseur de la couche poreuse et w_{porous}^{max} est l'épaisseur au-delà de laquelle $D_{porous} = D_{\gamma - Al_2O_3} . A_{porous}$ est un coefficient choisi afin d'obtenir la valeur correspondant à la concentration initiale d'oxygène dans la couche d'alumine poreuse. Lorsque la résistance de diffusion de la couche d'alumine poreuse devient supérieure à celle de l'alumine γ (bulk), la croissance d'alumine amorphe est arrêtée et celle de l'alumine γ est activée.

(6) La diffusion de l'oxygène au travers de l'alumine γ (bulk), caractérisée par l'énergie d'activation $E_{a\ \gamma\ Al_2O_3}$ et le pré-facteur $D_{0\ \gamma Al_2O_3}$ [146,270].

(7) La densification du CuO. Le CuO déposé par pulvérisation cathodique, $\rho_{0\ CuO}$, est le plus souvent moins dense que pour le bulk. Cette différence de densité a pour conséquence une compression de la couche de CuO lorsqu'il est chauffé, tel qu'observé expérimentalement dans les sections précédentes. Ce mécanisme est implémenté de la manière suivante :

$$v_{CuO\ shrinkage} = \left(\frac{w_{CuO}}{\rho_{CuO}}\right) \frac{d\rho_{CuO}}{dt} \tag{II.26}$$

Avec : $$\frac{d\rho_{CuO}}{dt} = (\rho_{th\ CuO} - \rho_{0\ CuO}) \frac{d\alpha_{CuO\ shrinkage}}{dt} \tag{II.27}$$

w_{CuO} et ρ_{CuO} représentent respectivement l'épaisseur et la densité (dépendant du temps et de la température) de la couche de CuO. L'avancement de réaction de compression du CuO $\frac{d\alpha_{CuO\ shrinkage}}{dt}$ est ajusté par rapport aux courbes DSC en employant la méthode de Kissinger

donnant le pré-facteur $k_{0_{CuO\ shrinkage}}$ et l'énergie d'activation $E_{a\ CuO\ shrinkage}$ associés à cette transformation.

Les réactions de fusion endothermiques des différentes espèces chimiques sont prises en considération dans le bilan thermique. Cependant, comme déjà mentionné, la formation d'alliages intermétalliques n'est pas prise en compte (ex. mélange Al/Cu). Enfin, pour rendre compte de l'oxydation spontanée de l'aluminium en présence d'oxygène, nous considérons une valeur haute de vitesse de réaction, fixée à 3000 m/s, qui s'apparente à une réaction sans barrière d'activation [272].

Le **tableau II.2** regroupe les énergies d'activations et les pré-facteurs utilisés pour chaque mécanisme ci-dessus décrit ainsi que la façon dont ils ont été déterminés : « fittage » sur pic DSC, par Kissinger ou via des données issues de la littérature.

En résumé les paramètres cinétiques associés aux mécanismes 1, 3, 4, 5 et 7 sont ajustés d'après les expériences DSC (premier (■) et deuxième (●) pics de la **Figure II.13(b)**). Bien que rapportée comme étant rapide, la valeur du coefficient de diffusion d'oxygène dans la couche d'alumine poreuse (mécanisme 5) n'est pas documentée dans la littérature. $D_{porous\ \gamma Al_2O_3}$ ainsi que la vitesse de transformation de l'alumine poreuse $v_{am\rightarrow\gamma}$ ont été choisi afin d'obtenir les meilleures correspondances avec le deuxième pic des courbes DSC (●). Dû à la présence de nombreux défauts, la diffusivité de l'oxygène dans l'alumine endommagée (mécanisme 4) est encore plus élevée que dans l'alumine poreuse. Afin d'éviter l'introduction de paramètres choisis arbitrairement dans le modèle, nous considérons que la couche d'alumine endommagée n'oppose aucune résistance à la diffusion de l'oxygène. Finalement, les paramètres cinétiques décrivant la croissance de l'alumine *am* et $\gamma - Al_2O_3$ sont tirés de la littérature [146,270] ; nous voulons parler des coefficients de diffusion de l'oxygène au travers de ces deux oxydes, bien documentés.

***Tableau II.2**. Paramètres du modèle pour chaque mécanisme.*

Mécanisme	Paramètres	Source
Diffusion au travers des interfaces naturelles $Al_xCu_yO_z$.	$D_{0\ Al_xCu_yO_z}$ = 1×10^{-7} m²/s $E_{a\ Al_xCu_yO_z}$ = 100 kJ/mol	DSC (**Figure II.13** pic ■)
Diffusion de l'oxygène au travers de *am* Al_2O_3.	$D_{0\ am\ Al_2O_3}$ = 1.67×10^{-11} m²/s $E_{a\ am\ Al_2O_3}$ = 120 kJ/mol	[270]
Relargage d'oxygène issue de la réduction du CuO.	A_O= 1.3×10^{4} s^{-1} $E_{a\ O}$ = 90 kJ/mol n = 1.2 c_O = 0.18	DSC (**Figure II.13** pic ■)
Diffusion de l'oxygène au travers de *damaged* Al_2O_3.	$D_{damaged\ \gamma Al_2O_3}$ = ∞ v_0 = 3×10^{-8}	DSC (**Figure II.13** pic ■)

Transformation de phase polymorphe amorphe → γ-Al_2O_3.	$v_{0\ am\rightarrow\gamma}$ = 1.5 × 10^7 m/s $E_{a\ am\rightarrow\gamma}$ = 206 kJ/mol	Méthode de Kissinger Figure 13
Diffusion de l'oxygène au travers de $porous\ \gamma-Al_2O_3$.	w_{porous}^{max} = 21 nm $A_{\ porous}$ = 700	DSC (**Figure II.13** pic ●)
Diffusion de l'oxygène au travers de $\gamma-Al_2O_3$.	$D_{0\ \gamma Al_2O_3}$ = 5 × 10^{-5} m²/s $E_{a\ \gamma\ Al_2O_3}$ = 290 kJ/mol	[146,270]
Densification du CuO	$k_{0_{CuO\ shrinkage}}$ = 3 × 10^{-10} s^{-1} $E_{a\ CuO\ shrinkage}$ = 177 kJ/mol	DSC (**Figure II.13** pic ■)

Le modèle réactionnel ainsi constitué est finalement implémenté en langage C, dans un logiciel dont les principales caractéristiques sont décrites dans le **chapitre IV**. Entre autres fonctionnalités, il permet avant toute chose de prédire l'évolution des épaisseurs des différentes couches (Al, CuO, Cu_2O, Al_2O_3…) au cours d'un vieillissement thermique. Il permet également de simuler des spectres DSC virtuels à toutes les étapes du vieillissement.

II.3.2. Validation du modèle

Afin de vérifier la validité du modèle de vieillissement décrit dans la section précédente nous avons tout d'abord élaboré un plan d'expérience impliquant le vieillissement et l'analyse thermique/calorimétrique et structurelle pour diverses configurations de multicouches. Dans cette section, les résultats collectés sont comparés à ceux obtenus par la simulation.

II.3.2.1. Evolution de l'épaisseur des couches

Dans ce paragraphe, nous revenons sur les expériences de caractérisation TEM fonction de la température effectuées sur un tricouche Al/CuO/Al (voir paragraphe 2.1). Ces résultats nous permettent de suivre l'évolution de la croissance des deux types d'interface Al/CuO et CuO/Al en fonction de la température puis de comparer avec nos données de simulation. L'ensemble des épaisseurs mesurées et simulées pour chacune des interfaces sont reportées sur la **Figure II.14**.

Les courbes en pointillées et les symboles correspondent aux résultats simulés et expérimentaux, respectivement. On peut voir que, globalement, les tendances données par le modèle sont en adéquation avec les observations expérimentales. On note cependant une croissance d'alumine moins importante lors des simulations pour les deux interfaces Al/CuO et CuO/Al. Cette différence s'explique par la marge d'erreur importante sur la valeur de l'épaisseur pour l'interface CuO/Al dont la rugosité rend difficile une mesure précise. La vitesse de refroidissement des échantillons avant analyse est également un facteur d'erreur, lors des simulations, nous avons considéré un refroidissement avec une rampe de 10 °C/min, le refroidissement expérimental n'étant, quant à lui, pas contrôlé.

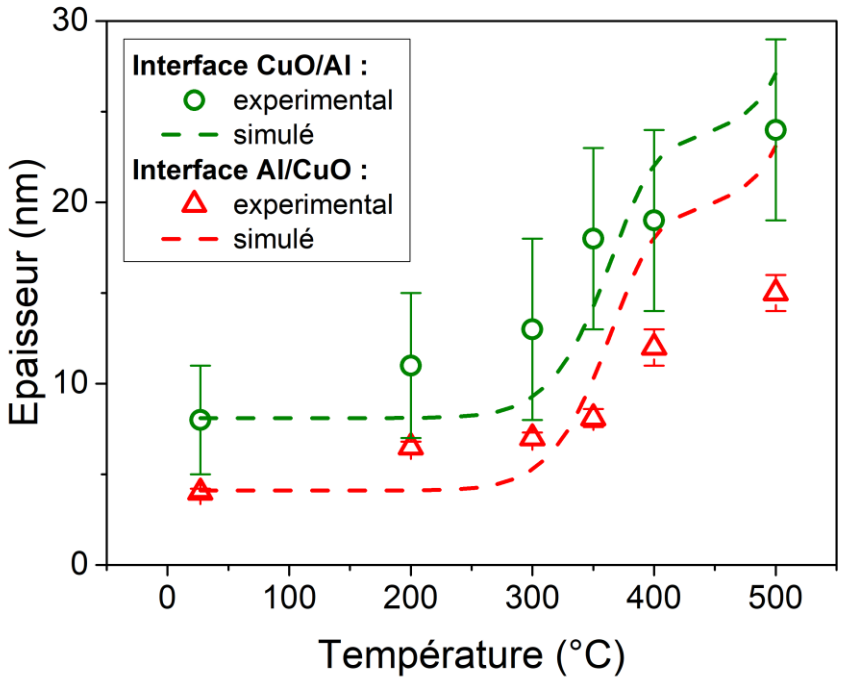


Figure II.14 *– Evolution mesurée et simulée de l'épaisseur des interfaces d'oxydes CuO/Al et Al/CuO après recuit. La vitesse de chauffe est de 10 °C/min. Les tricouches Al/CuO/Al sont chauffés 10 minutes à des températures choisies (25, 200, 300, 350, 400 et 500 °C).*

A basse température (< 200 °C), le taux de croissance simulé d'alumine amorphe est similaire pour les deux interfaces Al/CuO et CuO/Al malgré la différence d'épaisseur initiale. Cependant la rugosité élevée de l'interface CuO/Al induit une mauvaise précision de la mesure de l'épaisseur, tel qu'indiqué par les barres d'erreur (**Figure II.14**) gênant toute comparaison quantitative. La sous-estimation de l'épaisseur d'Al_2O_3 à 200 °C peut s'expliquer par le manque de contrôle sur le processus expérimental de refroidissement où l'exposition prolongée à des températures élevées peut ainsi promouvoir une croissance d'alumine plus importante. Vers 300-350 °C, la diffusion de l'oxygène au travers de l'interface barrière est activée thermiquement (vitesse d'oxydation ×5), ce qui induit une croissance d'alumine aux interfaces dans la mesure où le processus d'oxydation de l'aluminium pur au contact de l'oxygène est quasi spontané. Pour les deux interfaces, durant cette transition, on observe un croisement des courbes expérimentales et simulées, menant à une surestimation de l'épaisseur d'alumine aux interfaces à 500 °C. Cette différence s'explique par le fait que les paramètres tirés de courbes DSC sur lesquels s'appuient le modèle se basent sur l'hypothèse d'une réaction complète Al + CuO → Al_2O_3 + Cu, ce qui n'est jamais le cas expérimentalement, notamment en raison de la formation d'alliages Al_xCu_y.

II.3.2.2. DSC virtuelle vs DSC réelle

Nous considérons ici deux nanolaminés Al/CuO : le premier contient 10 bicouches Al/CuO de stœchiométrie 1:1 (n=10 ; *w* = 300 nm ; Al(100 nm)/CuO(200 nm)) et le deuxième contient 10 bicouches Al/CuO de stœchiométrie 1:1 (n=10 ; *w* = 600 nm ; Al(200 nm)/CuO(400 nm)). Les deux sont analysés par DSC sous Ar et avec une rampe de température de 10 °C/min. Le choix de travailler en proportion

stœchiométrique est d'éviter de travailler avec des échantillons similaires à ceux utilisés afin de paramétrer le modèle.

La réponse calorimétrique DSC (traits pleins de la **Figure II.15)** obtenue via notre modèle (DSC virtuelle) est comparée à la courbe DSC expérimentale (courbe pointillée de la **Figure II.15**).

Nous voyons que le modèle simule tous les exothermes obtenus expérimentalement : il prédit les trois étapes réactionnelles à 440 °C, 578 °C et vers 800 °C avec une bonne précision (±10 °C). La chaleur de réaction simulée est plus importante que celle mesurée expérimentalement (environ 20% plus élevée), particulièrement pour ce qui concerne le troisième pic, ce qui est dû au fait que l'on considère, lors des simulations, une réaction complète et que l'on néglige la formation d'alliages Al-Cu.

On note l'apparition d'un petit exotherme entre 200 et 300 °C sur les courbes expérimentales. Nous attribuons ce phénomène à une déshydratation ou une recristallisation tel que fréquemment observées dans la littérature.

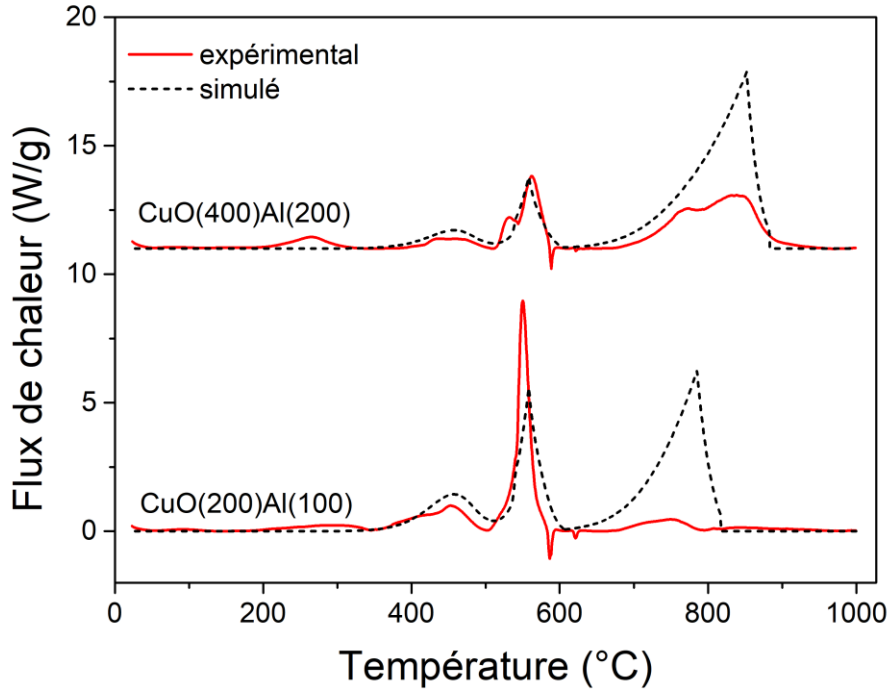


Figure II.15 *– Courbes DSC simulées (pointillés) et expérimentales (traits pleins) pour des empilements de dix bicouches Al/CuO 1:1 avec des épaisseurs de bicouche de 300 et 600 nm.*

Les courbes DSC présentées sur la **Figure II.16** correspondent à des nano-laminés Al/CuO 2:1 *w* = 400 nm (Al(200 nm)/CuO(200 nm)) caractérisés sous des rampes de température de 5, 10, 20 et 40 °C/min. Les traits pleins représentent les courbes mesurées expérimentalement et les courbes en pointillés correspondent aux résultats obtenus par simulation. On note notamment un bon accord sur le décalage des pics avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. L'énergie totale dégagée, correspondant à l'aire sous les courbes, est surestimée lors de la simulation en raison des approximations de ce modèle déjà mentionnées.

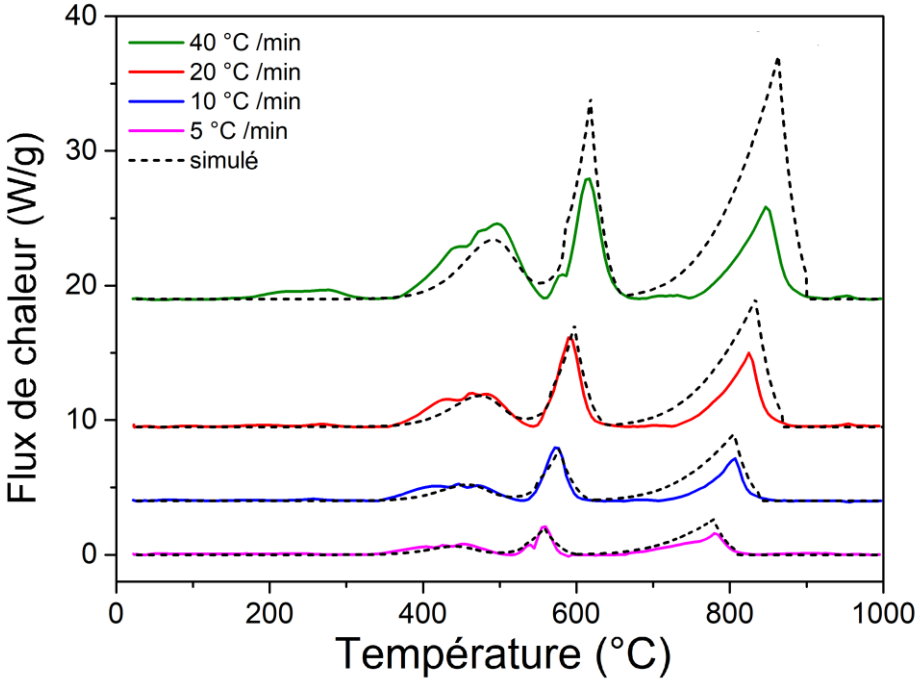


Figure II.16 *– Courbes DSC Simulées (pointillés) et expérimentales (traits pleins) pour des nanolaminés composés de dix bicouches Al/CuO 2:1 avec une épaisseur de bicouche de 400 nm.*

La surestimation de la chaleur de réaction concerne essentiellement le dernier pic exothermique (vers 800 °C), or les mécanismes responsables du vieillissement sont activés à basse température (premiers pics exothermiques). On peut donc conclure que malgré cette surestimation les résultats obtenus par simulation nous permettent de décrire la réaction des nanolaminés de façon satisfaisante vis-à-vis de l'application visée du vieillissement.

II.3.2.3. DSC sur nanolaminés recuits

Toujours dans l'objectif de valider notre modèle de vieillissement thermique, nous avons réalisé des expériences de vieillissement suivies d'analyse DSC et avons comparé avec les prédictions du modèle.

Nous considérons ici un nanolaminé Al/CuO composé de 10 bicouches de stœchiométrie 2:1 (n=10 ; w = 400 nm ; Al(200 nm)/CuO(200 nm)). La bicouche est recuite à 100 ou 200 °C pendant 14 jours puis analysé par DSC sous Ar et avec une rampe de température de 10 °C/min.

La **Figure II.17** compare les courbes DSC réalisées par simulation (courbes en pointillés) et expérimentalement (traits pleins), après dépôt, vieillis 14 jours à 100 °C et 200 °C.

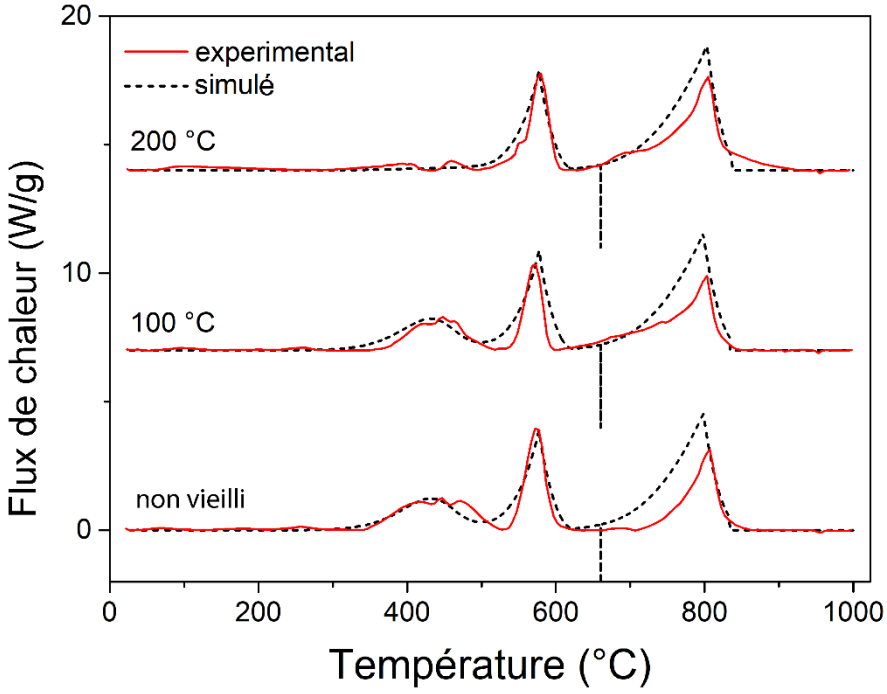


Figure II.17*. Courbes DSC virtuelles et réelles de nanlaminés composés de dix bicouches Al/CuO 2:1 avec une épaisseur de bicouche de 400 nm mesurées après dépôt, après un vieillissement de 14 jours à 100 et 200 °C.*

Après un vieillissement de 14 jours à 100 °C, on constate que le premier pic exothermique (350 °C - 500 °C) n'est que très peu affecté, seul 0,04 % du réservoir d'énergie est consommé. En revanche dans le cas d'un vieillissement durant 14 jours à 200 °C on constate la disparition de ce premier pic (15 % du réservoir consommé), que ce soit sur les résultats expérimentaux ou simulés, ce qui tend à confirmer la validité de notre modèle. On note que l'endotherme à 660 °C (fusion de l'Al) n'apparait pas sur les courbes expérimentales, ceci peut s'expliquer par la formation d'alliages Al-Cu dont les températures de fusion sont inférieures à celle de l'aluminium.

La comparaison des résultats mesurés et simulés tend à appuyer la validité de notre modèle de vieillissement thermique, notamment la disparition du premier exotherme des courbes DSC après un vieillissement accéléré à 200 °C. Dans la section suivante nous exploiterons donc notre modèle afin d'étudier le vieillissement des nanolaminés pour différentes durées, températures et configurations.

II.4. Exploitation du modèle pour la prédiction de vieillissement sur de longues durées

La validité de notre modèle étant vérifiée, nous consacrons cette section à l'étude du vieillissement thermique des nanolaminés Al/CuO sur le long terme (~40 ans) qui est la durée de vie maximale des systèmes pyrotechniques. En effet la prédiction de l'évolution des nanolaminés Al/CuO stockés à température ambiante ou à faible température est un enjeu majeur de cette thèse, et pour le devenir des dispositifs qui en feront usage au niveau des applications. Il est donc naturel de commencer cette section par l'étude du vieillissement à température ambiante sur plusieurs années ou l'approche expérimentale devient compliquée, donnant tout son sens à la modélisation prédictive.

II.4.1. Vieillissement à température ambiante

L'évolution du réservoir d'énergie d'un nanolaminé Al/CuO 2:1 ; épaisseur de bicouche de 400 nm (Al(200 nm)/CuO (200 nm)) stocké à température ambiante (25 °C) est tracée sur la **Figure II.18**. On note qu'à température ambiante le matériau évolue très peu. En effet même après 30 ans seulement l'avancement de réaction est 0.024%, c'est-à-dire que seulement 0,024 % du réservoir énergétique (enthalpie totale initiale) est consommé. Ces résultats sont cohérents avec les observations de la **section II.3.4**, dans laquelle nous avons vu que des températures de recuits supérieures ou égales à 200 °C sont nécessaires pour affecter la réponse thermique et modifier/effacer le premier pic de la courbe DSC. Après 30 ans à température ambiante, l'épaisseur des couches d'Al et de CuO est passée de 200 nm à 199,9 nm, respectivement, et on observe une augmentation de 0,01 nm de l'interface naturellement présente entre Al et CuO : on peut conclure qu'il n'y a pas de vieillissement.

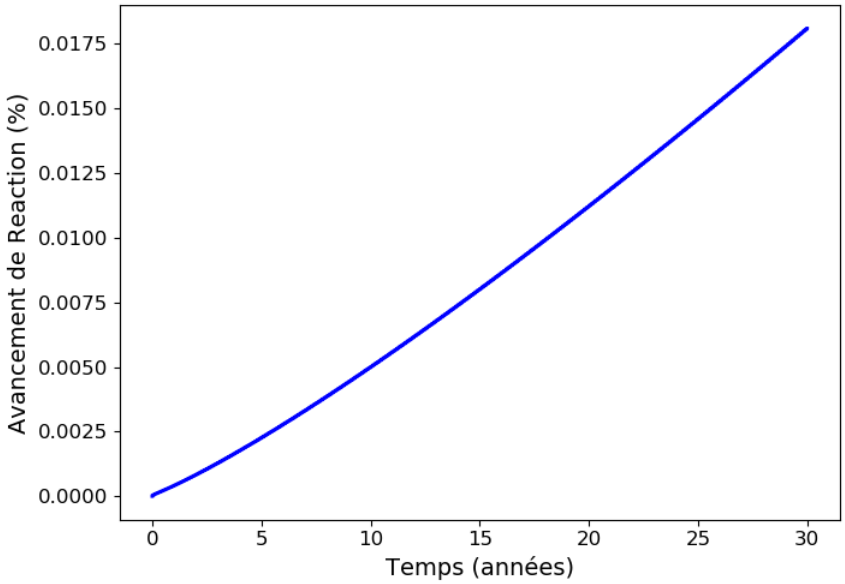


Figure II.18 *– Evolution de l'avancement de réaction en fonction du temps pour un nanolaminé Al/CuO 2:1 avec une épaisseur de bicouche de 400 nm à 25 °C.*

Ces prédictions tendent à confirmer que les nanolaminés Al/CuO sont extrêmement stables dans le temps s'ils ne sont pas soumis à des agressions thermiques importantes en dehors des considérations d'agressions chimiques ou mécaniques qui ne sont pas considérées dans ce travail. La question qui se pose désormais est la suivante : à partir de quelles températures l'effet du vieillissement devient-il significatif ?

II.4.2. Vieillissement lors du stockage en température

Le vieillissement accéléré consiste ici à agresser thermiquement les nanolaminés en les soumettant à des températures élevées. Nous considérons ici encore un nanolaminé Al/CuO 2:1 ; épaisseur de bicouche de 400 nm (Al(200 nm)/CuO (200 nm)). La **Figure II.19** montre l'évolution de l'avancement global de réaction sur une période d'un an. Après une année à 100, 150, 200, 250, 300, et 350 °C, la proportion du réservoir d'énergie consommé est 1,6%, 10,4%, 17,2%, 25,4 %, 36,7 % et 47,4%, respectivement.

On remarque clairement que le vieillissement du matériau ne se déroule pas de façon linéaire dans le temps. Selon la température appliquée sur le nanolaminé, différents paliers apparaissent correspondant aux différentes réactions implémentées dans le modèle. L'augmentation rapide observée au début des simulations correspond à la diffusion d'oxygène au travers de l'interface naturelle (premier pic exothermique observé sur les courbes DSC). Comme on pouvait s'y attendre, ce mécanisme activé à relativement basse température (440 °C lors des analyses DSC) est le plus susceptible d'influer sur le vieillissement des nanolaminés Al/CuO.

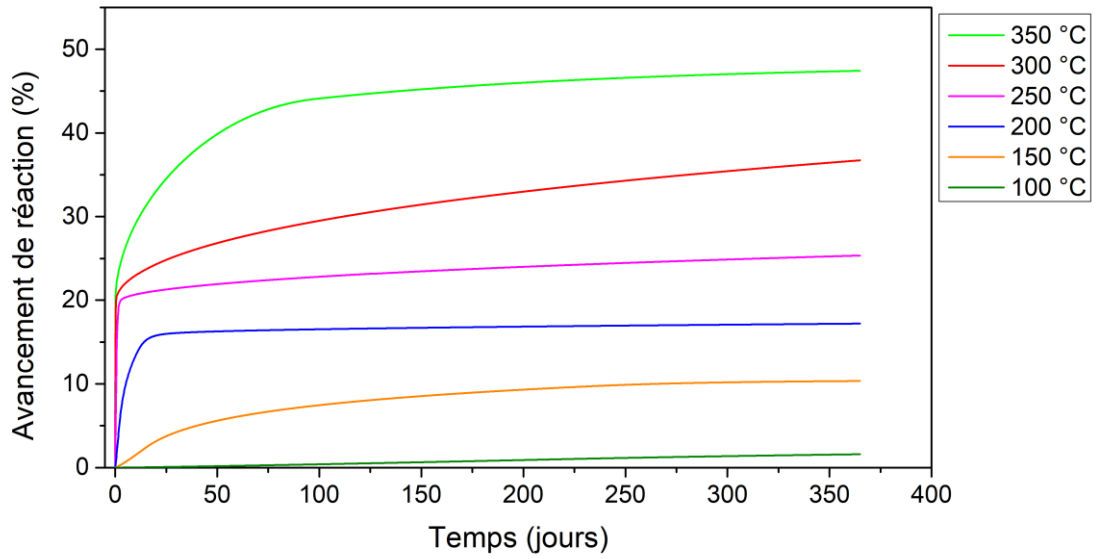


Figure II.19 *– Avancement de réaction en fonction du temps pour un nano-laminé Al/CuO 2:1 avec une épaisseur de bicouche de 400 nm à 100, 150, 200, 250, 300, et 350 °C.*

Bien qu'une perte de 2% du réservoir énergétique total puisse sembler négligeable, il est important de noter que celui-ci se traduit par une augmentation importante de l'épaisseur des interfaces (~ 2 nm) ce qui peut avoir une influence non négligeable sur les performances d'initiation/combustion et même bloquer la réaction donc rendre le matériau inutilisable.

II.4.3. Influence de la configuration des nanolaminés

Dans cette dernière section, nous souhaitons comparer l'effet de la stœchiométrie et de l'épaisseur des bicouches sur l'évolution de la structure et du réservoir énergétique caractérisé par l'avancement de réaction, d'un nanolaminé soumis à un vieillissement thermique.

La **Figure II.20** montre l'évolution de l'avancement de réaction et de la croissance de l'alumine aux interfaces sur 14 jours pour un nanolaminé Al/CuO 2:1 ; épaisseur de bicouche de 400 nm (Al(200 nm)/CuO (200 nm)) à 200 °C. Dans la suite, on se place donc dans le cas d'un avancement de réaction correspondant à l'effacement du premier pic exothermique des courbes DSC : soit 15%, occasionnant aussi la croissance d'une alumine amorphe aux interfaces de 11 nm.

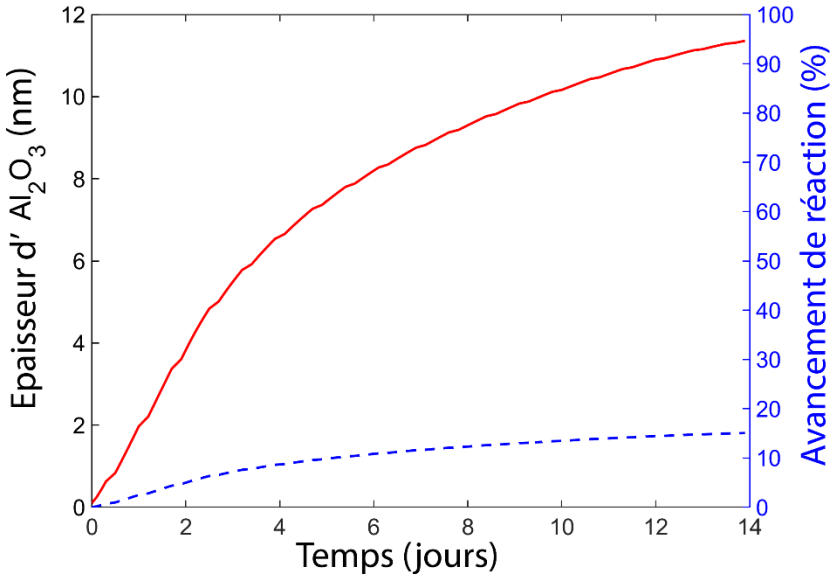


Figure II.20 *– Evolution de l'épaisseur d'alumine et de l'avancement de réaction au cours du temps d'un nanolaminé Al/CuO 2:1 ; épaisseur de bicouche de 400 nm (Al(200 nm)/CuO (200 nm)) à 200 °C.*

Bien que l'évolution de l'épaisseur de l'interface d'alumine soit la même pour toutes les configurations de nanolaminés, la stœchiométrie et l'épaisseur des bicouches influent sur l'avancement total de réaction comme le montre les courbes de la **Figure II.21.**

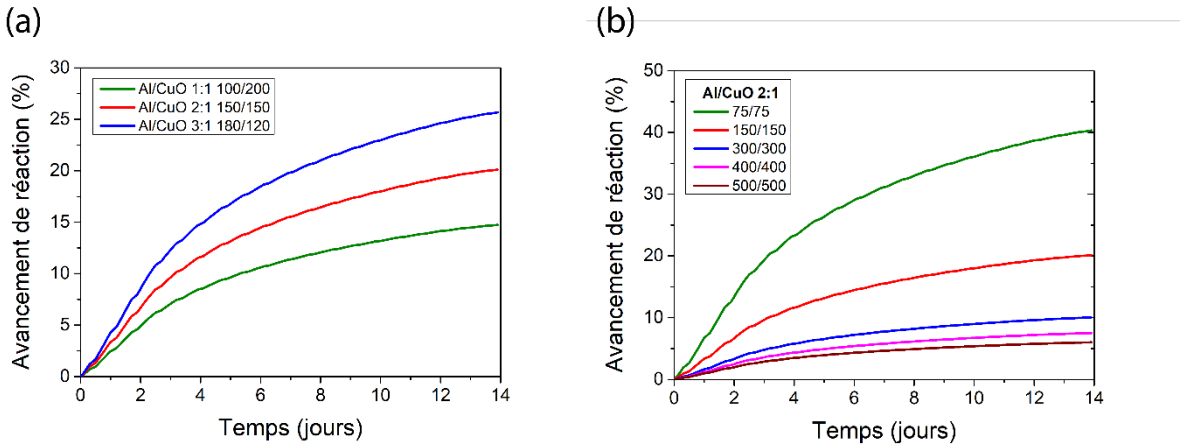


Figure II.21 *– Evolution de l'avancement de réaction au cours du temps pour (a) différentes stœchiométries et (b) épaisseurs de bicouches de nano-laminés Al/CuO durant 14 jours à 200 °C.*

La **Figure II.21(a)** montre la comparaison de l'évolution de l'avancement de réaction pour un vieillissement de 14 jours à 200 °C, pour les nanolaminés 1:1, 2:1 et 3:1, pour une épaisseur de bicouche de 300 nm. On observe que l'avancement de réaction, à vieillissement équivalent, est plus important pour des stœchiométries riches en aluminium, cela s'explique par une chaleur de réaction de plus en plus faible à mesure que l'on s'éloigne des proportions stœchiométriques. La **Figure II.21(b)** montre l'évolution de l'avancement de réaction pour un vieillissement de 14 jours à 200 °C, pour des nanolaminés 2:1 d'épaisseur de bicouche : 150 nm, 300 nm, 600 nm, 800 nm et 1000 nm. On observe que lorsque l'épaisseur de bicouche diminue, l'avancement de réaction augmente. Ce phénomène s'explique par le fait que le rapport de l'épaisseur des interfaces et de l'‘épaisseur totale du nanolaminé devient de moins en moins négligeable à mesure que l'épaisseur de bicouche diminue. Ainsi, après 14

jours à 200 °C, un nanolaminé Al/CuO 2:1 d'épaisseur de bicouche de 150 nm consommera 40 % de son réservoir énergétique alors qu'un nanolaminé Al/CuO 2:1 d'épaisseur de bicouche de 1000 nm n'en consommera que 6 %. Ce phénomène est illustré par les courbes DSC tracées sur la **Figure 22**. On observe qu'à stœchiométrie équivalente (Al/CuO 3:1), le volume occupé par les interfaces réduit la quantité d'énergie disponible à mesure que l'épaisseur des bicouches diminue, au point de ne plus en avoir suffisamment pour observer le dernier exotherme à 800 °C.

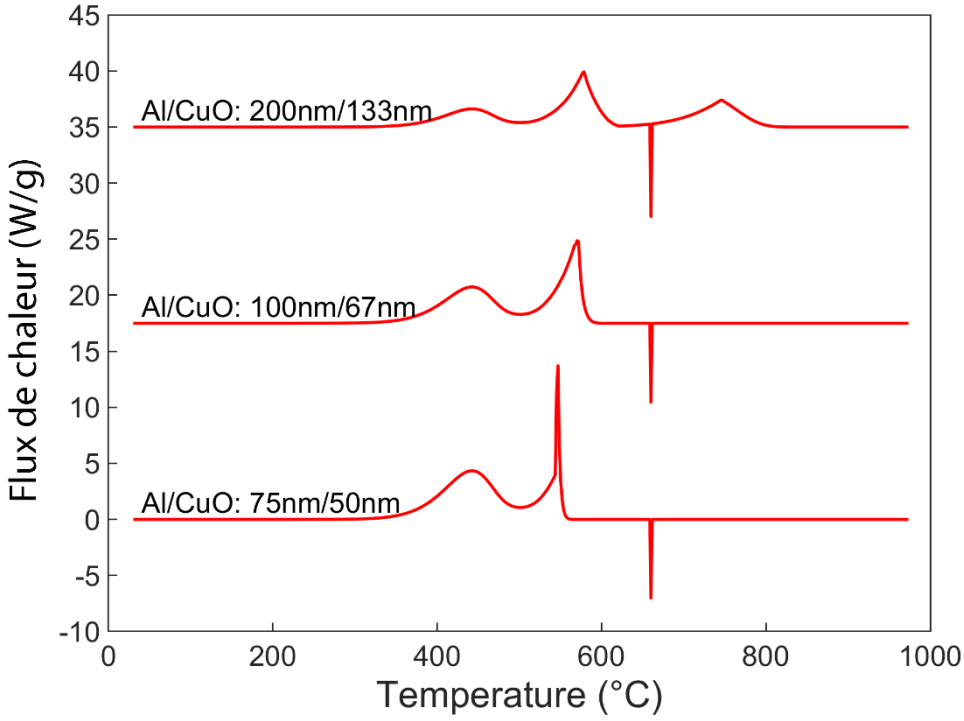


Figure II.22 *– Courbes DSC simulées pur des nano-laminés Al/CuO 3:1 pour différentes épaisseurs de bicouches.*

II.4.4. Equivalences temps/température

Dans le but de faciliter la mise en place de protocoles de vieillissement accélérés, les courbes tracées sur la **Figure II.23** représentent le temps nécessaire pour atteindre un vieillissement équivalent à 5, 10, 20 et 30 ans à température ambiante en fonction de la température de vieillissement accéléré. On définit ici le vieillissement comme l'évolution de l'avancement de réaction au cours du temps, c'est à dire l'évolution du réservoir d'énergie. On considère ici un nano-laminé Al(200 nm)/CuO (200 nm). Par exemple un vieillissement de 5 ans à 25 °C correspond à un vieillissement accéléré d'un jour à 100 °C, ou encore une minute à 200 °C.

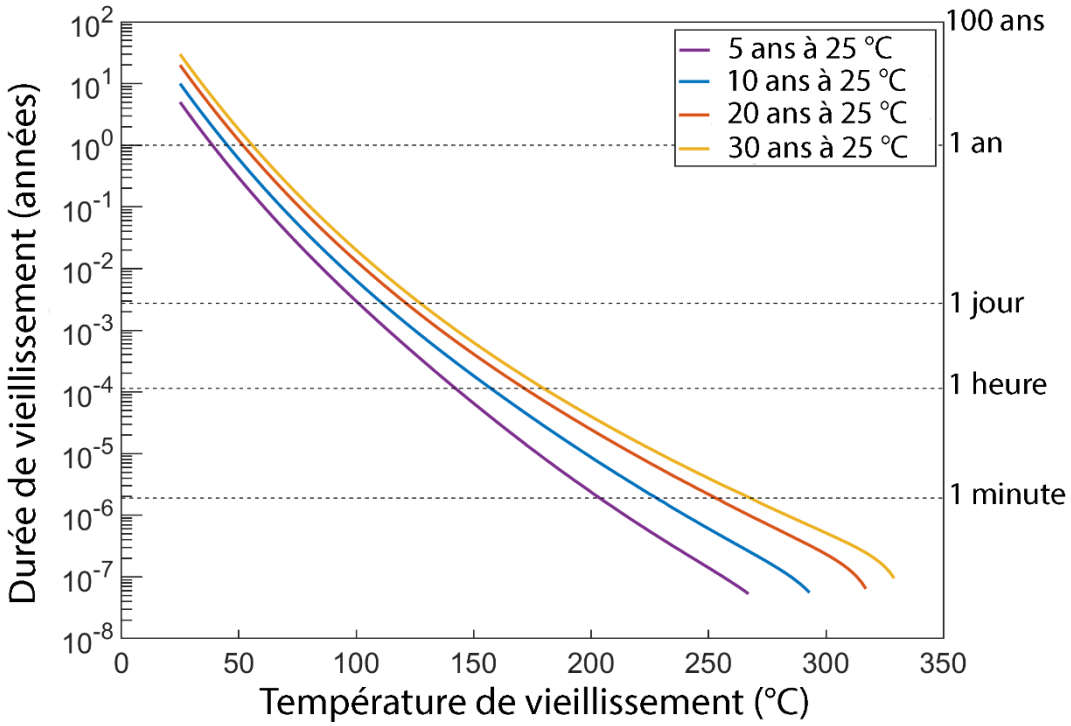


Figure II.23 *– Equivalence temps/température (vieillissement accéléré) pour le vieillissement durant 5, 10, 20 et 30 ans d'un nano-laminé Al/CuO 2:1 avec une épaisseur de bicouche de 400 nm à température ambiante.*

Comme évoqué plus tôt, la valeur de l'avancement total de réaction diffère selon la configuration du nano-laminé considéré. Néanmoins, le vieillissement considéré dans les simulations présentées sur la **Figure II.23** correspond à une évolution de l'épaisseur de l'interface identique pour toutes les configurations. Les courbes d'équivalences de cette figure sont donc valables pour toutes les stœchiométries et épaisseurs de bicouches.

La disparition du premier pic observé sur les courbes DSC correspond à un vieillissement notable des nano-laminés dans la mesure où elle marque la complétion du mécanisme dont l'activation est à la plus basse température parmi l'inventaire que nous avons dressé, c'est-à-dire la diffusion au travers de l'interface naturelle accompagné de la croissance d'une alumine amorphe, stœchiométrique. La **Figure II.24** représente les temps nécessaires afin d'atteindre un vieillissement équivalent à la disparition de ce premier exotherme.

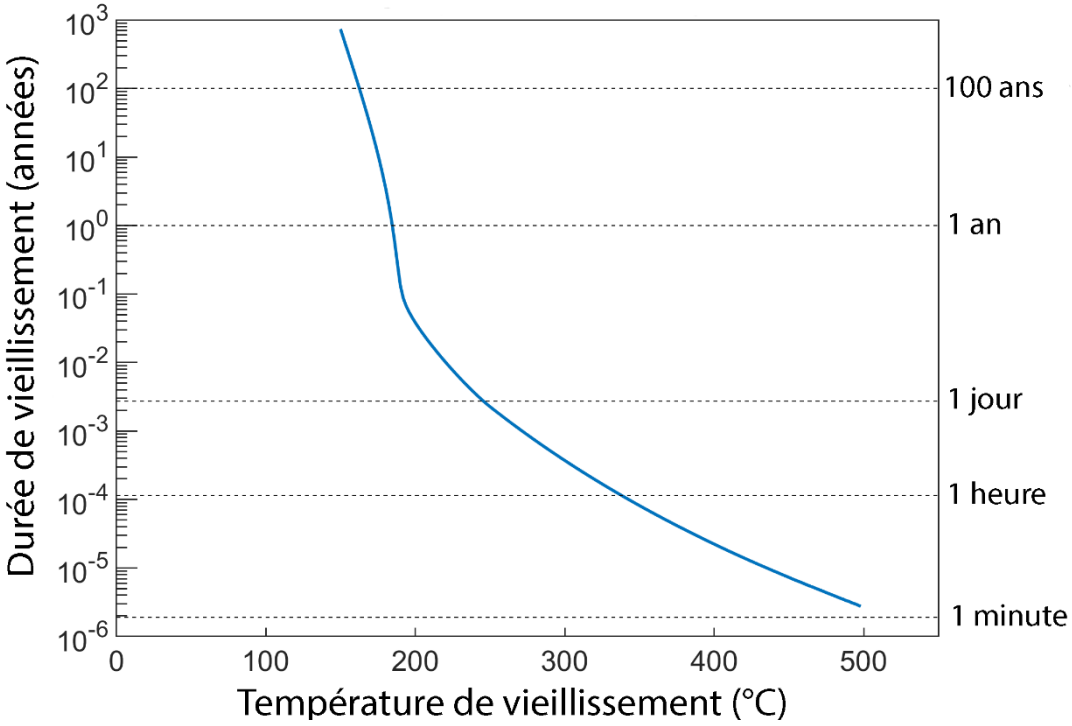


***Figure II.24**. Equivalence temps/température (vieillissement accéléré) pour atteindre l'effacement du premier exotherme observé sur les courbes DSC.*

On note immédiatement que pour une température de 150 °C, plusieurs centaines d'années seraient nécessaires pour atteindre un tel vieillissement. On peut donc raisonnablement affirmer qu'il est très peu probable d'obtenir un tel vieillissement dans des conditions normales de stockage. On remarque un point d'inflexion pour une température d'environ 200 °C, en deçà duquel, le nanolaminé vieillit peu, et au-delà duquel l'effet du vieillissement est accentué. Ce phénomène est cohérent avec les observations de la **Figure II.17**, où l'activation thermique du mécanisme responsable du premier exotherme de la DSC provoque sa disparition après un vieillissement à 200 °C. Ce point d'inflexion est une signature importante représentative di vieillissement des nanolaminés Al/CuO.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons une méthodologie permettant d'appréhender la modélisation du vieillissement des thermites, appliquée au cas Al/CuO. Nous avons en premier lieu présenté les systèmes modèles considérés dans notre étude et les méthodes théoriques développées pour caractériser les réactions à cinétiques lentes dans un matériau solide, telles que les méthodes isoconversionelles, la méthode de Kissinger, ou encore les « model-fitting ». Par la suite, nous avons détaillé notre étude expérimentale qui a permis de décrire les réactions à cinétique lente (basses températures) responsables de combustion lente dans les nanolaminés Al/CuO. Cette étude a permis d'établir un scénario de vieillissement thermique que nous avons proposé et sur lequel est basé notre modèle phénoménologique permettant l'étude théorique du vieillissement. De façon importante, nous avons identifié expérimentalement six mécanismes principaux :

1- La libération d'oxygène issu de la réduction du CuO vers 200 °C
2- La diffusion de l'oxygène au travers des interfaces naturelles à partir de 350 °C

3- La croissance d'alumine amorphe entre 350 °C et 500 °C
4- La transformation d'alumine amorphe en alumine gamma vers 500 °C
5- La croissance d'une couche uniforme d'alumine gamma vers 600 °C
6- La diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'alumine gamma, thermiquement activée à partir de 700 °C

Nous avons détaillé l'implémentation de ces mécanismes dans le modèle de vieillissement que nous avons élaboré et avons montré que ce modèle permet de simuler l'évolution de la structure et l'avancement de réaction au cours du temps et du régime de température choisi. Il permet notamment de connaitre l'évolution de l'épaisseur des différentes couches de réactifs (Al et CuO) et produits de réaction (Al_2O_3, Cu_2O et Cu). Le modèle permet également de prédire l'évolution du réservoir énergétique, ce qui offre par exemple la possibilité de réaliser des expériences virtuelles de calorimétrie différentielle à balayage.

Ensuite, nous avons validé le modèle à partir de quelques expériences dédiées et en comparant les résultats expérimentaux et simulés. Les résultats théoriques obtenus sont en bon accord avec les observations expérimentales. Notons la disparition du premier exotherme des courbes DSC après un recuit durant deux semaines à 200 °C.

Enfin, nous avons exploité le modèle dans le cas de vieillissement thermique sur de longues périodes qui ne peut pas être expérimenté. Les résultats que nous avons obtenus tendent à prouver que les nanolaminés Al/CuO vieillissent très peu lorsque la température est inférieure à 100 °C (0,024 % après un vieillissement de 30 ans à 25 °C). Ils sont donc stables dans le temps à l'ambiante. En revanche, bien que la structure et la composition des nanolaminés soit stable au cours du temps à l'ambiante, un épaississement des interfaces, aussi faible soit-elle, peut avoir des effets non négligeables sur la réactivité et impacter leur sensibilité à l'allumage.

L'étude des effets du vieillissement thermique sur les temps d'initiation ainsi que sur les caractéristiques de combustion nécessite alors le développement d'un modèle dédié. Nous développerons ce dernier point dans le chapitre suivant [16,17].

Chapitre III : Modèle d'initiation et de propagation de la réaction dans les nanolaminés Al/CuO - Evaluation des paramètres d'influence et de l'impact du vieillissement thermique

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le vieillissement des nanolaminés Al/CuO d'un point de vue chimique et structurel, ce qui nous a permis de dresser un inventaire des mécanismes réactionnels élémentaires des multicouches à basse température et en conditions de chauffage lent. Sur cette base expérimentale, nous avons élaboré un modèle de combustion lente qui permet de prédire l'évolution structurelle et chimique des multicouches en fonction de la rampe de chauffage sur des périodes allant de quelques minutes à plusieurs années. C'est donc un modèle tout à fait adapté à la simulation du vieillissement puisque lorsqu'on aborde le problème du vieillissement d'un matériau énergétique, on cherche avant tout à savoir comment ses performances énergétiques, lié à sa structure et composition chimique, seront affectées au cours du temps. Ici nous abordons l'initiation et la combustion auto-entretenue, c'est-à-dire, celle mise en œuvre lors de la propagation de la flamme sans apport d'énergie extérieure.

Nous commencerons par présenter les méthodes et outils théoriques développés pour prédire l'initiation d'un nanolaminé soumis à une densité de puissance locale, puis la propagation du front de combustion qui s'en suit. Nous présenterons tout d'abord un modèle simple 1D de diffusion-réaction, basé sur la diffusion de l'oxygène au travers de l'interface d'alumine et calibré à partir de données expérimentales. Suite à quoi, nous proposerons un modèle plus complet intégrant l'ensemble des mécanismes mis en évidence dans le chapitre précédent considérant la combustion lente et contrôlée. Nous exposerons les approches théoriques sur lesquelles reposent les deux approches. Nous comparerons les prédictions avec les mesures expérimentales à notre disposition. Par la suite nous exploiterons ces modèles afin de déterminer l'influence des principaux paramètres des nanolaminés (épaisseur couche, stœchiométrie notamment) sur les performances (temps initiation et vitesse de combution).

Dans un second temps, en associant l'ensemble des outils théoriques développés au cours de cette thèse, nous nous attèlerons à apporter des éléments de réponse à la principale problématique de cette thèse, à savoir : *comment le vieillissement influe-t-il sur les performances des nanolaminés Al/CuO ?*

III.1. Elaboration d'un modèle de diffusion-réaction simplifié

Initialement développés pour des applications de soudure [273–278], une grande variété de nanolaminés bimétalliques a été étudiée dans la littérature (Al/Ni [6–8,279] , Al/Pt [5]). Ces applications ont motivé de nombreuses études théoriques [141,280–284] visant à améliorer la connaissance des mécanismes responsables de la combustion de ces matériaux, et par conséquent à contrôler et optimiser leur réaction. La plupart des modèles existants considèrent généralement le système Al/Ni et reposent sur une description phénoménologique du processus de mélange des deux métaux couplés avec la diffusion thermique. L'évolution de la composition de ces bimétalliques est décrit par un transport de masse gouverné par un coefficient de diffusion effectif dépendant de la température suivant une loi

d'Arrhenius. Les paramètres (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation) sont généralement ajustés par rapport aux mesure expérimentales de vitesse de propagation du front de réaction.

En dépit des nombreuses études expérimentales menées sur les nanolaminés Al/CuO, il n'existe à ce jour aucun outil théorique permettant de prédire efficacement leurs caractéristiques d'initiation et de propagation de flamme. Amini-Manesh *et al.* [145] ont proposé d'étendre les modèles développés pour décrire la combustion des bimétalliques au nanolaminés Al/CuO. Par définition ces modèles sont simplistes car ils ne prennent pas en compte les réactions chimiques intermédiaires, telle les oxydations ou réaction intermétalliques, les réactions physiques de changement de phase, et considère, ce qui en limite leur prédictibilité lorsqu'ils sont appliqués aux multicouches thermites. En effet, les températures de réaction très élevées observées (plus de 2500 °C pour la plupart des thermites [58]) impliquent la fusion ainsi que la vaporisation des réactifs. De plus considérant le couple Al/CuO, plusieurs réactions intermédiaires ont lieu : notons la décomposition du CuO en Cu_2O et en Cu [285] mais aussi la production de complexes d'oxydes tels que $AlCuO_x$, ce qui mène à la formation de multiples interfaces entre les différentes espèces, chacune possédant des propriétés propres (diffusion, solubilité). Enfin, les nanolaminés étant déposés sur un substrat, il est nécessaire de considérer les pertes d'énergie par conduction thermique au travers de ce dernier [19,286] qui influent très grandement la propagation du front réactif jusqu'à l'extinction.

D'un point de vue méthodologique, le principal problème auquel on se trouve confronté lors de l'élaboration d'un algorithme de combustion rapide dans le cas d'un matériau énergétique est l'équilibre entre le temps de calcul et la précision des résultats.

L'objectif ici est le développement d'un modèle numérique visant à simuler les phénomènes d'initiation et de propagation, avec un faible temps de calcul tout en assurant une réalité des résultats théoriques. Compte tenu de cet objectif, nous avons choisi un modèle 1D + 1D de diffusion-réaction de l'oxygène, seule espèce considérée diffusante, basée sur l'approche simplifiée du modèle de Deal et Grove [287] initialement élaboré pour modéliser l'oxydation du silicium. L'avantage de cette approche réside dans l'expression du transport de l'oxygène en tant que flux, ce qui permet d'éviter de discrétiser le système suivant la direction de diffusion (perpendiculaire à l'empilement des couches). Ce modèle est facilement paramétrable et ne nécessite aucune hypothèse quant au type de migration de matière. L'équation de diffusion-réaction de l'oxygène suivant l'épaisseur du nanolaminé sera ensuite couplé à l'équation de la chaleur 1D suivant la direction de propagation du front de combustion (voir **Figure III.1**).

Ce découplage en 2 modèles 1D est justifiée par le fait que les valeurs de diffusivités thermiques sont largement plus élevées que celles du transport de masse, donc elles peuvent être traitées indépendamment. De plus, le rapport de la dimension du système suivant la direction de propagation (de quelques mm à plusieurs cm) par rapport à l'épaisseur du nanolaminé (axe z de la **Figure III.1(a)**, de l'ordre du µm) est $>10^4$. Ainsi, la température peut être considérée uniforme suivant l'épaisseur du nanolaminé. Dans ce qui suit le modèle est détaillé.

III.1.1. Description du système et des équations du modèle

Le système modèle est un nanolaminé Al/CuO constitué de n bicouche Al/CuO d'épaisseur w caractérisé par un rapport massique des réactifs Al:CuO ς:1 et déposé sur un substrat caractérisé par une conductivité thermique λ_s. On considère que chaque couche est séparée par une fine couche d'alumine, Al_2O_3 amorphe, *am-*Al_2O_3 d'épaisseur d. Notons que les couches d'interface des nanolaminés fabriqués

au LAAS ont été observées par TEM (cf. **Chapitre II. 2.1**) : d'épaisseur comprise entre 2-5 nm, ces couches interfaciales sont formées d'un mélange de Al, Cu et O.

Le nanolaminé initialement à température ambiante T_a = 25 °C, est initié en son extrémité gauche, en appliquant un flux de puissance *P*, sur une longueur 750 µm correspondant aux conditions

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la réaction aluminothermique entre l'aluminium et l'oxyde de cuivre se déroule suivant deux étapes :

1. D'abord, vers 200 °C, le CuO se décompose en Cu_2O. Les atomes d'oxygène libérés diffusent au travers de la couche de Cu_2O et de l'interface d'Al_2O_3 et vont oxyder la couche d'Al (voir détail **Figure III.1(c)**). Cette première étape entraine un accroissement de l'interface d'alumine ainsi que de la couche de Cu_2O. La couche de CuO, quant à elle, finit par disparaitre dans des conditions stœchiométriques où riche en aluminium.

$$2Al + 6CuO \rightarrow Al_2O_3 + 3Cu_2O \qquad \text{(III.1)}$$

2. Une fois la décomposition du CuO achevée, la couche de Cu_2O se décompose à son tour en Cu + O.

$$2Al + 3Cu_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6Cu \qquad \text{(III.2)}$$

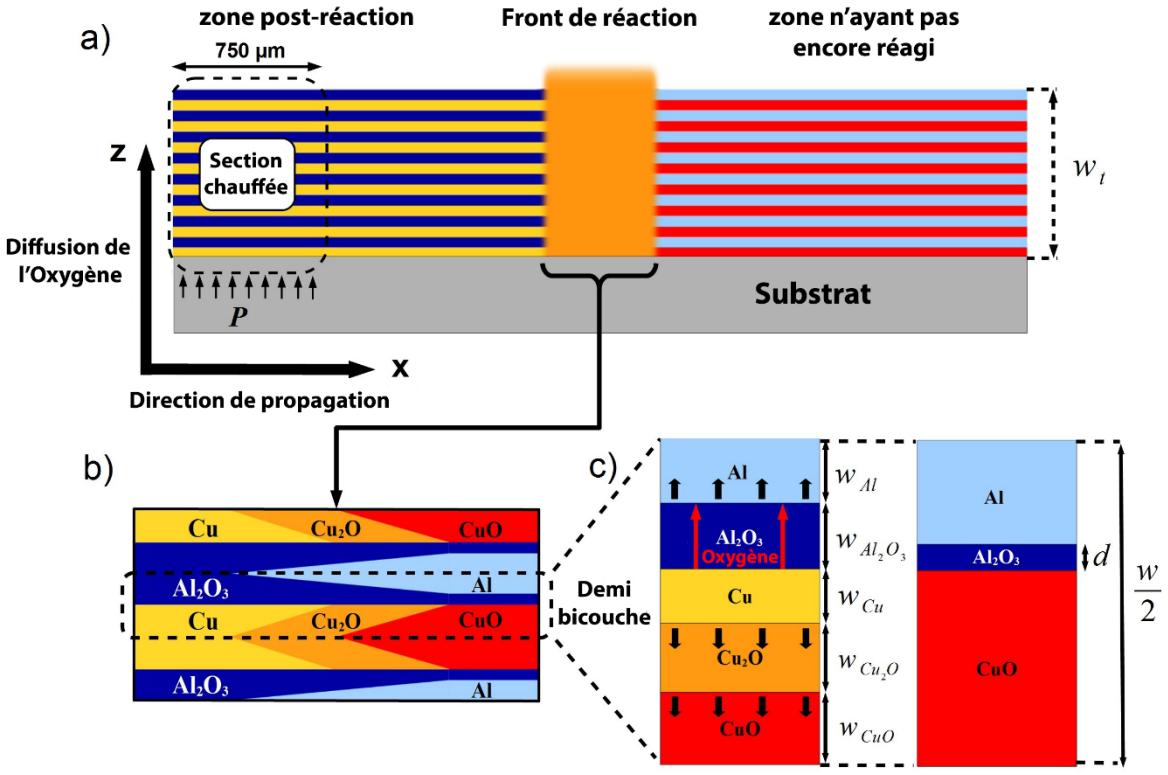


Figure III.1. (a) *Vue schématique illustrant le système : l'initiation est obtenue par l'application d'une densité de puissance à une extrémité du nanolaminé, puis le front de réaction se propage le long de la thermite.* ***(b)*** *Une vue agrandie de la zone de réaction montre l'évolution des espèces aux environs du*

front de réaction. ***(c)*** *vue détaillée d'une bicouche montrant la diffusion de l'oxygène à travers les différentes interfaces.*

III.1.1.1. Migration de l'oxygène

Au cours de la première étape, la loi de conservation de la masse exprimée dans l'approximation du flux aux interfaces s'écrit :

$$\emptyset = \frac{D_{Cu2O}\left(C_{CuO/Cu2O} - C_{Cu2O/Al2O3}\right)}{w_{Cu2O}} = \frac{D_{Al2O3}\left(C_{Cu2O/Al2O3} - C_{Al2O3/Al}\right)}{w_{Al2O3}} = \upsilon \times C_{Al2O3/Al} \quad \text{(III.3)}$$

L'approximation du flux est fréquemment utilisée dans la littérature [287] afin de modéliser l'oxydation. C_{ij} représente la concentration d'oxygène à l'interface entre les espèces *i* et *j*, en mol.m^{-3}. w_j est l'épaisseur de la couche *i* et D_i est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'espèce *i*, il s'exprime sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$D_i = D_{0i}\, exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad \text{(III.4)}$$

Avec D_{0i} facteur pré-exponentiel en m².s^{-1} et E_i l'énergie d'activation en J.mol^{-1} relatifs au processus *i*.

La constante υ représente la vitesse d'oxydation de l'aluminium. Théoriquement la valeur de υ augmente avec la température, cependant sa valeur est de l'ordre de plusieurs milliers de m.s^{-1}, ce qui dans le cas présent correspond à une réaction spontanée. Par conséquent nous avons choisi, par commodité, de fixer sa valeur à 3000 m.s^{-1} dans notre modèle.

Une équation similaire à l'**équation (3)** permet de décrire la décomposition du Cu_2O en Cu + O s'opérant lors de la deuxième phase de la réaction :

$$\emptyset = \frac{D_{Cu}\left(C_{Cu2O/Cu} - C_{Cu/Al2O3}\right)}{w_{Cu}} = \frac{D_{Al2O3}\left(C_{Cu/Al2O3} - C_{Al2O3/Al}\right)}{w_{Al2O3}} = \upsilon \times C_{Al2O3/Al} \quad \text{(III.5)}$$

III.1.1.2. Equation de la chaleur

Considérant le temps *t* et la température *T*, l'équation de la chaleur appliquée au nanolaminé suivant la direction de propagation de la réaction (x) s'écrit :

$$\frac{dH(x,t)}{dt} = \lambda_t \frac{d^2T(x,t)}{dx^2} + \frac{\phi \times \mathrm{Q}}{w/2} + \frac{P}{w_t} - \frac{\sigma(T^4(x,t) - T_a^4)}{w_t} - \frac{h_c(T(x,t) - T_a)}{w_t} - \frac{\lambda_s}{w_t \times w_s}(T(x,t) - T_a) \quad \text{(III.6)}$$

Le terme $\frac{dH(x,t)}{dt}$ représente la variation d'enthalpie H, en J.m^{-3} en fonction du temps. ($\lambda_t \frac{d^2T(x,t)}{dx^2}$) est le terme de diffusion de la chaleur, λ_t étant la conductivité thermique moyenne du matériau composite. $\frac{\phi \times \mathrm{Q}}{w/2}$ représente l'énergie dégagée par la réaction exothermique d'oxydation de l'Al, avec Q la chaleur de réaction théorique, en J.mol^{-1}. Cette chaleur de réaction, générée à l'interface Al_2O_3/Al, est distribuée sur une demi-bicouche justifiant le dénominateur $w/2$ où w est l'épaisseur d'une bicouche. Le terme $\frac{P}{w_t}$ décrit la densité de puissance appliquée sur le multicouche, avec w_t l'épaisseur totale du nanolaminé. Les trois derniers termes correspondent aux pertes de chaleurs par radiation, convection et conduction au travers du substrat. La constante de Stephan-Boltzmann (σ) et le coefficient de convection (h_c) valent 1,38 × 10^{-23} m^2.kg.s^{-2}.°C^{-1} et 10 W.m^{-2}.°C^{-1}, respectivement. La conductivité thermique du substrat (λ_s) se situe entre 0,1 et 100 W.m^{-1}.°C^{-1}, étant donné que le substrat peut être un polymère, du verre, de la céramique ou encore un matériau hautement conducteur de chaleur tel que le silicium. La constante w_s est l'épaisseur du substrat et T_a la température ambiante. Le dénominateur du dernier terme $w_t \times w_s$ exprime le fait que la conduction s'effectue à travers le substrat mais que la perte de chaleur est répartie sur l'épaisseur totale du nanolaminé.

L'enthalpie totale H inclue la chaleur sensible, c'est à dire la quantité de chaleur échangée sans transition de phase physique, ainsi que la chaleur latente qui représente les transitions de phase. L'ensemble s'écrit :

$$H(x,t) = H_a + C_t(T(x,t) - T_a) + \sum_{T_i > T_a} h_i\, \theta(T(x,t) - T_i) \quad \text{(III.7)}$$

Ici, H_a est l'enthalpie du système à température ambiante et C_t est la capacité calorifique moyenne du nanolaminé, en J.m^{-3}.°C^{-1}. h_i représente l'enthalpie par unité de volume correspondant à la transition de phase d'une espèce donnée à la température T_i, θ est la fonction de Heaviside : $\theta = 0$ pour $T < T_i$ et $\theta = 1$ pour $T > T_i$. Lorsque la température de fusion d'une des espèces en présence est atteinte, la quantité d'énergie nécessaire à la transition de phase est soustraite de l'enthalpie totale proportionnellement au volume occupé par l'espèce considérée.

On considère une température plafond au-delà de laquelle la réaction ne se déroule plus sur le substrat initial. Autrement dit, au-delà de cette température T_{max}^{front}, le nanolaminé s'est désintégré et poursuit éventuellement la réaction dans l'atmosphère environnent. Faute de connaitre la température de désintégration du nanolaminé, nous considérons la température de vaporisation des espèces présente et nous fixons T_{max}^{front} à celle la plus basse, i.e. la température de vaporisation du Cu_2O (à 1797 °C). En résumé, pour chaque cellule atteignant la température de 1797 °C nous considérons que la vaporisation du Cu_2O provoque la désintégration du nanolaminé. Ainsi, notre modèle décrivant uniquement les réactions en phase condensée, le calcul est arrêté pour la cellule considérée. Les modèles de combustion de nanolaminés publiés (c.f. **chapitre I**) à ce jour dans la littérature n'incluent pas cette température limite car ils ont, pour la plupart, été développés pour des couples bimétalliques dont la chaleur de

réaction est très inférieure à celle des thermites. Le choix d'imposer une température limite sera débattu dans les paragraphes résultats.

III.1.1.3. Schéma numérique

La résolution numérique des **équations (3), (5)** et **(6)** s'effectue par la méthode des différences finies. Les discrétisations temporelle et spatiale sont choisies en accord avec les valeurs des diffusivités ainsi que de l'augmentation de température entre chaque pas de temps. Dans le but de diminuer le temps de simulation, nous avons choisi un pas de temps adaptatif, de manière à ce que la variation de température entre chaque pas de temps soit inférieure à 0.1 °C. La température de réaction Al+CuO étant de plusieurs milliers de degrés Celsius, une variation de température aussi faible que 0.1 °C implique donc une très faible variation des épaisseurs des couches constituants le nanolaminé. En pratique le pas de temps varie entre 10^{-10} et 10^{-13} s.

Les dérivées spatiales sont approximées par des différences centrées de second ordre. Bien qu'inferieure aux longueurs déposées expérimentalement, la longueur de 3 mm est suffisante pour atteindre un régime stable de propagation du front de flamme. La direction de propagation (axe x de la **Figure III.1(a)**) est discrétisée avec un pas d'espace Δx = 3 µm. Le pas de temps minimum respecte le critère de stabilité $\Delta t \ll \Delta x^2/D_{th}$, où D_{th} est la diffusivité thermique. La diffusivité thermique moyenne utilisée dans nos calculs dépend de la stœchiométrie, mais est toujours inférieure à celle de l'aluminium en raison de la présence de CuO, qui possède une diffusivité nettement plus faible. En considérant la diffusivité thermique de l'aluminium ($10^{-4}m^2s^{-1}$), on obtient $\Delta t << 10^{-7}$ s.

III.1.1.3. Paramétrage

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène utilisés afin de paramétrer ce modèle ont été obtenus soit directement dans la littérature, soit ajustés à partir de travaux existants. Le **III.Tableau 1** regroupe les énergies d'activations et les pré-facteurs utilisés pour décrire la diffusion de l'oxygène dans chacun des matériaux.

En résumé, les coefficients de diffusion de l'oxygène au travers des couches de Cu et Cu_2O sont tirés de [288], alors que le coefficient de diffusion de l'oxygène au travers de l'interface d'Al_2O_3 a été ajusté d'après les expériences menées par Egan *et al.* [289]. Ces derniers ont déposé des nanolaminés Al/CuO sur un fil de platine par pulvérisation cathodique. Par ce biais, les nanolaminés sont soumis à des rampes de températures de plus de 10^5 °C.s^{-1}. Ces expériences ont permis de mesurer les températures d'initiation de leurs nanolaminés en fonction de l'épaisseur des couches. En se basant sur ces résultats nous avons ajusté le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans l'alumine afin de paramétrer notre modèle. La dépendance des chaleurs spécifiques propres à chaque matériaux a été prise en compte en utilisant les équations fourni par la base de donnée du *National Institute of Standards and Technology* [290].

Tableau III.1. *Coefficients de diffusion de l'oxygène dans les différents matériaux : valeurs des énergies d'activations et des pré-facteurs exponentiels.*

Matériau	Paramètres	Source
Al_2O_3	$D_{0\ Al_2O_3} = 9 \times 10^{-5} m^2.s^{-1}$ $E_{a\ Al_2O_3} = 140\ kJ.mol^{-1}$	Ajusté d'après [289]
Cu_2O	$D_{0\ Cu_2O} = 1{,}16 \times 10^{-6} m^2.s^{-1}$ $E_{a\ Cu_2O} = 67{,}3\ kJ.mol^{-1}$	[288]
Cu	$D_{0\ Cu} = 1{,}16 \times 10^{-6} m^2.s^{-1}$ $E_{a\ Cu} = 67{,}3\ kJ.mol^{-1}$	[288]

III.2. Elaboration d'un modèle complet incluant les mécanismes de combustion lente

La combustion autoentretenue et donc rapide du nanolaminé est très différent à de nombreux égard de la modélisation à basse température et faible vitesse de chauffe (< 100 °C/min) que nous avons abordé dans le **chapitre II**. En effet, lors d'une initiation brutale, le front de montée en température dans le matériau est très rapide (10^3-10^5 °C/s [19,32,289]) et des phénomènes de chocs thermiques et même des délaminations mécaniques peuvent affecter la structure du matériau, impactant alors le mode de transport de la matière soit dans la nature même des espèces en migration, soit par la nature évolutive des défauts dans la matrice de diffusion. Considérant le cas des nanolaminés Al/CuO, plusieurs questions se posent. Les mécanismes observés à vitesse de chauffe lente permettent-ils de décrire aussi les processus d'initiation et/ou de propagation de la réaction dans ces matériaux ? Sinon, jusqu'à quelle vitesse de chauffe les processus chimiques caractériser sous faibles rampe thermique sont-il valables ? Afin de répondre à ces interrogations, nous avons choisi d'incorporer l'ensemble des mécanismes du modèle de combustion lente présenté dans le **chapitre II** dans le modèle simplifié développé ci-dessus et de comparer les résultats. Pour rappel, ces mécanismes sont au nombre de 7 :

(8) La diffusion de l'oxygène au travers des interfaces naturelles formées après dépôt.
(9) La diffusion d'oxygène au travers de l'alumine amorphe *am-Al_2O_3*.
(10) Le relargage d'oxygène résultant de la réduction du CuO en différentes étapes.
(11) La diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'alumine endommagée appelée *damaged-Al_2O_3*.
(12) La transformation de l'alumine amorphe en une alumine gamma poreuse.
(13) La diffusion de l'oxygène au travers de l'alumine γ.
(14) La densification du CuO.

Ainsi, dans ce deuxième modèle, au lieu de considérer la diffusion de l'oxygène à travers une interface d'alumine unique, nous prenons ici en compte la formation de différents types d'alumine. Le flux d'oxygène à travers l'ensemble des espèces présente est décrit par un système d'équations similaires aux **équations (3)** et **(5)** :

$$\emptyset = \frac{D_{Cu2O}\left(C_{CuO/Cu2O} - C_{Cu2O/Al_xCu_yO_z}\right)}{w_{Cu2O}} \qquad \text{(III.8)}$$

$$= \frac{D_{Al_xCu_yO_z}\left(C_{Cu2O/Al_xCu_yO_z} - C_{Al_xCu_yO_z/damaged-Al_2O_3}\right)}{w_{Al_xCu_yO_z}}$$

$$= \frac{D_{damaged-Al_2O_3}\left(C_{Al_xCu_yO_z/damaged-Al_2O_3} - C_{damaged-Al_2O_3/am-Al_2O_3}\right)}{w_{damaged-Al_2O_3}}$$

$$= \frac{D_{am-Al_2O_3}\left(C_{damaged-Al_2O_3/am-Al_2O_3} - C_{am-Al_2O_3/porous\ \gamma-Al_2O_3}\right)}{w_{am-Al_2O_3}}$$

$$= \frac{D_{porous\ \gamma-Al_2O_3}\left(C_{am-Al_2O_3/porous\ \gamma-Al_2O_3} - C_{porous\ \gamma-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3}\right)}{w_{porous\ \gamma-Al_2O_3}}$$

$$= \frac{D_{\gamma-Al_2O_3}\left(C_{porous\ \gamma-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3} - C_{\gamma-Al_2O_3/Al}\right)}{w_{\gamma-Al_2O_3}}$$

$$= \upsilon \times C_{Al2O3/Al}$$

∅ est le flux d'oxygène à travers les couches, C_{ij} représente la concentration d'oxygène à l'interface entre les espèces *i* et *j*, en mol.m^{-3}. w_j est l'épaisseur de la couche *i* et D_i est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'espèce *i*, il s'exprime sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$D_i = D_{0i}\ exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \qquad \text{(III.9)}$$

Avec D_{0i} facteur pré-exponentiel en m².s^{-1} et E_i l'énergie d'activation en J.mol^{-1}, relativement au matériau i.

Ce flux est ensuite introduit dans l'équation de la chaleur de manière identique au modèle simplifié (**équation (6)**). Les réactions de fusion endothermiques des différentes espèces chimiques sont prises en considération dans le bilan thermique calculé.

Résolution numérique

La résolution numérique des **équations (6) et (8)** s'effectue par la méthode des différences finies en suivant le même schéma numérique que celui décrit précédemment.

Paramétrage

Les paramètres utilisés dans ce modèle sont identiques à ceux du modèle de vieillissement décri dans le chapitre précédent, le **Tableau III.2** reprend les valeurs des différents paramètres.

***Tableau III.2**. Paramètres du modèle pour chaque mécanisme.*

Mécanisme	Paramètres
Diffusion au travers des interfaces naturelles $Al_xCu_yO_z$.	$D_{0\ Al_xCu_yO_z}$ = 1×10^{-7} m²/s $E_{a\ Al_xCu_yO_z}$ = 100 kJ/mol
Diffusion de l'oxygène au travers de $am\ Al_2O_3$.	$D_{0\ am\ Al_2O_3}$ = $1{,}67 \times 10^{-11}$ m²/s $E_{a\ am\ Al_2O_3}$ = 120 kJ/mol
Relargage d'oxygène issue de la réduction du CuO.	A_O= $1{,}3 \times 10^{4}$ s^{-1} $E_{a\ O}$ = 90 kJ/mol n = 1,2 c_O = 0,18
Diffusion de l'oxygène au travers de *damaged* Al_2O_3.	$D_{damaged\ \gamma Al_2O_3} = \infty$ v_0 = 3×10^{-8}
Transformation de phase polymorphe *amorphe* → *γ-Al₂O₃*.	$v_{0\ am\to\gamma}$ = $1{,}5 \times 10^{7}$ m/s $E_{a\ am\to\gamma}$ = 206 kJ/mol
Diffusion de l'oxygène au travers de $porous\ \gamma - Al_2O_3$.	w_{porous}^{max} = 21 nm A_{porous} = 700
Diffusion de l'oxygène au travers de $\gamma - Al_2O_3$.	$D_{0\ \gamma Al_2O_3}$ = 5×10^{-5} m²/s $E_{a\ \gamma\ Al_2O_3}$ = 290 kJ/mol
Densification du CuO	$k_{0_{CuO\ shrinkage}}$ = 3×10^{-10} s^{-1} $E_{a\ CuO\ shrinkage}$ = 177 kJ/mol
Cu_2O	$D_{0\ Cu_2O}$ = $1{,}16 \times 10^{-6} m^2.s^{-1}$ $E_{a\ Cu_2O}$ = $67{,}3\ kJ.mol^{-1}$
Cu	$D_{0\ Cu}$ = $1{,}16 \times 10^{-6} m^2.s^{-1}$ $E_{a\ Cu}$ = $67{,}3\ kJ.mol^{-1}$

III.3. Bancs expérimentaux

Avant de présenter les résultats de modélisation de l'initiation et combustion rapide, nous présentons les bancs expérimentaux qui ont été utilisés au LAAS pour caractériser plusieurs nanolaminés Al/CuO. Certaines de ces caractérisations ont été utilisées pour paramétrer les modèles et d'autres, ont fourni des données expérimentales permettant de discuter de la prédiction de nos approches théoriques.

III.3.1. Caractérisation de l'initiation

Le nanolaminé Al/CuO est déposé sur un substrat de verre sur lequel est déposé et structuré un filament en Ti d'épaisseur 300 nm (résistance ~2 ohms). Un courant compris entre 100 mA à 2 A est envoyé dans le filament à l'aide d'une alimentation pyrotechnique (NIMTECH AKLV16) pendant 10 s. Le courant (I) et la tension (U) aux bornes du filament sont enregistrés sur un oscilloscope (Tektronix DPO 4054). La puissance P est alors calculée $P = I \times U$ afin de s'affranchir de la variation de la résistance avec la température. Le « flash » lumineux produit lors de l'initiation des nanolaminés est détecté par une photodiode (VISHAY, référence BPV10) polarisée à 3,3 V et placée à 4 cm au-dessus de la thermite afin de capturer la lumière émise lors de la réaction Al/CuO. Le courant émis par la photodiode en réponse à une illumination est mesuré au travers d'une résistance de 1 kΩ. Le principe de la mesure est schématisé sur la **Figure III.2**.

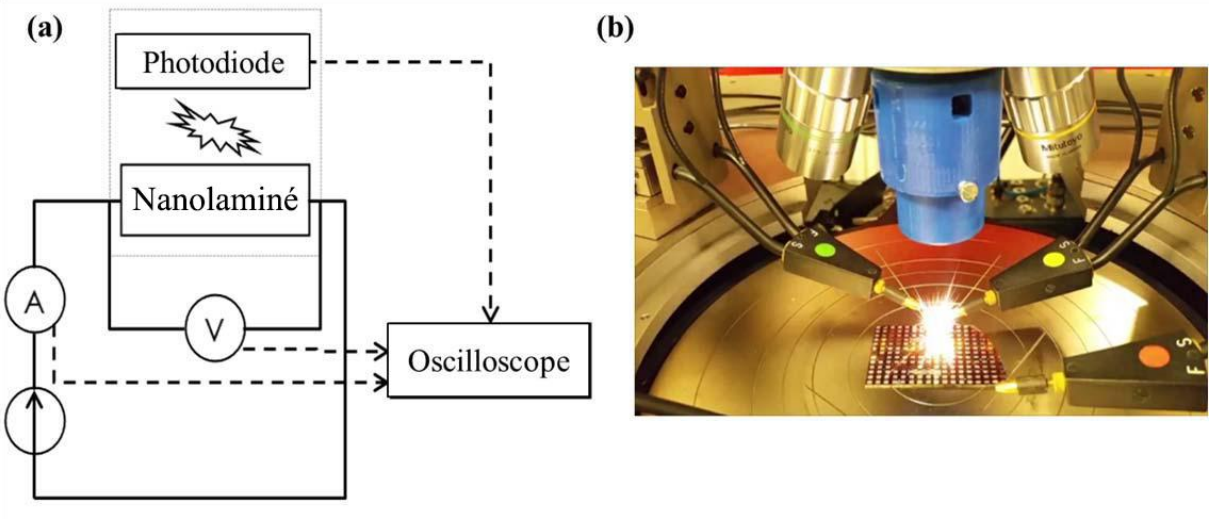


Figure III.2. (a) *Schéma du montage électrique utilisé afin de caractériser les temps d'initiation des nano laminés et* ***(b)*** *photo du dispositif capturée pendant une mesure.*

La **Figure III.2** présente une vue schématique et une photo du montage expérimental. On définit ici le temps d'initiation comme la différence de temps entre le moment où le courant est injecté dans le filament résistif et le moment où la photodiode détecte une émission de lumière caractéristique de la réaction aluminothermique.

III.3.2. Caractérisation de la vitesse de propagation du front de combustion

La propagation du front de combustion, aussi appelé front de flamme, est observée à l'aide d'une caméra haute vitesse Photron SA3 capable de capturer 120 000 images par seconde (Cf. **Figure III.3**). Une bande de nanolaminé Al/CuO de 6 cm de long et 1,6 mm de large est déposée sur un substrat isolant thermiquement (verre ou Kapton). Trois filaments en titane de 100 µm de large (300 nm d'épaisseur) sont disposés sous la bande de nanothermite et à chaque extrémité de la bande de thermite tel que schématisé sur la **Figure III.3**. Le premier est placé à l'extrémité gauche du nanolaminé pour l'initier. Les deux autres filaments, espacés de 0,8 cm, et situés à l'extrémité droite, permettent de capturer le passage du front de combustion et d'en mesurer la vitesse : un courant de 40 mA est appliqué dans ces deux filaments, la tension est mesurée avec un oscilloscope afin de détecter le passage du front de combustion. Ce double dispositif permet d'obtenir une mesure fiable et précise de la vitesse de propagation. Notons que la vitesse est aussi obtenue par analyse des images obtenues par la caméra.

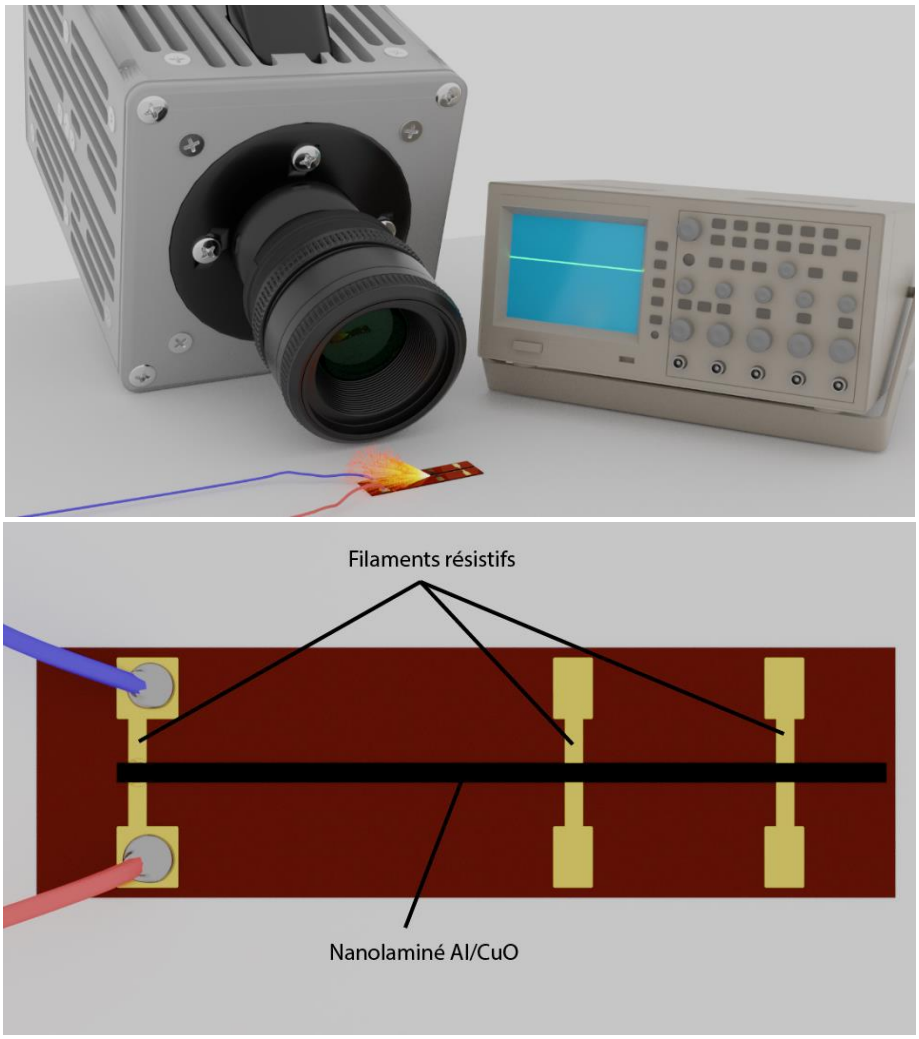


Figure III.3. (a) *Représentation schématique du dispositif de mesure de vitesse du front de réaction des nanolaminés.* ***(b)*** *Agrandissement de la zone bande de nanolaminé.*

Une deuxième expérience a été montée en collaboration avec l'équipe de Michael Zachariah [32]. Elle se focalise sur l'étude du front de réaction lors de la propagation. Pour se faire deux caméras haute vitesse ont été employées, la première (Phantom V12.1) a été utilisée afin de réaliser des images à l'échelle macroscopique, la seconde (Phantom VEO710L), couplée à un objectif adapté, a servi à capturer des images à l'échelle microscopique du front de réaction.

Dans le cas des nano-laminés Al/CuO, lorsque la stœchiométrie est riche en aluminium, deux vitesses ont été observées :

- Une vitesse microscopique.
- Une vitesse macroscopique dans laquelle d'autres phénomènes que la conduction thermique entre en jeu (par exemple le phénomène d'advection faisant suite à des ruptures mécaniques du système).

Cet écart entre vitesse microscopique et macroscopique s'explique par l'apparition d'un phénomène de corrugation (plissement du front) et son intensification pour des stœchiométries riches en aluminium. La **Figure III.4** montre des images microscopiques du front de réaction de nanolaminés Al/CuO 1:1, 2:1 et 3:1, on observe que la corrugation est particulièrement présente pour les steuchiométries riches

en aluminium (2:1 et 3:1). Le **Tableau III.3** compare les vitesses microscopiques et macroscopiques correspondantes.

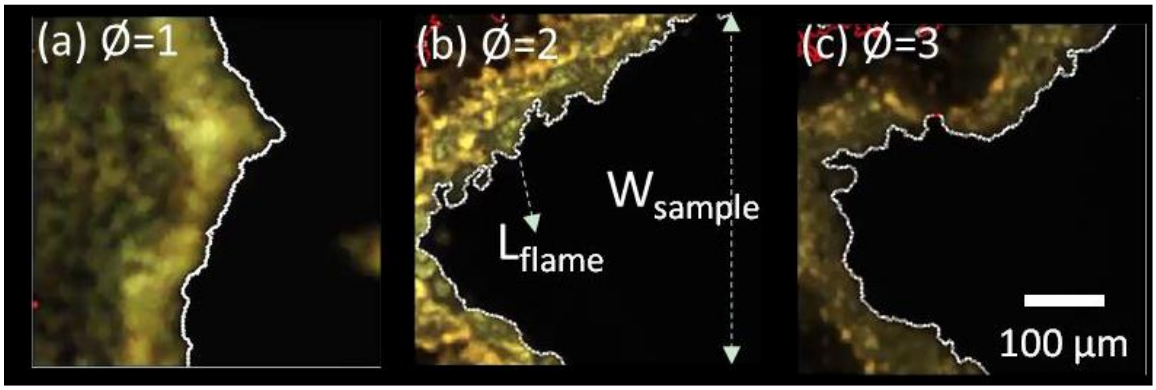


Figure III.4. *Images microscopiques du front de réaction de nanolaminés Al/CuO 1:1, 2:1 et 3:1 au cours de la propagation* [32].

Tableau III.3. *Comparaison des vitesses microscopiques et macroscopiques mesurées expérimentalement* [32].

Stœchiométrie Al/CuO	Vitesse microscopique	Vitesse macroscopique
1:1	4,6	5,4±0,7
2:1	4,0	11,7±2,0
3:1	3,5	9,3±0,9

Les images capturées ont par la suite été analysées à l'aide d'une routine MATLAB afin d'estimer les températures des différentes zones. Ce banc expérimental permet donc d'accéder à la température du front de flamme locale et est donc plus précise que les mesures de vitesse globale que l'on obtient à partir de caméra rapide à l'échelle macroscopique.

III.4. Résultats

Dans ce qui suit, nous allons exploiter nos modèles afin d'étudier l'effet des différents paramètres caractérisant un système nanolaminé sur les performances d'initiation et de propagation du front de réaction (vitesse de propagation, températures). Dans un premier temps nous nous focaliserons sur l'influence de l'épaisseur des bicouches, de la stœchiométrie, de l'épaisseur de la résistance, de la densité de puissance et des pertes thermiques sur les délais d'initiation. Dans un second temps, nous étudierons l'effet de l'épaisseur des couches, de la stœchiométrie, des pertes thermiques et de la température plafond T_{max}^{front} sur la vitesse du front de réaction. Enfin, nous conclurons ce chapitre par une étude de l'influence du vieillissement sur les performances d'initiation et de propagation.

III.4.1. L'initiation

Les résultats présentés ici sont obtenus à partir du modèle simplifié présenté en **section III.1.** Au début d'une simulation, l'application d'une densité de puissance de chauffe *P*, à l'extrémité du nanolaminé conduit à une augmentation de la température de la section chauffée (750 µm de largeur). L'évolution temporelle de la température dans le nanolaminé et de l'épaisseur de l'interface d'alumine

sont tracées et le point d'inflexion pour lequel la température augmente brusquement est recherche car il indique l'initiation de la réaction auto-entretenue. Le temps d'initiation est défini comme le délai entre le début de l'application de la densité de puissance et le point d'inflexion.

Considérant un système nanolaminé Al/CuO (n=10, w = 300 nm, ς=1, d=2 nm) sur substrat faiblement conducteur de type Kapton (λ_s=0,1 W.m^{-1}.°C^{-1}), les **Figures III.4(a) et III.4(b)** montrent l'évolution temporelle de la température et de l'épaisseur de l'interface d'alumine pour 3 différentes densités de puissance appliquée : P = 0,4 0,45 et 1 W.mm^{-2}. Pour 0,4 W.mm^{-2}, la température augmente progressivement avant d'atteindre un plateau à environ 400 °C. On voit clairement que la réaction auto-entretenue n'est jamais atteinte, il s'agit donc d'un non-feu pour utiliser le jargon des pyrotechniciens. Pour une puissance de chauffe P=0,45 W.mm^{-2}, la température augmente lentement durant 0,08 s avant de croître brusquement. Une fois ce point d'inflexion atteint, la température du nanolaminé augmente quasi instantanément jusqu'à la température plafond T_{max}^{front} = 1797 °C. La réaction se propage sans avoir besoin d'apport extérieur d'énergie : elle est donc auto-entretenue et la vitesse de propagation peut être déduite.

Dans le cas de ce nanolaminé particulier P= 0,45 W.mm^{-2} est donc la densité de puissance limite de feu/non-feu. Appliquer des densités de puissance plus élevées mène à une baisse du délai d'initiation. Par exemple, lorsqu'on passe de P=0,45 W.mm^{-2} à P=1 W.mm^{-2}, le temps d'initiation est drastiquement réduit de 79,5 ms à 8,4 ms.

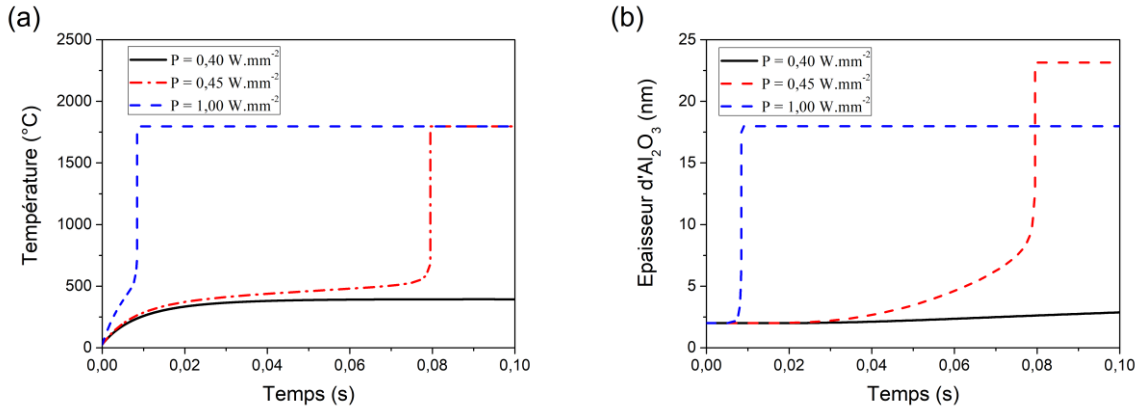


Figure III.4. (a) *Evolution temporelle de la température et* ***(b)*** *de l'interface d'alumine d'un nanolaminé soumis à trois densités de puissance différentes (0,4, 0,45 et 1 W.mm^{-2}). Le nanolaminé est constitué de 10 bicouches Al/CuO d'épaisseur 300 nm ayant un rapport massique Al:CuO 1:1 et est déposé sur un substrat Kapton (n=10, w= 300 nm, $\varsigma = 1$, $d = 2$ et λ_s=0,1 W.m^{-1}.°C^{-1})*

La croissance de l'interface d'alumine présentée sur la **Figure III.4(b)** permet une interprétation du processus d'initiation, étant donné que la production d'Al_2O_3 est directement liée au dégagement de chaleur par la réaction aluminothermique. Dans le cas où P = 0,40 W.mm^{-2}, l'épaisseur d'alumine demeure pratiquement constante au cours du chauffage, cela souligne l'absence de réaction chimique et donc de production de chaleur amenant à l'arrêt de la réaction. Dès que P = 0,45 W.mm^{-2}, après un délai d'environ 0,03 s, la température, suffisamment élevée, permet d'amorcer l'oxydation de l'Al et d'apporter une chaleur qui contribue nettement à augmenter la température jusqu'au point d'inflexion. Au cours de ce processus, le temps d'initiation dépend de la capacité de la puissance d'initiation à activer la diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'interface d'alumine. Enfin, sous P = 1 W.mm^{-2}, la

densité de puissance appliquée est suffisante pour initier la réaction dans tout le matériau sans nécessiter l'apport de chaleur provenant de la réaction d'oxydation. Ainsi le délai d'initiation est bien plus court.

On note que l'interface d'alumine croît entre 17 et 24 nm, selon la puissance P appliquée, avant d'atteindre la température T_{max}^{front} à laquelle le nanolaminé se désintègre. Cela signifie que moins de 20 % de l'aluminium présent est consommé, le reste poursuivant probablement sa combustion dans l'atmosphère, soit sous forme gazeuse, soit sous la forme granulaire où des réactions en phase condensée peuvent se poursuivre [15].

III.4.1.1. Influence de la conductivité thermique du substrat sur les délais d'initiation

Le lien entre le temps d'initiation et la densité de puissance présente un grand intérêt pour la conception d'initiateurs car l'efficacité du procédé de chauffage est cruciale. Parmi les contraintes pouvant entraver le bon fonctionnement des initiateurs, les pertes thermiques à travers le substrat revêtent une importance particulière.

On considère ici un nanolaminé ayant un rapport massique de réactif 1:1 avec une épaisseur de bicouche de 300 nm. Ce dernier est déposé sur un substrat de conductivité thermique λ_s. La conductivité thermique du substrat influe considérablement le temps d'initiation comme le montre la **Figure III.5**. Le seuil de densité de puissance d'initiation, c'est à dire la densité de puissance minimum nécessaire pour initier le nanolaminé, est tracé en fonction de la conductivité thermique du substrat pour trois différentes valeurs du nombre de bicouches n=2, 5 et 10. Le seuil de densité de puissance d'initiation, c'est à dire la densité de puissance minimum pour initier le nanolaminé, augmente quasi-linéairement avec la conductivité thermique du substrat. Lorsque la conductivité thermique du substrat augmente de 1 $W.m^{-1}.°C^{-1}$, le seuil d'initiation augmente d'environ 5 $W.mm^{-2}$. Notons que lorsque le nanolaminé est déposé sur un substrat conducteur (λ_s>10 $W.m^{-1}.°C^{-1}$), aucune initiation n'est observée : il n'est donc pas possible d'initier la réaction. Les observations expérimentales [19] confirment ce constat : l'initiation d'un nanolaminé constitué de 10 bicouches de 300 nm d'épaisseur et de stœchiométrie 1:1 a été réalisée avec succès sur Kapton (λ_s=0,1 $W.m^{-1}.°C^{-1}$) et sur verre (λ_s=1.4 $W.m^{-1}.°C^{-1}$), mais a échoué sur un substrat en silicium (λ_s=150 $W.m^{-1}.°C^{-1}$).

Ces résultats montrent aussi que le nombre de bicouches n'a qu'un impact très limité sur le seuil de feu/non-feu. Bien que négligeable, cet effet s'explique par le fait que le nombre de bicouches, donc l'épaisseur totale du nanolaminé, influe sur les termes de pertes thermiques par radiation, convection et conduction dans le substrat décrits dans l'**Eq. (III.6)**. En réduisant l'épaisseur totale, les pertes augmentent donc une densité de puissance plus importante est nécessaire afin d'atteindre l'initiation. On observe sur la **Figure III.5** que l'effet de l'épaisseur totale sur le seuil de feu/non-feu s'intensifie pour des valeurs de conductivité thermique du substrat élevées. En effet, pour une conductivité inférieure à λ_s= 1 $W.m^{-1}.°C^{-1}$, l'influence du nombre de bicouches est négligeable, pour λ_s= 10 $W.m^{-1}.°C^{-1}$, la densité de puissance d'initiation minimum passe de 44 à 51 $W.mm^{-2}$ lorsque le nombre de bicouches varie de 10 à 2.

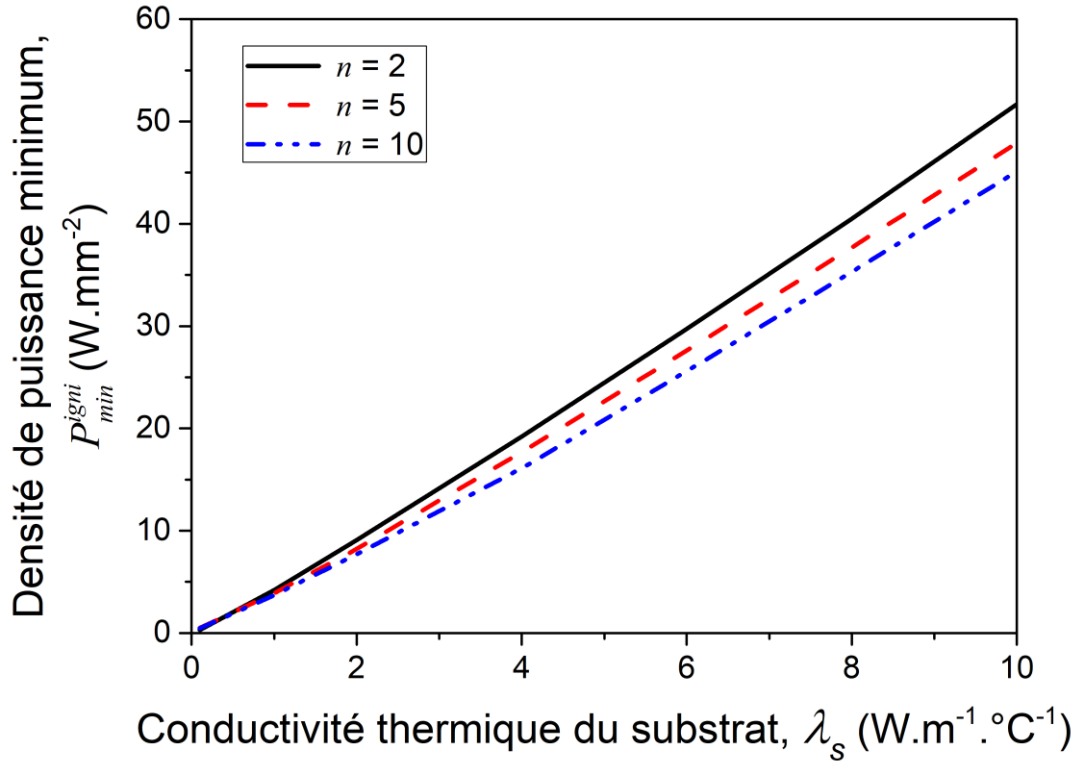


Figure III.5. *Densité de puissance critique nécessaire à l'initiation du nanolaminé en fonction de la conductivité thermique du substrat. Le nanolaminé est constitué de 2, 5, 10 bicouches Al/CuO d'épaisseur 300 nm ayant un rapport massique Al:CuO 1:1 et est déposé sur un substrat Kapton (n=2, 5 et 10, w= 300 nm,* $\varsigma = 1$, $d = 2$ et λ_s*=0,1 W.m^{-1}.°C^{-1})*

III.4.1.2. Influence de la surface de chauffage

La maîtrise du rapport entre la densité de puissance et les dimensions du filament résistif (fixée initialement à 750 µm) est la principale contrainte rencontrée dans la conception de micro-initiateurs qui sont fabriquées à partir de technologies MEMS. Afin d'approfondir ce point nous avons simulé l'influence de la largeur de la section du nanolaminé chauffée sur les temps d'initiation et ce pour différentes puissances de chauffage. Les résultats sont présentés sur la **Figure III.6** qui montre l'évolution des temps d'initiations en fonction de la densité de puissance *P*, pour différentes largeurs de la section chauffée. Tel qu'attendu intuitivement et vérifié expérimentalement [19], le temps d'initiation décroît lorsque la densité de puissance *P* augmente. On observe également que lorsque la largeur de l'élément chauffant est supérieure à 100 µm, le temps d'initiation obéit à une loi de type $1/P$. Dans ce régime, l'épaisseur de l'élément chauffé n'influence pas le temps d'initiation. La chaleur se propage par conduction de la section chauffée au reste du nanolaminé, lorsque la largeur de l'élément chauffé est suffisamment grande, les pertes thermiques dans le matériau deviennent négligeables. En revanche, pour de faibles largeurs de chauffage (< 5 µm), les pertes thermiques à travers la section non chauffée deviennent trop importantes pour permettre à l'initiation d'avoir lieu. On note également que pour des densités de puissance élevées (P > 80 W.mm^{-2}), la largeur de chauffage a moins d'influence sur le temps d'initiation.

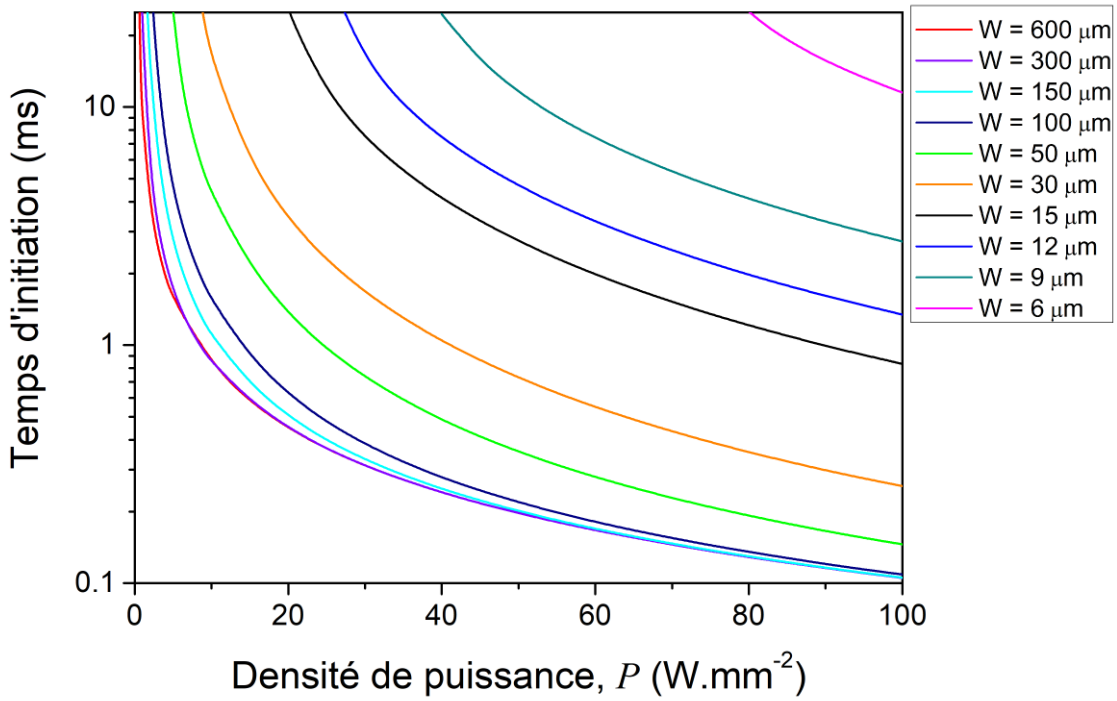


Figure III.6. *Tracé du temps d'initiation en fonction de la densité de puissance pour différentes largeurs de la section chauffante (w). Le nanolaminé est constitué de 10 bicouches Al/CuO d'épaisseur 300 nm ayant un rapport massique Al:CuO 1:1 et est déposé sur un substrat Kapton (n=10, w= 300 nm,* $\varsigma = 1$, $d = 2$ et λ_s*=0,1 W.m*$^{-1}$*.°C*$^{-1}$*)*

III.4.1.3. Comparaison des deux modèles

L'effet de l'épaisseur des bicouches sur le temps d'initiation est présenté sur la **Figure III.7**, dans le cas du modèle simplifié (en bleu) et du modèle complet intégrant les mécanismes réactionnels mis en évidence sous chauffage lent (en rouge).

On considère ici des nanolaminés Al/CuO déposés sur un substrat. Les caractéristiques sont données ainsi : n, w, ς, d et λ_s. De plus on définit l'épaisseur totale est constante ($w_t = n \times w$). Après calcul, il apparait que le temps d'initiation simulé à un w donné ne varie que très peu en fonction du rapport massique des réactifs (ς) quel que soit le modèle utilisé (quelques µs). Pour cette raison, nous avons choisi de ne représenter qu'une seule stœchiométrie ($\varsigma = 1$) sur cette figure. Les simulations ont été effectuées avec une densité de puissance appliquée sur 750 µm, P = 100 W.mm^{-2}.

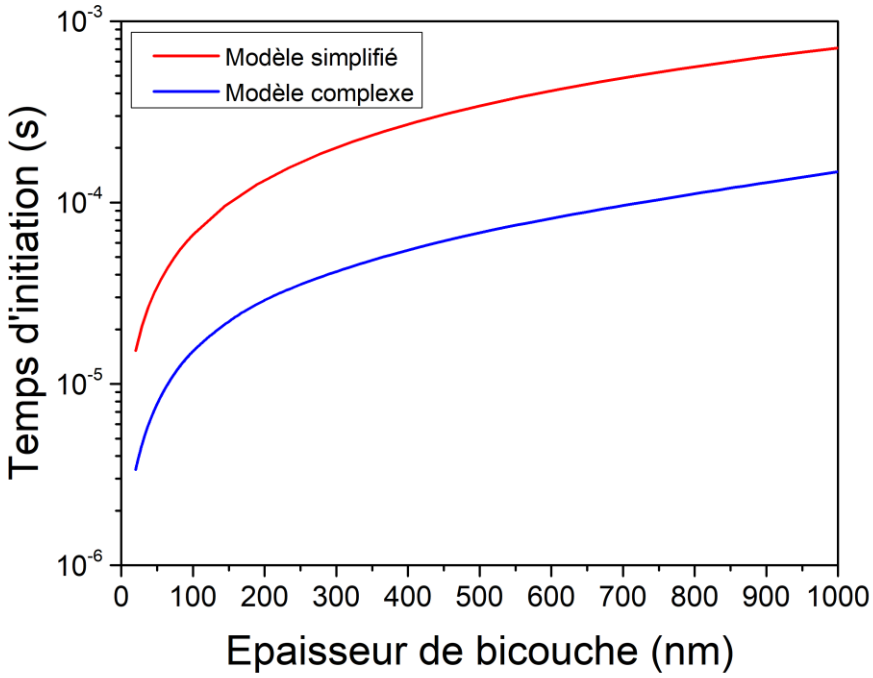


Figure III.7. *Tracé du temps d'initiation simulé en fonction de l'épaisseur de bicouche avec le modèle simplifié et le modèle complet intégrant les mécanismes de vieillissement décrits dans le chapitre II. Le nanolaminé est constitué de n bicouches Al/CuO d'épaisseur 300 nm ayant un rapport massique Al:CuO 1:1 et est déposé sur un substrat isolant (kapton) (n=variable, w= 300 nm,* $\varsigma = 1$, $d = 2$ et λ_s *= 0,1 W.m*$^{-1}$*.°C*$^{-1}$*), l'épaisseur totale est 2µm.*

On remarque, en premier lieu, que les deux courbes ont une allure similaire, le temps d'initiation diminue proportionnellement avec l'épaisseur des bicouches. Cela s'explique par l'augmentation des surfaces de contact, c'est à dire la présence d'un plus grand nombre d'interfaces par unité de volume. Augmenter la surface de contact permet d'accélérer la réaction d'oxydation de l'aluminium, et donc de baisser le temps d'initiation de la thermite. Les temps d'initiation obtenus à l'aide du modèle complet sont 5 fois moins élevés que ceux obtenus avec le modèle simplifié, quel que soit l'épaisseur de bicouche. Cette différence s'explique par les différents coefficients de diffusion utilisés dans les deux modèles, notamment celui de la diffusion de l'oxygène dans l'alumine. Des valeurs d'énergies d'activation et de pré-facteurs exponentiels plus basses (alumine poreuse et interfaces naturelles) conduisent à un transport de matière plus rapide et par conséquent à des temps d'initiation plus bas.

Le modèle simple permet de réaliser des simulations avec un faible temps de calcul (quelques secondes), cependant les approximations sur lesquelles il se base (coefficient de diffusion effectif à travers l'alumine) peuvent nuire à la fiabilité des résultats obtenus, notamment si l'on considère de grandes variations structurales dans les systèmes simulés. Le modèle incluant les mécanismes responsables du vieillissement est plus lent (quelques minutes), mais sa complexité permet une description plus réaliste de la réaction aluminothermique. Notons néanmoins que les caractérisations ayant servi à paramétrer ce modèle ont été réalisées sous des régimes de température beaucoup plus lents que ceux habituellement utilisés pour initier un nanolaminé. Si la part des effets mécano-chimiques semble évidente pour le processus de propagation de la flamme, qui soumet le système à de très forts gradients de température, il est plus compliqué d'en évaluer le rôle au cours de l'initiation. Afin

d'approfondir ce point, nous avons simulé le comportement des deux modèles en fonction de la densité de puissance d'initiation *P*.

La **Figure III.8** montre la comparaison des temps d'initiation obtenus pour différentes densités de puissance avec les deux modèles ainsi qu'avec les points mesurés expérimentalement. On constate tout d'abord que les temps d'initiation prédits par le modèle simplifié sont très inférieurs aux valeurs expérimentales à faible densité puissance, pour une densité de puissance P = 2 W.mm^{-2}, le temps d'initiation mesuré est 200 fois supérieur au temps simulé. Cet écart se réduit fortement lorsqu'on initie avec des densités de puissance élevées, pour P = 37 W.mm^{-2}, le temps d'initiation simulé est environ 10 fois supérieur au temps mesuré. Le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans l'alumine du modèle simplifié a été ajusté d'après des mesures expérimentales réalisées à très haute vitesse de chauffe (de l'ordre de 10^6 °C.s^{-1}). Il n'est donc pas surprenant que ce modèle soit mieux adapté pour décrire l'initiation des nanolaminés pour des densités de puissances élevées. Les nanolaminés sur lesquels se basent ce modèle n'ont pas été réalisés selon le même processus de fabrication que ceux produits au LAAS, cela peut également expliquer pourquoi ce modèle n'est globalement pas adapté.

Comme on pouvait s'y attendre, les mécanismes de vieillissement implémentés dans le modèle (c.f. **chapitre II**) de vieillissement se basant sur des caractérisations réalisées à faible vitesses de chauffe, celui-ci fournit des prédictions nettement plus réalistes pour de faibles valeurs de P. Pour P = 2 W.mm^{-2} le temps d'initiation mesuré est 1,3 fois supérieur au temps simulé. Pour de valeurs de P élevées (P>10 W.mm^{-2}), les temps d'initiations restent corrects. On observe clairement un changement de régime à P = 10 W.mm^{-2}.

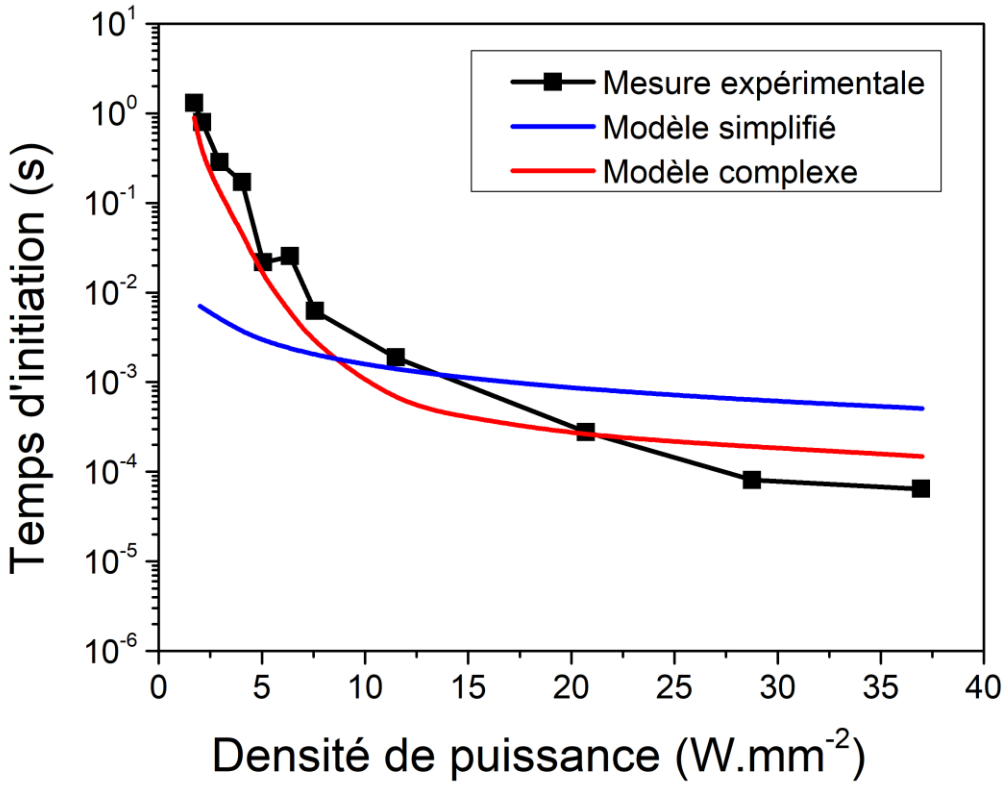


Figure III.8. *Comparaison des temps d'initiation mesurés expérimentalement avec les temps d'initiation simulés avec les modèles simplifié et complet. Les valeurs sont tracées en fonction de la densité de puissance P. Le nanolaminé est constitué de 15 bicouches Al/CuO d'épaisseur 400 nm ayant*

un rapport volumique Al:CuO 2:1 et est déposé sur un substrat en verre (n=15, w= 400 nm, $\varsigma = 1$, $d = 2$ et λ_s*= 1,3 W.m^{-1}.°C^{-1})*

Afin d'expliquer ce phénomène, on définit le temps d'initiation t_{ini} comme la somme du temps de chauffe $t_{chauffe}$, c'est à dire le temps nécessaire pour que le système atteigne la température d'initiation, et du temps de réaction de la thermite $t_{réaction}$. Le temps de réaction est le temps nécessaire pour initier le nanolaminé une fois que la température d'initiation est atteinte, c'est à dire une fois que la réaction auto-entretenue est déclenchée.

$$t_{ini} = t_{chauffe} + t_{réaction}$$

Lorsque l'on initie avec de faibles densités de puissance P<10 W.mm^{-2}, le temps de chauffe est très supérieur au temps de réaction de la thermite $t_{chauffe} \gg t_{réaction}$, le temps d'initiation dépend alors essentiellement du temps de chauffe $t_{ini} \approx t_{chauffe}$. Au contraire, lorsque la densité de puissance atteint des valeurs suffisamment élevées (P >10 W.mm^{-2}), le temps de chauffe devient négligeable par rapport au temps de réaction de la thermite et le temps d'initiation dépend alors principalement du temps de réaction de la thermite, qui est une valeur intrinsèque pour un système donné, ce qui explique le plateau très marqué au niveau de la courbe simulée

L'écart observé pour des densités de puissances élevées peut s'expliquer par l'influence de mécanismes non pris en compte dans ce modèle, tel que les contraintes mécaniques auxquelles sont soumis les nanolaminés. Une élévation soudaine et non uniforme (point chaud) de la température peut endommager la structure du nanolaminé. Récemment, Baptiste Julien un thésard de l'équipe NEO du LAAS a publié un article [34] dans lequel il met en évidence l'importance du rôle des impuretés sur l'initiation des nanolaminés Al/CuO. Il a observé que la formation de nodules au sein même des empilements multicouches modifiaient de manière importante leurs propriétés mécaniques ainsi que les temps d'initiation.

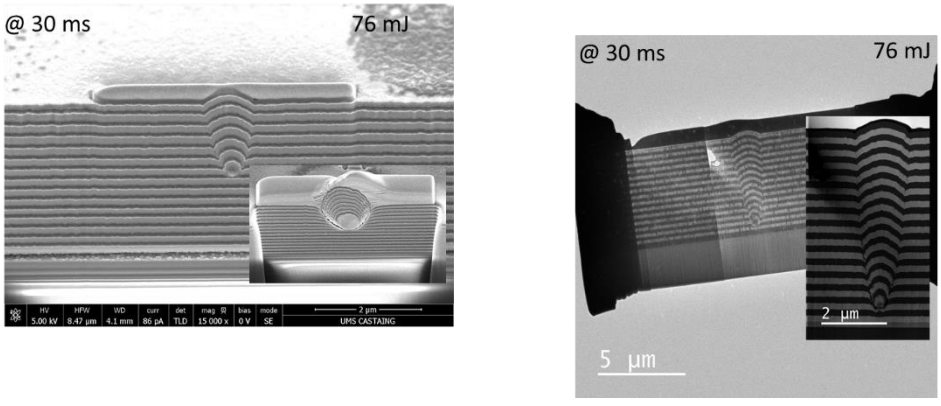


Figure III.9. *Images TEM d'un nodule induit par la présence de poussière lorsque le substrat est mal nettoyé avant le dépôt du nanolaminé Al/CuO et après chauffage sous 76 mJ.*

III.4.2. Vitesse de propagation du front de réaction

Ici nous considérons les deux modèles de combustion, le simplifié et le complet présenté dans les **sections III.1 et III.2**. Comme nous venons de le voir, une fois le processus d'initiation engagé, la réaction chimique d'oxydation de l'aluminium dégage suffisamment de chaleur pour s'auto alimenter, celle-ci se propage alors dans le reste du matériau suivant la direction latérale (axe x). La **Figure III.10** montre des profils de températures typiquement obtenus à différents moments et qui témoignent de la propagation du front de réaction le long de l'axe x. Les deux premiers profils capturés à 100 et 130 µs, correspondent à la phase d'initiation durant laquelle la température augmente progressivement dans la section chauffée. On observe une zone tampon chauffée par conduction avec la section chauffée, dans le cas présent cette zone s'étend sur 0,3 mm environ. A ce stade, le reste du nanolaminé demeure à température ambiante.

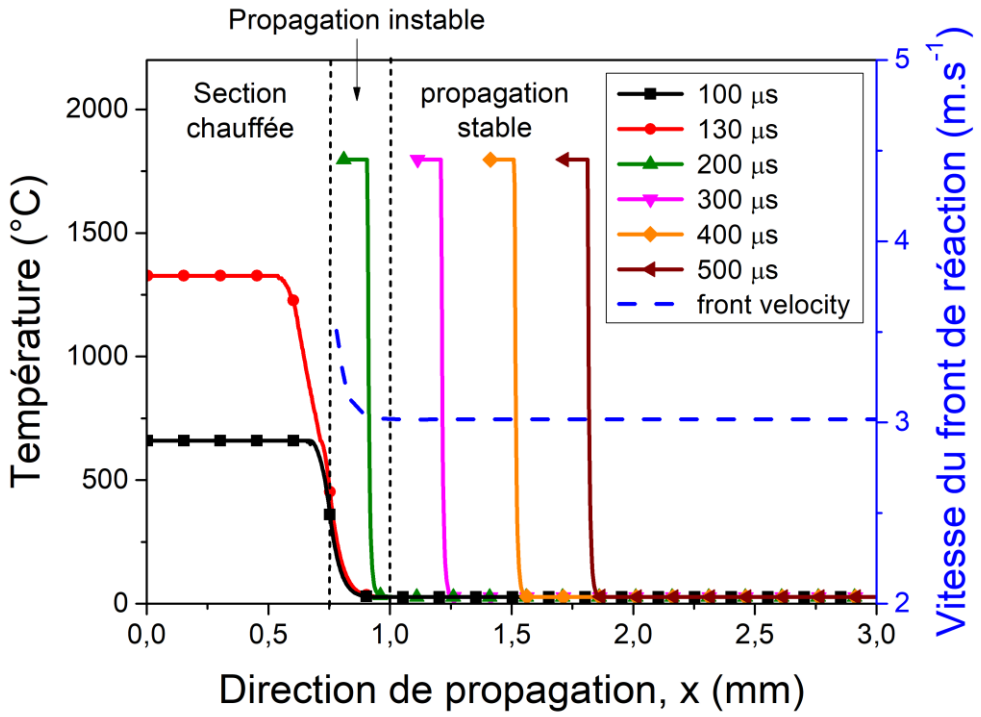


Figure III.10. *Profils de température capturés à différents temps lors de l'initiation et de la propagation, et vitesse instantanée du front de réaction (tirets bleu). Le nanolaminé est constitué de 10 bicouches Al/CuO d'épaisseur 300 nm ayant un rapport massique Al:CuO 1:1 et est déposé sur un substrat Kapton (n=10, w= 300 nm,* $\varsigma = 1$, $d = 2$ et λ_s*=0,1 W.m*$^{-1}$*.°C*$^{-1}$*).*

A partir de 200 µs, par contraste avec la phase d'initiation, les profils présentent un front de réaction abrupt, ceci est dû au fait que la vitesse de propagation du front est nettement supérieure à la diffusion thermique dans le matériau. La largeur de ce front correspond à la distance minimum pour laquelle on passe de la température plafond T_{max}^{front} à la température ambiante. Elle peut être approximée par $\frac{\lambda_t}{\rho_t C_t v_{ss}}$ où ρ_t et v_{ss} sont la densité moyenne en J.m^3 et la vitesse du front de réaction en m.s^{-1}. Dans le cas présenté sur la **Figure III.10**, $\frac{\lambda_t}{\rho_t C_t v_{ss}}$ = 8 µm. Les profils n'apparaissent pas avant le front de combustion car on considère que le nanolaminé s'est désintégré.

La vitesse instantanée du front de réaction apparait en bleu sur la **Figure III.10**, on observe que dans la zone tampon directement en contact avec la section chauffée, la réaction se propage légèrement plus rapidement que dans le reste du nanolaminé. Ce phénomène s'explique par le préchauffage par conduction thermique. Une fois le régime stable de propagation atteint, la vitesse demeure constante, 3 $m.s^{-1}$ dans le cas présent.

Le **Tableau III.4** compare les valeurs de vitesse de propagation expérimentales et simulées avec les deux modèles développés dans ce chapitre, pour quelques configurations. Expérimentalement, des travaux récemment publiés entre notre équipe et celle du professeur Zachariah ont montré que, lorsque la stœchiométrie est riche en aluminium, on distingue deux vitesses de propagation suivant le mode d'observation du front de réaction au moyen de deux caméras rapides disposées in situ, et possédant des résolutions spatiales et temporelles différentes [32] :

- Une vitesse microscopique lente qui est liée aux mécanismes essentiellement liés à des processus en phase condensée. C'est la vitesse locale directement issue des réactions chimiques en phase condensée.
- Une vitesse macroscopique au moins deux fois supérieure à la vitesse microscopique qui correspondant à la vitesse apparente dans laquelle contribue les effets de convection, advection et autres. Cette dernière peut être 2-4 fois plus importante que la vitesse microscopique.

Pour comparaison avec les résultats théoriques, nous avons pris les résultats de vitesse microscopique.

Tout d'abord on constate que les vitesses obtenues avec le modèle complet sont nettement inférieures aux valeurs mesurées expérimentalement, on trouve un pourcentage d'erreur allant de -87% à -72% (c.f. **Tableau III.4**).

Pour certaines configurations (épaisseurs de bicouches > 400 nm) la réaction auto alimentée ne se propage pas. Le fait que des phénomènes autres que la conduction thermique entrent en jeu dans la propagation du front peut expliquer les différences entre les vitesses mesurées et simulées. Au-delà de ces écarts théorie/expérience, il est intéressant de voir, au plan fondamental, qu'un front qui n'est alimenté que par des phénomènes diffusifs dans la phase condensée ne peuvent pas soutenir le processus de propagation de la flamme au-delà de certaines épaisseurs de bicouches (> 200nm). Les prédictions réalisées à l'aide du modèle simplifié sont en revanche beaucoup plus proches de la réalité, on trouve cette fois ci un pourcentage d'erreur variant entre -21% et 4% (c.f. **Tableau III.4**). On note que ce modèle permet une bonne prédiction de la vitesse microscopique du front de réaction. Le coefficient de diffusion effectif utilisé dans ce modèle permet d'inclure l'effet de phénomènes autres que la diffusion thermique en phase condensée décrite et quantifiées sur une base physique. Ce dernier modèle est donc le plus adapté pour décrire la propagation du front de réaction en cela qu'il est plus empirique et ajustable. Il sera en revanche limité dans son degré prédictif, et limité à la mesure de ces valeurs de vitesse de propagation.

Tableau III.4 *– Tableau comparatif des vitesses mesurées et simulées*

Type nanolaminés Déposé sur du verre λ_s*=1,4 W.m*$^{-1}$*.°C*$^{-1}$	**Vitesse expérimentale « microscopique » (m/s)**	**Vitesse simulée avec le modèle simplifié (m/s)**	**Vitesse simulée avec modèle complet (m/s)**
15 bicouches Al/CuO : 75/150 *n=15, w= 225 nm,* $\varsigma = 1, d = 2$	4,6	3,8 (-21%)	1,29 (-72%)
20 bicouches Al/CuO : 115/115 *n=20, w= 225 nm,* $\varsigma = 2, d = 2$	5	5,2 (+4%)	0,74 (-85%)
10 bicouches Al/CuO : 220/220 *n=10, w= 440 nm,* $\varsigma = 2, d = 2$	2,9	3,4 (+15%)	Pas d'initiation
15 bicouches Al/CuO : 150/150 *n=15, w= 300 nm,* $\varsigma = 2, d = 2$	4,5	4,4 (-2%)	0,66 (-85%)
11 bicouches Al/CuO : 200/200 *n=11, w= 400 nm,* $\varsigma = 2, d = 2$	4	3,6 (-11%)	0,54 (-87%)
9 bicouches Al/CuO : 300/200 *n=9, w= 500 nm,* $\varsigma = 1, d = 2$	3,5	3,4 (-3%)	Pas d'initiation

Effet de l'épaisseur des couches sur la vitesse de propagation

Afin de poursuivre plus avant notre étude sur la propagation du front de flamme et de ses fondements, nous poursuivons l'étude à l'aide du modèle simplifié. Nous étudions maintenant, l'effet de l'épaisseur des bicouches w sur la vitesse de propagation. Les résultats sont tracés sur la **Figure III.11** qui donne la vitesse atteinte en régime stable en fonction de l'épaisseur du bicouche (w), pour différentes valeurs de l'épaisseur initiale d'Al_2O_3, d. L'épaisseur totale du nanolaminé w_t est gardée constante.

Indépendamment de la stœchiométrie ou de l'épaisseur de la couche initiale d'alumine, toutes les courbes montrent un comportement similaire. On distingue tout d'abord un régime propre aux bicouches épaisses (w > 400-500 nm), avec une vitesse d'environ 1 m.s^{-1}. Puis, lorsque l'épaisseur de bicouche est réduite, la vitesse augmente jusqu'à un maximum avant de diminuer de nouveau et très brusquement lorsque w<25 nm (d = 2 nm). Cette chute soudaine s'explique par l'importance du rapport du volume occupé par les interfaces d'alumine sur celui des réactifs. En effet, en deçà d'une certaine épaisseur de bicouche, la quantité d'énergie chimique disponible dans le nanolaminé devient trop faible pour chauffer ce dernier de façon optimale. Pour w = 25 nm l'épaisseur de l'interface d'alumine d = 2 nm représente 8% de l'épaisseur totale du nanolaminé, Au-delà de cette valeur, le volume « mort » d'alumine entrave la propagation. Lorsque w > 25 nm, la surface de contact entre les réactifs est le paramètre prédominant : réduire w revient à augmenter la surface de contact et, par conséquent, à augmenter la vitesse de réaction et de propagation. Ceci a été aussi observé expérimentalement par l'équipe [15,291].

Finalement, l'épaisseur optimale w_o pour laquelle on obtient la vitesse la plus élevé est aux alentours de 25 nm pour d = 2nm et ne varie pas avec la stœchiométrie. A noter que ceci constitue un optimum

théorique difficile voire impossible à atteindre dans la réalité étant données les limitations technologiques aux faibles épaisseurs. Au sein de l'équipe, des nanolaminés stables ont des dimensions de bicouche couches 100 nm. En dessous il est difficile de les manipuler car ils sont sensibles et peuvent s'initier par décharges électrostatiques sous manipulation humaine. Il est à noter aussi que cette épaisseur optimale, w_o, augmente avec l'épaississement de l'interface initiale d'alumine : notamment, w_o = 25, 35 et 55 nm pour d = 2, 4 et 8 nm, respectivement. L'épaisseur initiale d'alumine a également un effet important sur la vitesse maximum du front de réaction. Cette vitesse est presque réduite par un facteur 2 (de 6 à 3.5 m.s^{-1}) lorsque d est multiplié par 4 (de 2 à 8 nm). L'épaississement de la barrière d'alumine réduit donc la vitesse d'oxydation de l'aluminium.

La stœchiométrie joue également un rôle important sur la vitesse de propagation de la réaction, celle-ci diminue de 10 à 8 m.s^{-1} et à 6 m.s^{-1} lorsque ζ est égal à 1, 2 et 4. Ce phénomène peut s'expliquer l'impact de l'augmentation d'épaisseur de l'Al qui a une forte conductivité thermique (237 W.m^{-1}.°C^{-1}) par rapport à celle du CuO (3 W.m^{-1}.°C^{-1}). Par exemple, la chaleur est conduite deux fois plus rapidement pour un nanolaminé Al/CuO 4:1 ($\lambda_{4:1}$ = 160 W.m^{-1}.°C^{-1}) que pour un nanolaminé Al/CuO 1:1 ($\lambda_{1:1}$ = 80 W.m^{-1}.°C^{-1}). Afin de valider cette hypothèse, nous avons réalisé une série de simulations portant sur un nanolaminé Al/CuO 2:1 mais en imposant une conductivité thermique moyenne équivalente à un nanolaminé Al/CuO 1:1. La courbe obtenue (**Figure III.11(b)**) est presque similaire à celle correspondant à un nanolaminé Al/CuO 1:1, ce qui confirme le rôle majeur de la conductivité thermique.

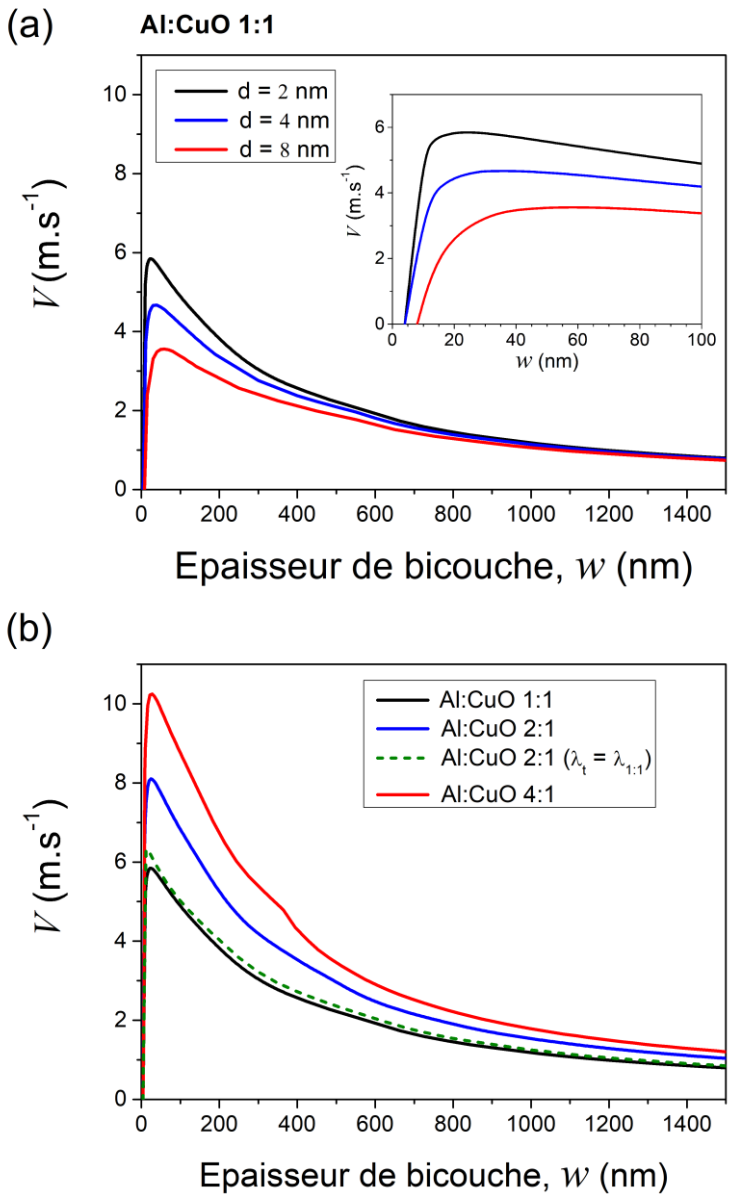


Figure III.11. *Vitesse du front de réaction le long de la direction de propagation en fonction de l'épaisseur des bicouches pour (a) différentes valeurs de l'épaisseur de l'interface d'alumine, et (b) différents ratios Al:CuO , le nanolaminé est constitué de dix bicouches Al/CuO de 300 nm d 'épaisseur avec un rapport massique Al:CuO ς:1 déposé sur un substrat en Kapton (n = 10, w = 300 nm, ς variable, d =* 2 nm et λ_s *= 0,1 W.m*$^{-1}$*.°C*$^{-1}$*)*

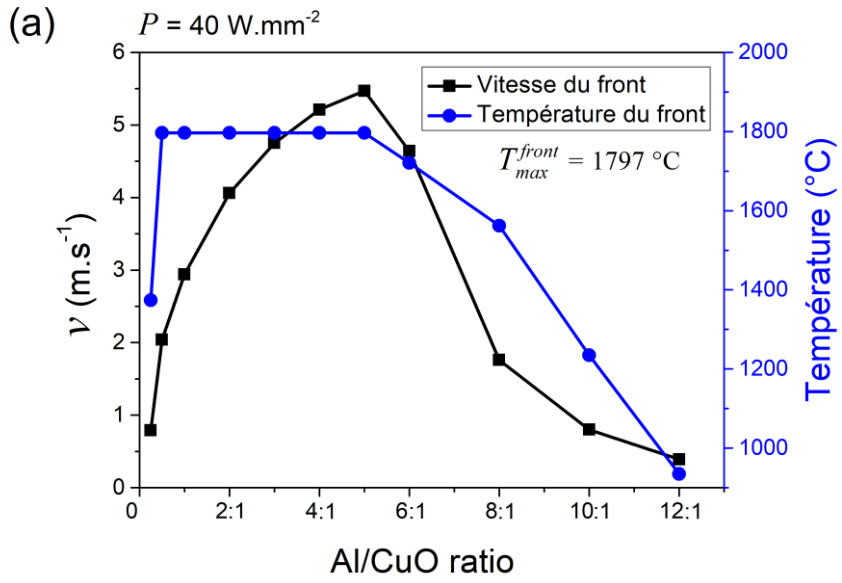
Influence de la température de désintégration de T_{max}^{front} sur la vitesse de propagation

La désintégration des nanolaminés causée par la vaporization supposée du Cu_2O a été rapportée dans la littérature par Kinsey *et al.* [292] et Zapata *et al.* [15]. Kinsey a montré qu'un moyen d'éviter la formation de gaz dans leurs thermites consiste à introduire un excès de métal afin de réduire la température de réaction et donc de limiter la vaporisation des produits. Zapata lui montre que les températures de flamme obtenues supérieures à 3300 °C ne pouvaient être expliquées que par le fait que l'Al présent dans le nanolaminé continue sa combustion dans l'air ambiant et que donc le nanolaminé se désintègre avant sa combustion totale sur le substrat. Des expérimentations comparatives sous

atmosphère neutre Ar donnent des températures de flamme moins élevées (2500 °C) mais confirment que la combustion Al+CuO s'opère dans l'atmosphère même sans apport supplémentaire d'oxygène. Dans le but de mieux comprendre l'influence que peut avoir ce phénomène sur les performances, nous avons effectué deux séries de simulations.

En premier lieu, nous avons calculé les vitesses du front de réaction ainsi que les températures correspondantes pour un nanolaminé constitué de 10 bicouches Al/CuO d'épaisseur (w = 300 nm) ayant une couche d'alumine initiale d = 2nm, et pour différentes stœchiométries ς entre 0,5 (pauvre en Al et 12 (très riche en Al). Lorsque ς varie entre 0.5 et 12, la conductivité thermique moyenne varie entre 50 et 200 W.m^{-1}.°C^{-1}. Lorsque ς varie entre 0.5 et 1, la chaleur de réaction théorique varie entre 2507 et 4067 J/g, et lorsque ς varie entre 1 (valeur maximum) et 12 elle varie entre 4067 et 1041 J/g. L'augmentation de la conductivité thermique devrait intuitivement mener à une augmentation continue de la vitesse de propagation. Cependant, la **Figure III.12(a)** met en lumière le fait que cette augmentation de la température est limitée par la température plafond T_{max}^{front} au-delà de laquelle le nanolaminé se désintègre. L'augmentation de la vitesse se poursuit aussi longtemps que le réservoir d'énergie est suffisant pour atteindre T_{max}^{front} (jusqu'à ς=5). Au-delà lorsque l'on augmente encore la quantité de Al, la chaleur de réaction n'est plus suffisamment élevée pour que le nanolaminé atteigne T_{max}^{front}, la vitesse de propagation chute rapidement en même temps que la température du front.

La vitesse du front de réaction semble donc très impactée à la valeur de T_{max}^{front}. Afin d'approfondir ce point, nous avons calculé les vitesses de propagation du front pour un nanolaminé identique à celui de la **Figure III.12(a)**, mais en faisant varier la température plafond de 2530 à 1130 °C. Tel que présentée sur la **Figure III.12(b)**, la diminution de T_{max}^{front} induit une baisse drastique de la vitesse du front. Premièrement, on constate que la vitesse maximum est fortement réduite (d'un facteur 8), de plus elle est obtenue pour des stœchiométries riches en Aluminium. Deuxièmement, lorsque T_{max}^{front} est en dessous de 1500 °C, la vitesse devient presque constante et indépendante de la stœchiométrie. Pour T_{max}^{front} = 1130 °C, la vitesse maximum v_s = 1,12 m.s^{-1} est obtenue pour un rapport 7:1. La vitesse minimum v_s = 0,46 m.s^{-1} est obtenue pour un rapport 0,25:1. Cependant, lorsque T_{max}^{front} = 2530 °C, la vitesse maximum v_s = 7,72 m.s^{-1} est obtenue pour un rapport 2:1. La vitesse minimum v_s = 0,67 m.s^{-1} est obtenue pour un rapport 11:1.



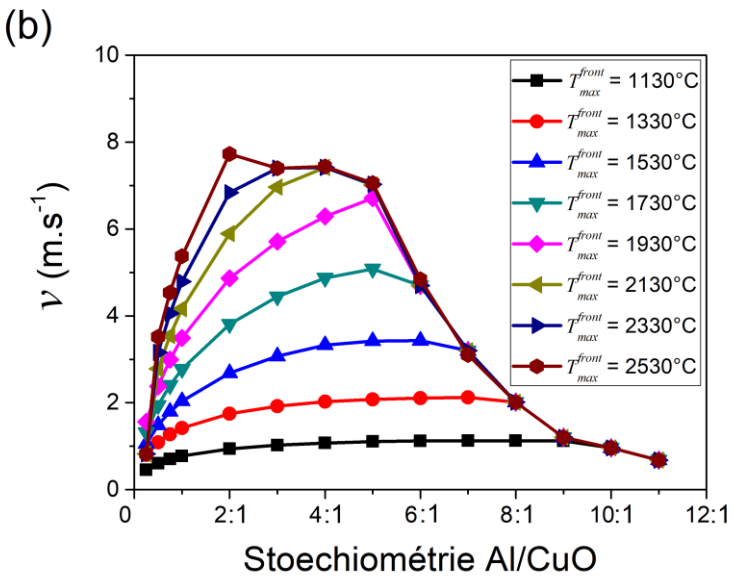


Figure III.12. (a) *Vitesse et température du front de réaction en fonction du rapport stœchiométrique Al:CuO.* ***(b)*** *Vitesse du front de réaction en fonction du rapport stœchiométrique Al:CuO pour différentes valeurs de la température plafond. Le nanolaminé est constitué de dix bicouches Al/CuO de 300 nm d 'épaisseur avec un rapport massique Al:CuO ç:1 déposé sur un substrat en Kapton (n = 10, w = 300 nm, ç variable, $d = 2$ et λ_s = 0,1 W.m^{-1}.°C^{-1}*

Ces résultats démontrent l'importance du choix de la température de désintégration pour obtenir une prédiction juste de la vitesse de propagation de la réaction. Nous avons choisi la température de vaporisation du Cu_2O car cela nous a semblé cohérent avec les données thermodynamiques à notre disposition. Néanmoins d'autres facteurs peuvent influer la désintégration des nanolaminés, comme la génération d'autres espèces gazeuses ou encore les contraintes mécaniques provoquée par un grand différentiel de chaleur particulièrement aux interfaces. Citons également le comportement des défauts avec la température (création, migration, coalescence) et leurs effets chimiques et mécaniques.

III.4.3. Influence du vieillissement sur l'initiation et la combustion

Au fil des sections précédentes, nous avons décrit les modèles que nous avons développés afin de simuler l'initiation et la propagation des nanolaminés Al/CuO. Nous avons démontré que ces modèles nous permettent de prédire les temps d'initiation ainsi que les vitesses de propagation avec une précision satisfaisante. Dans le **chapitre II**, nous avons montré que nous pouvions prédire l'évolution de la structure et de la chimie des nanolaminés en fonction du régime de température et du temps. Par conséquent, les outils théoriques à notre disposition nous permettent désormais d'aborder une question centrale de cette thèse au-delà du développement des outils logiciels du vieillissement, à savoir : *comment le vieillissement influe-t-il sur les performances des nanolaminés ?* Afin de répondre à cette problématique, nous couplerons nos modèles de vieillissement, d'initiation et de propagation dans les sections suivantes.

Effet du vieillissement sur le processus d'initiation

L'initiation est sans doute le processus le plus crucial pour concevoir un dispositif intégrant des nanolaminés, par exemple un initiateur. Dans le but de prédire les performances d'initiation des nanolaminés Al/CuO, nous avons procédé en deux étapes. Tout d'abord, nous avons lancé une série de simulations en appliquant le modèle de vieillissement présenté dans le **chapitre II**. Par ce biais, nous avons pu prédire l'évolution structurelle et chimique des nanolaminés considérés. Dans un second temps, nous avons injecté les paramètres de sortie du modèle de vieillissement (épaisseurs des couches) dans le modèle d'initiation décrit plus haut, qui intègre toute la complexité des mécanismes diffusionnels, incluant ceux impliqués dans le vieillissement (modèle complet).

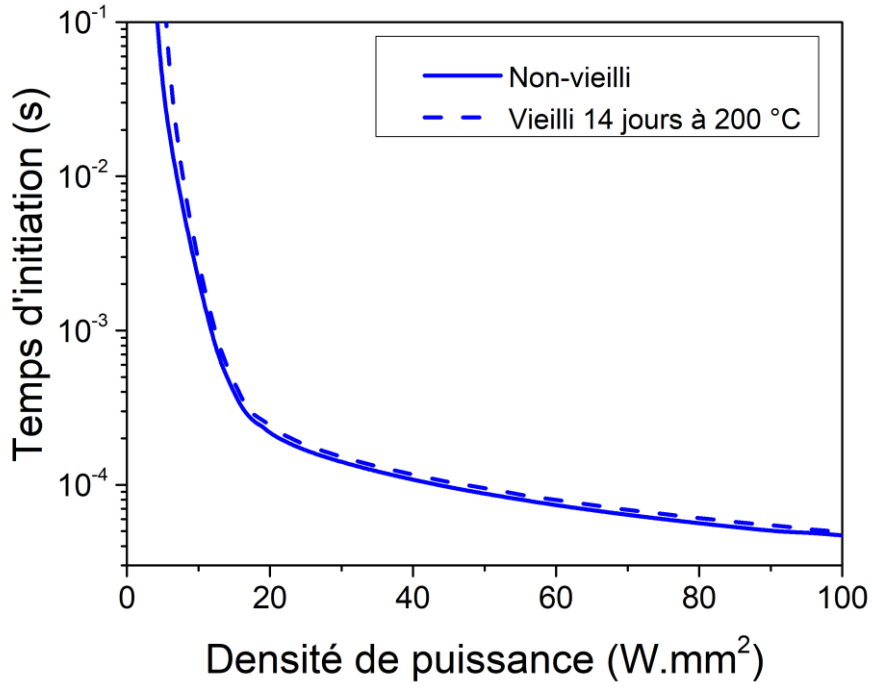


Figure III.13. *Temps d'initiation en fonction de la densité de puissance prédit par le modèle complet en fonction de la densité de puissance. Le nanolaminé est constitué de dix bicouches Al/CuO de 300 nm d 'épaisseur avec un rapport massique Al:CuO 1:1 déposé sur un substrat en Kapton (n = 10, w = 300 nm,* $d = 2$ et λ_s *= 0,1 W.m*$^{-1}$*.°C*$^{-1}$ *) - non vieilli (traits pleins) et vieilli 14 jours à 200 °C (pointillés).*

La **Figure III.13** montre les temps d'initiation simulés en fonction de la densité de puissance avant et après un recuit de 14 jours à 200 °C. Les traits pleins correspondent aux nanolaminés non-vieillis et les courbes en pointillés aux nanolaminés vieillis. On considère ici des nanolaminés constitués de 10 bicouches épaisses de 300 nm (n = 10, w = 300 nm). Ces calculs ont été effectués pour différentes stœchiométries (1:1, 2:1, et 3:1). Cependant les courbes se superposent presque parfaitement, raison pour laquelle nous avons choisi de ne présenter ici qu'une seule de ces courbes (Al:CuO 1:1). L'épaisseur initiale de l'interface d'alumine des nanolaminés avant vieillissement est d = 2 nm. Dans la **section II.3.2**, nous avons vu qu'un vieillissement de 14 jours à 200 °C correspond à une croissance de l'interface d'alumine de 11 nm. L'épaisseur initiale de l'interface d'alumine des nanolaminés vieillis est donc d = 13 nm. On observe que le vieillissement n'a qu'un effet très limité aux faibles puissances d'initiation. En effet, pour de faibles valeurs de la densité de puissance ($P \approx 5$ W.mm^{-2}), le temps d'initiation augmente de 47 %. Pour des densités de puissance plus élevées ($P > 20$ W.mm^{-2}), le temps d'initiation augmente de 7 %. Considérant ici un vieillissement important des nanolaminés, ces résultats

tendent à souligner la grande durabilité des performances d'initiation des nanolaminés Al/CuO. En effet, atteindre un tel vieillissement à température ambiante prendrait plusieurs siècles si on se base sur les prédictions fournies par notre modèle.

La principale conséquence du vieillissement sur la structure des nanolaminés est l'épaississement de l'interface d'alumine. L'influence de l'épaisseur de cette interface sur l'initiation dépend du rapport épaisseur d'Al_2O_3/épaisseur totale. Afin d'approfondir l'effet de l'épaisseur des bicouches sur le temps d'initiation, nous avons choisi de reprendre les calculs présentés dans la **Figure III.7** pour le modèle complet après un vieillissement de 14 jours à 200 °C. On considère ici des nanolaminés dont l'épaisseur totale est constante (w_t = 2000 nm, $d = 2\,nm$, Al/CuO 1:1). Les simulations ont été effectuées avec une densité de puissance P = 100 W.mm^{-2}. Les courbes obtenues se superposent presque parfaitement, pour des raisons de lisibilité nous ne les monterons pas ici. Pour des épaisseurs de bicouches importantes ($w > 100$ nm), aucune différence notable n'est observée. En revanche, pour des bicouches fines ($w < 100$ nm), les temps d'initiation augmentent d'environ 5% après vieillissement. Ici encore, les prédictions tendent à prouver que le vieillissement n'a pas influence critique sur les performances des nanolaminés Al/CuO.

Effet du vieillissement sur la propagation du front de réaction

La **Figure III.14** reprend les résultats présentés dans la **section III.3.3** de ce chapitre, concernant La Vitesse de propagation du front de réaction simulée en fonction de l'épaisseur de bicouche (n = 10, w = 300 nm et d = 2nm). Les traits pleins correspondent aux nanolaminés non-vieillis et les courbes en pointillés aux nanolaminés vieillis durant 14 jours à 200 °C. Tel qu'évoqué dans la section précédente, ce vieillissement correspond à une croissance de l'interface d'alumine de 11 nm. On constate en premier lieu que l'allure des courbes reste similaire avant et après vieillissement. En revanche, on note que la vitesse maximum diminue pour toutes les stœchiométries, elle passe de v_{max} = 5,81 m.s^{-1}, 8,05 m.s^{-1} et 9,35 m.s^{-1} pour les nanolaminés non-vieillis à v_{max} = 2,82 m.s^{-1} (-51%), 4,35 m.s^{-1} (-46%) et 5,38 m.s^{-1} (-42%) après vieillissement pour un rapport stœchiométrique 1:1, 2:1 et 3:1, respectivement. En deuxième lieu, on constate dans le cas des nanolaminés non-vieillis, que l'épaisseur optimale w_o pour laquelle on obtient la vitesse maximum est aux alentours de 25 nm pour d = 2nm et varie peu avec la stœchiométrie. En revanche après vieillissement (d = 13nm), la variation de w_o avec la steuchiométrie est nettement plus marquée : w_o = 65, 75 et 90 nm pour un rapport 1:1, 2:1 et 3:1. Nous avons vu précédemment que la baisse de la vitesse pour des bicouches de faible épaisseurs s'explique par l'importance du rapport du volume occupé par les interfaces d'alumine sur celui des réactifs. Le décalage des valeurs de w_o après vieillissement s'explique donc aisément par l'épaississement des interfaces d'Al_2O_3. Enfin, on remarque que l'influence du vieillissement est beaucoup plus importante lorsque w_o tend vers l'échelle nanométrique plutôt que l'échelle micrométrique. En effet pour w_o = 1 µm, l'épaississement de l'interface d'Al_2O_3 devient négligeable par rapport à l'épaisseur totale des bicouches, les courbes des nanolaminés vieillis et non vieillis se confondent alors.

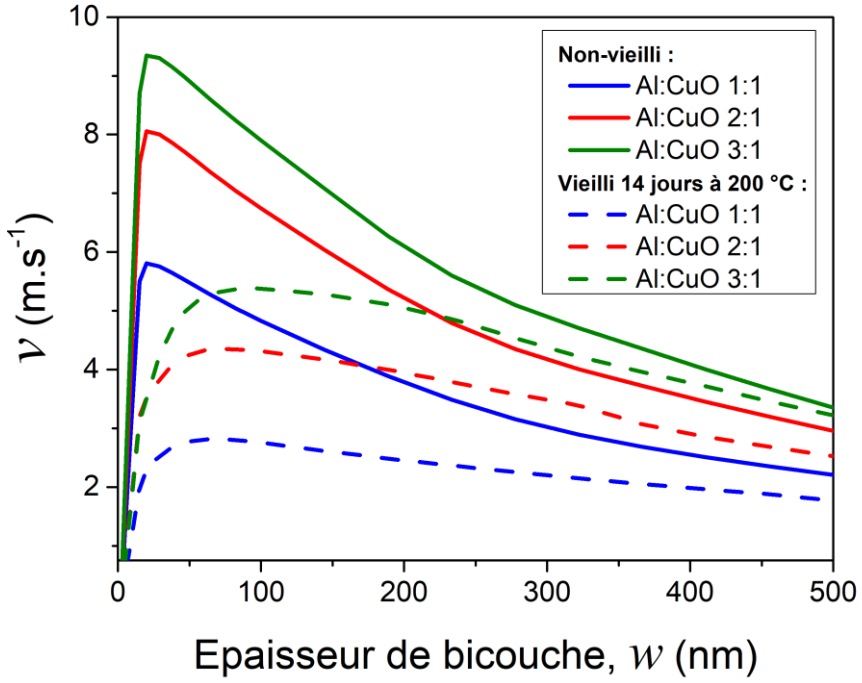


Figure III.14. *Vitesse du front de réaction le long de la direction de propagation en fonction de l'épaisseur des bicouches pour différents ratios Al:CuO, avant et après un vieillissement de 14 jours à 200 °C. . Les nanolaminé considéré ont une épaisseur totale de 2 µm afin de garder les pertes thermiques constantes, il est déposé sur un substrat en Kapton (n = 10, w = variable nm,* $\varsigma = 1,2\ et\ 3$, $d = 2$ et λ_s *= 0,1 W.m*$^{-1}$*.°C*$^{-1}$).

Bien que l'effet du vieillissement considéré sur la vitesse de propagation du front de réaction soit loin d'être négligeable, surtout pour de faibles épaisseurs de bicouches (w < 200 nm), celui-ci n'empêche pas la propagation. De plus, un recuit de deux semaines à 200 °C est une agression extrêmement forte pour un matériau énergétique, malgré tout, les valeurs des vitesses restent dans l'ordre de grandeur de quelques m.s^{-1}. On peut donc conclure que sous des conditions normales (< 100 °C) de conservation, les nanolaminés Al/CuO conservent des performances de fonctionnement très satisfaisantes.

Récemment une série de mesures expérimentales a été réalisée par B. Julien au LAAS dans le cadre de sa thèse. Les vitesses de front de propagation de nanolaminés Al/CuO déposées sur kapton, tel que décrit dans la **section III.3.2**, ont été mesurées après dépôt et après vieillissement en étuve durant 14 jours à 200 °C. Le **Tableau III.5** montre la comparaison entre les vitesses mesurées et simulées pour trois nanolaminés *(n = 15, w = 225, 300 et 375 nm,* $\varsigma = 1,2\ et\ 3$, $d = 2$ et λ_s *= 1,4 W.m*$^{-1}$*.°C*$^{-1}$). On constate d'abord que le vieillissement semble avoir une influence plus importante lorsqu'on tend vers des stœchiométries riches en aluminium. La vitesse diminue de 40, 54 et 65% pour $\varsigma = 1,2\ et\ 3$, respectivement. Les échantillons n'ayant pas la même épaisseur de bicouche il n'est pas possible d'estimer avec certitude l'effet du vieillissement sur les vitesses du front à un w donné. Néanmoins, comme évoqué dans les sections précédentes, le rapport du volume occupé par les interfaces d'alumine sur le volume total du nanolaminé est plus important pour de faibles valeurs de w, et par conséquent l'effet du vieillissement devrait également être plus important car plus de réactif sont consommés. On peut donc supposer que l'accentuation de la baisse de vitesse observée lorsque ς augmente est bien un effet lié à la stœchiométrie et non à l'épaisseur des bicouches w. Le fait qu'on ne retrouve pas cette

tendance pour les vitesses simulées (la vitesse diminue de 33, 17 et 9% pour $\varsigma = 1, 2\ et\ 3$) indique que le phénomène mis en cause trouve son origine dans mécanisme non-pris en compte dans notre modèle (augmentation du stress, changement de rugosité des couches, etc…).

Tableau III.5 *– Tableau comparatif des vitesses mesurées et simulées avant et après vieillissement.*

Type nanolaminés Déposé sur du verre $\lambda_s = 1{,}4\ W.m^{-1}.°C^{-1}$	**Vitesse pour des nanolaminés non-vieillis (m/s)**		**Vitesse pour des nanolaminés vieillis 14 jours à 200 °C (m/s)**	
	Mesure expérimentale	**Simulation**	**Mesure expérimentale**	**Simulation**
15 bicouches Al/CuO : 75/150 *n = 15, w = 225 nm,* $\varsigma = 1$, $d = 2$	7,2±0,5	3,6	4,3±0,5 (-40%)	2,4 (-33%)
15 bicouches Al/CuO : 150/150 *n = 15, w = 300 nm,* $\varsigma = 2$, $d = 2$	18,8±2	4,1	8,7±1 (-54%)	3,4 (-17%)
15 bicouches Al/CuO : 225/150 *n = 15, w = 375 nm,* $\varsigma = 3$, $d = 2$	19,5±2	4,3	6,8±0,5 (-65%)	3,9 (-9%)

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté deux modèles d'initiation/propagation. Le premier, un modèle simple et rapide, reposant sur un coefficient de diffusion effectif de l'oxygène à travers une interface d'alumine amorphe. Le second modèle, plus complet, se base sur l'ensemble des mécanismes implémentés dans le **chapitre II** pour la modélisation du vieillissement des nanolaminés Al/CuO.

Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus à l'aide des deux modèles afin de déterminer lequel était le plus fiable pour décrire les processus d'initiation et de propagation. Le modèle complet s'est révélé être plus fiable pour décrire l'initiation des nanolaminés. Les mécanismes responsables de l'initiation se déroulent en phase condensée, il semble donc cohérent qu'un modèle plus détaillé permette une description plus réaliste de ce processus. En revanche le modèle simplifié s'est avéré être nettement plus fiable pour prédire la vitesse de propagation du front de réaction. Cela s'explique par le fait que la propagation ne s'effectue pas exclusivement en phase condensée, la chaleur générée par la réaction des espèces en phase gazeuse joue certainement un rôle important. De plus le changement extrêmement brutal de température soumet probablement le nanolaminé à des contraintes mécaniques importantes. Dans ce cas il est donc préférable d'utiliser un modèle simple dans lequel il suffit d'ajuster un paramètre unique (coefficient de diffusion effectif) qui permet de prendre en compte l'ensemble des phénomènes entourant la propagation. L'avantage de ce modèle est sa capacité à fournir une estimation assez précise de la vitesse de propagation et ne nécessite pas une puissance de calcul importante pour fonctionner.

Enfin, dans le but de répondre à une des principales problématiques de cette thèse : *comment le vieillissement influe-t-il sur les performances des nanolaminés ?* nous avons associé les modèles de vieillissement, d'initiation et de propagation à notre disposition. Les simulations d'initiation de matériaux vieillis ont permis de prédire que même un vieillissement important n'influe que peu sur le temps d'initiation (augmentation de l'ordre de 20%). L'influence du vieillissement sur la propagation

du front de réaction dépend quant à elle, de la configuration du nanolaminé, notamment de l'épaisseur des bicouches. Les vitesses peuvent être réduite d'un facteur 2 lorsque l'épaisseur des bicouches est inférieure à 100 nm, en revanche l'effet est négligeable lorsque l'on considère des épaisseurs de bicouches supérieures à 500 nm.

Au fil de ce manuscrit nous avons exposé les outils théoriques que nous avons développés, cependant coupler ces modèles et passer de l'un à l'autre n'est pas chose aisée pour un utilisateur lambda. Dans le dernier chapitre de cette thèse nous présenterons le logiciel que nous avons développé dans le but de faciliter l'accès et l'utilisation des outils développés tout au long de cette thèse [15,18,19].

Chapitre IV : développement d'une plateforme logiciel

NICAM©

Introduction

Au cours des chapitres précédents nous avons présenté les modèles que nous avons développés afin de simuler le vieillissement des nanolaminés Al/CuO, aussi bien en termes d'évolution structurelle et chimique que de performances d'initiation et de propagation.

Dans ce quatrième et dernier chapitre, nous détaillerons l'architecture ainsi que l'implémentation de la plateforme logicielle que nous avons baptisée NICAM (Nanolaminates Ignition Combustion and Aging Model). NICAM est un logiciel de simulation du vieillissement thermique, de l'initiation sous point chaud, et de la vitesse de propagation du front de combustion de nano-laminés Al/CuO réalisées au LAAS-CNRS, suivant la technologie THERMIE basée sur un bâti de pulvérisation cathodique de l'équipementier TFE [199–201]. Il permet à l'utilisateur, au travers d'une interface simple, de configurer le nano-laminé de son choix.

De façon similaire aux systèmes modèles utilisés dans les modèles présentés dans les **chapitres II** et **III**, un nano-laminés Al/CuO schématisé sur la **Figure IV.1** est caractérisé par :

- L'épaisseur de la couche de CuO
- L'épaisseur de la couche d'Al
- Le nombre de couches Al/CuO

Une configuration est caractérisée par :

- le nano-laminé ci-dessus défini
- le substrat sur lequel il est déposé, en termes d'épaisseur et de conductivité thermique
- la largeur du fil résistif qui constitue le point chaud

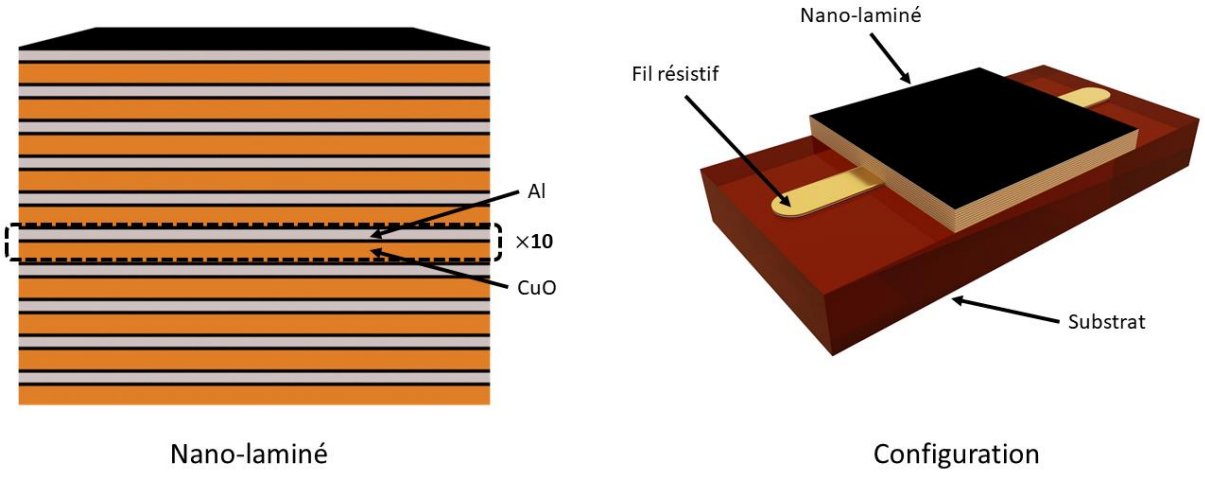


***Figure IV.2**. Schéma d'un nano-laminé et des configurations (systèmes simulés)*

Les paramètres suivants sont considérés fixes :

- Toutes les bicouches ont la même épaisseur durant le dépôt
- La puissance de chauffe (en W/mm^2) est appliquée suivant toute la largeur du fil résistif choisi par l'utilisateur
- Le dépôt commence par une couche de CuO et se termine par une couche de Al

IV.1. L'interface

L'interface de NICAM permet de définir les différentes configurations et de lancer les simulations associées au travers de 4 modules proposés : *initiation*, *propagation*, *DSC*, *Vieillissement* correspondant respectivement à l'initiation sous point chaud, à la vitesse de propagation du front de combustion, à la réponse calorimétrique, et au vieillissement thermique des nano-laminés Al/CuO. La description de chacun des modules est donnée dans ce qui suit.

IV.1.1. Description du Menu principal

Le menu principal (cf. **Figure IV.3**) apparait au lancement de NICAM, et permet de créer les configurations nano-laminés conçus par l'utilisateur. On distingue 3 volets : gestion et création des nano-laminés, Visualisation d'une bicouche, accès aux modules de simulation.

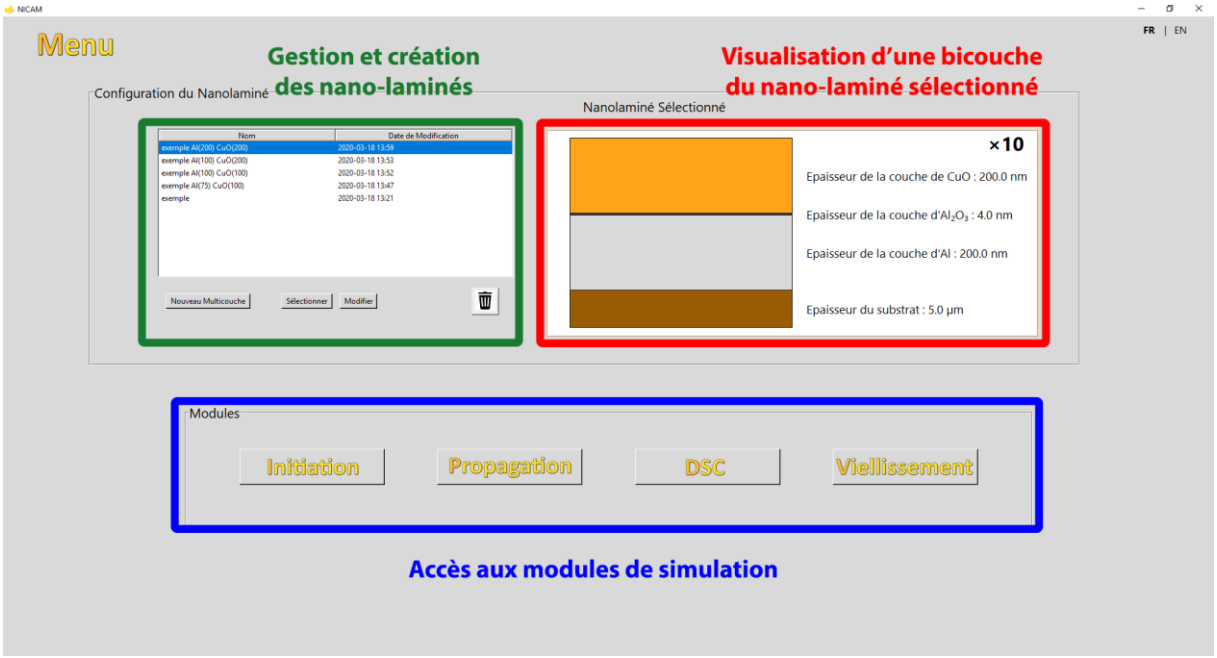


***Figure IV.3**. Capture écran du menu principal*

Un volet de gestion et création des nano-laminés permet de définir les épaisseurs de la bicouche et du matériau support. Notons que les différents matériaux sont déjà prédéfinis (fenêtre de gauche). Il est aussi possible de sélectionner une configuration (nano-laminé + support) existant ou les boutons « Nouveau nano-laminé » et « Modifier » ouvrent une fenêtre permettant de créer un nouveau nano-laminé ou de modifier un nano-laminé précédemment créé.

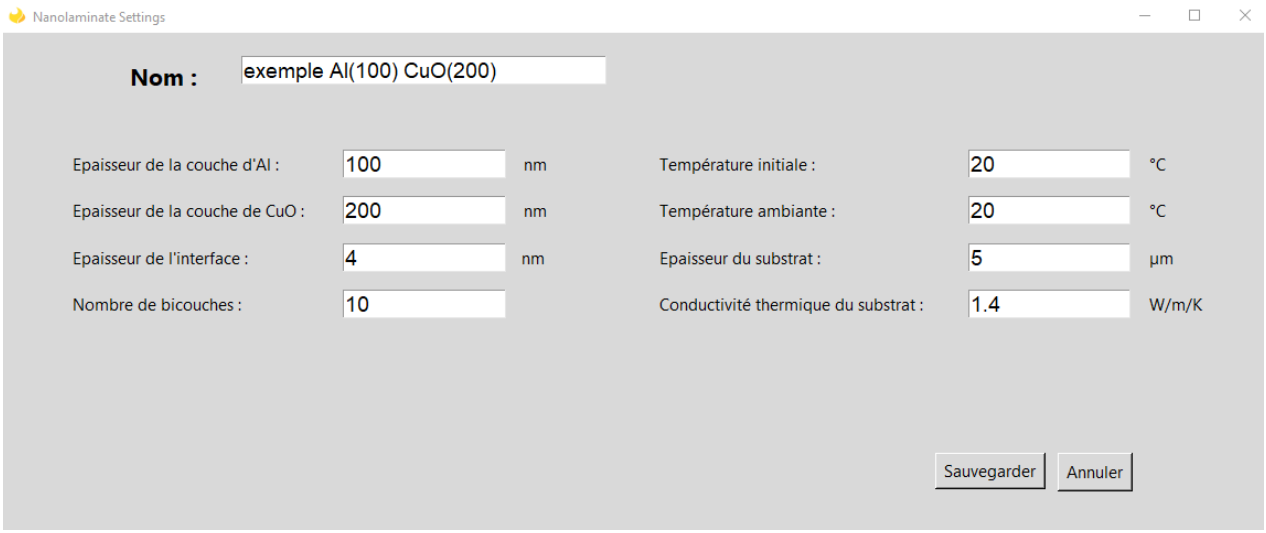


***Figure IV.4**. Capture écran du menu principal – paramètres du nano-laminé*

Les paramètres d'entrée sont les suivants (Cf. **Figure IV.4**) :

1. L'épaisseur de la couche d'aluminium dans une bicouche, en nanomètres.
2. L'épaisseur de la couche d'oxyde de cuivre dans une bicouche, en nanomètres.
3. L'épaisseur de l'interface d'alumine entre la couche d'aluminium et d'oxyde de cuivre en nanomètres. Notons que 1-2 nm est conventionnellement entrés pour les nano-laminés non vieillis.
4. Le nombre de bicouches
5. La température initiale du nano-laminé au début de la simulation, en °C.
6. La température ambiante du milieu dans lequel se trouve le nano-laminé, en °C.
7. L'épaisseur du substrat sur lequel est déposé le nano-laminé, en µm.
8. La conductivité thermique du substrat en W/mK.

Les deux derniers paramètres (7 et 8) sont utilisés uniquement lors de simulations lancées par les modules initiation et propagation pour le calcul des pertes thermiques.

Une bicouche sélectionnée ou créée apparait sur le volet de droite schématisant les principales caractéristiques du matériau (épaisseurs des couches, du substrat et nombre de bicouches) sans passer par la fenêtre d'édition.

Quand un nano-laminé est créé il est enregistré automatiquement dans le répertoire « NICAM\data\ » et pourra être récupéré et utilisé dans tous les modules de simulation.

Enfin comme son nom l'indique, le panneau « Modules » permet d'accéder aux quatre modules (Initiation, Propagation, DSC, Vieillissement) de NICAM.

IV.1.2. Description des modules Initiation, Propagation, DSC, Vieillissement

Chacun des modules se décompose en trois parties :

- De même que pour le menu principal, les modules de simulation possèdent des volets sélection (mais pas édition) et visualisation du nano-laminé sélectionné.
- Un volet paramétrisation permet à l'utilisateur de configurer la simulation choisie.

- Les résultats (valeurs et/ou courbes) s'affichent une fois la simulation terminée dans une fenêtre prévue à cet effet (en bas à droite).

A noter : Une fois une simulation lancée, il n'est plus possible de revenir au menu principal tant qu'elle n'est pas terminée. Pour des raisons de stabilité du logiciel, il n'est pas possible de lancer plusieurs simulations simultanément. Les résultats bruts issus des simulations sont enregistrés dans des fichiers textes, par défaut dans le répertoire « NICAM\outputs\ » ou dans le répertoire choisi par l'utilisateur lors de la configuration des simulations.

IV.1.2.1. Module Initiation

Le module initiation (Cf. **Figure IV.5**) offre la possibilité de simuler le processus d'initiation des nano-laminés par un point chaud. Les paramètres d'entrée sont les suivants :

- La densité de puissance appliquée sur un nano-laminé afin d'augmenter progressivement sa température et finalement l'initier (W/mm²).
- La longueur de la section chauffée (point chaud) de 3 µm à 3 mm

Une configuration sélectionnée, deux types de simulations sont possibles :

- *Simulation unique* : calcul du temps d'initiation calculé pour la puissance entrée (Cf. **Figure IV.6**).
- *Temps initiation/puissance* : calculs des temps d'initiation pour différentes valeurs de la densité de puissance appliquée (Cf. **Figure IV.7**).

Les simulations terminées, les résultats obtenus sont enregistrés dans le répertoire choisis par l'utilisateur (« NICAM\outputs\ » par défaut) et affichés dans la fenêtre affichage. Il est possible d'enregistrer automatiquement la figure en cochant l'option « Exporter la figure (.png) » avant de lancer la simulation, ou en utilisant les outils sous le volet affichage une fois la simulation terminée. La figure sera enregistrée dans même le répertoire que le fichier texte de données brutes.

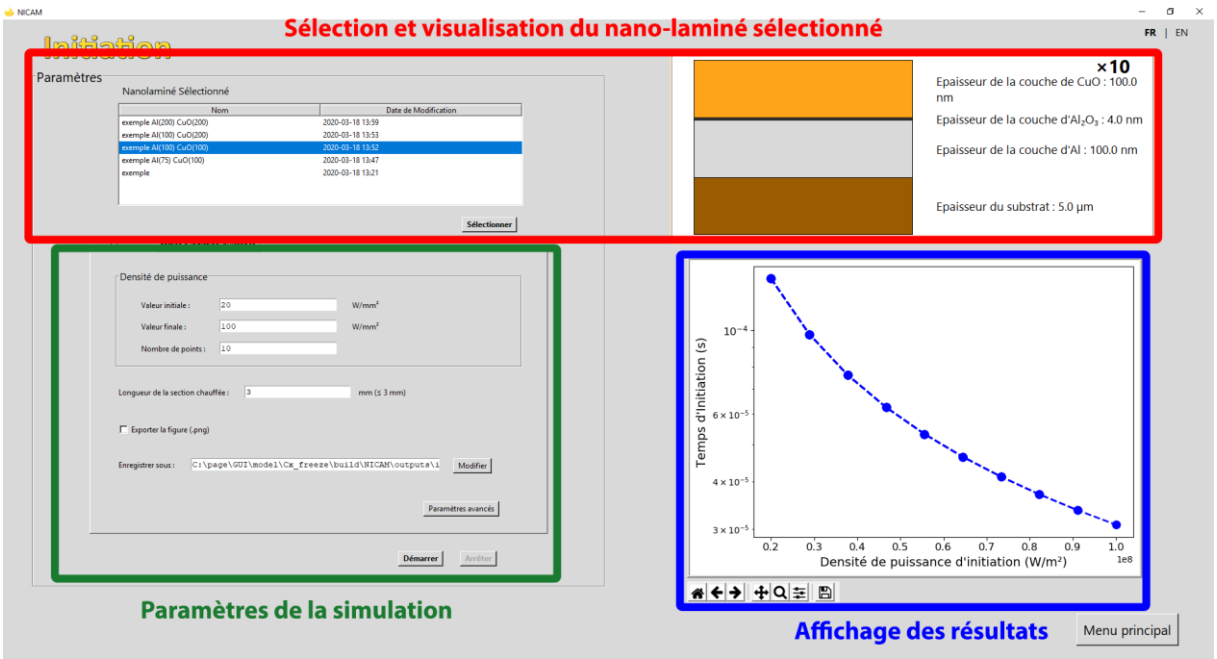


Figure IV.5. *Capture écran du module initiation*

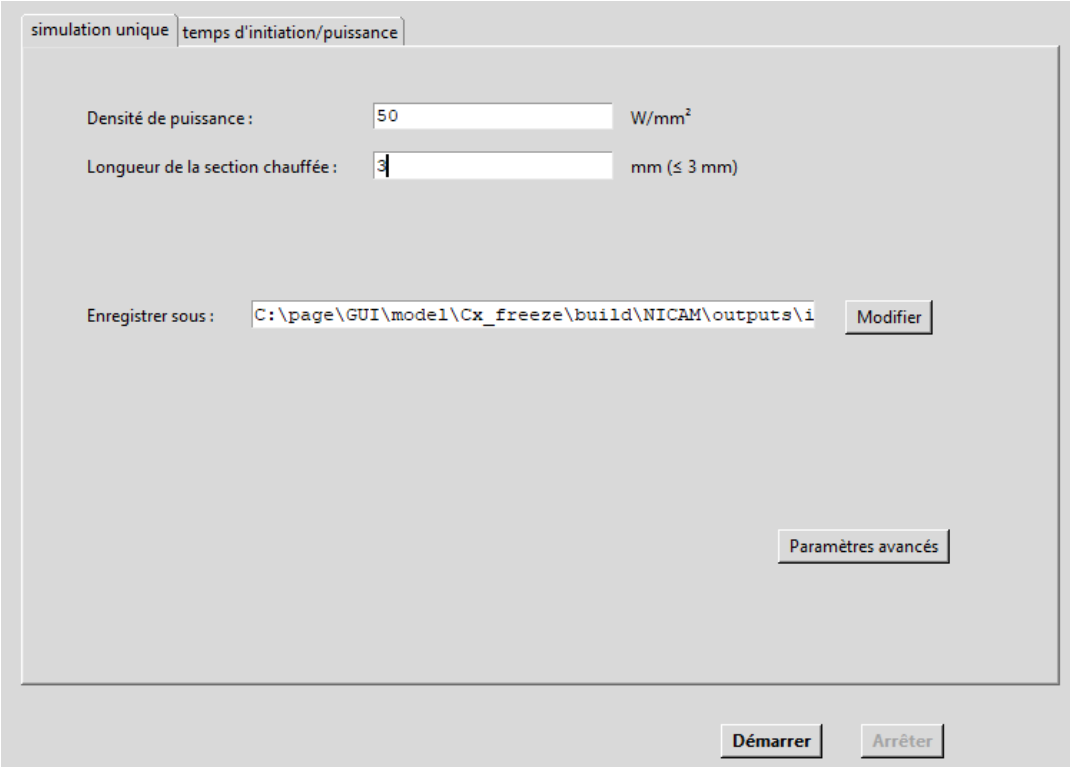


Figure IV.6. *Capture écran du module initiation – simulation unique*

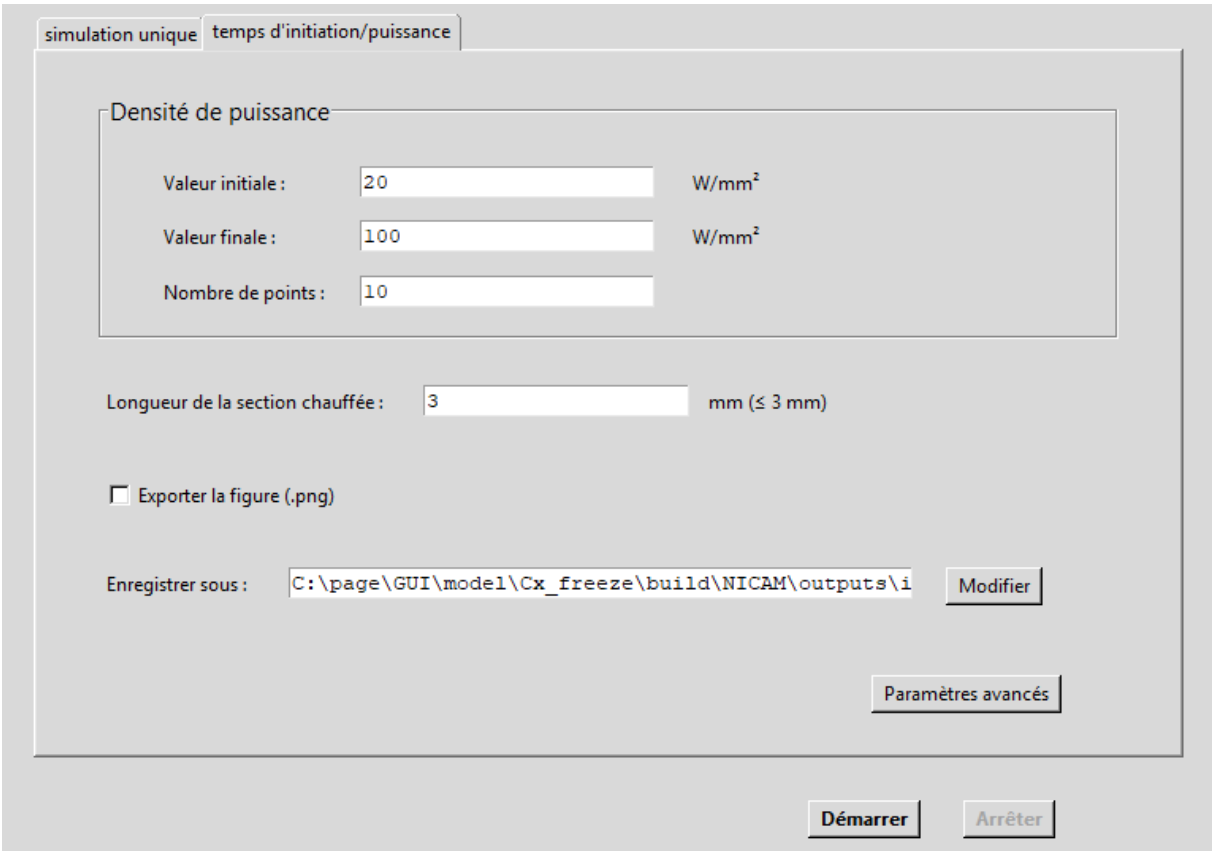


Figure IV.7*. Capture écran du module initiation – temps d'initiation en fonction de la densité de puissance*

IV.1.2.2. Module Propagation

Le module propagation simule la propagation du front de réaction une fois le nano-laminé initié. Deux choix s'offrent à l'utilisateur :

- *Simulation unique* : il s'agit de calculer la vitesse de propagation de la flamme et les profils de températures à différents moments au cours de la propagation (Cf. **Figure IV.8**).
- *Multiples simulations* : une série de simulations est lancée en fonction d'un paramètre variable qui peut être :
    - L'épaisseur des bicouches pour une stœchiométrie identique à celle du nano-laminé sélectionné. Tel qu'évoqué dans le **chapitre III**, la diminution de l'épaisseur des bicouches mène à une augmentation de la réactivité des nano-laminés.
    - La stœchiométrie (rapport en masse de Al/CuO) pour une épaisseur de bicouche identique à celle du nano-laminé sélectionné.
    - Le nombre de bicouches. Par exemple, diminuer le nombre de bicouches a pour effet d'augmenter l'influence des pertes thermiques par conduction dans le substrat.

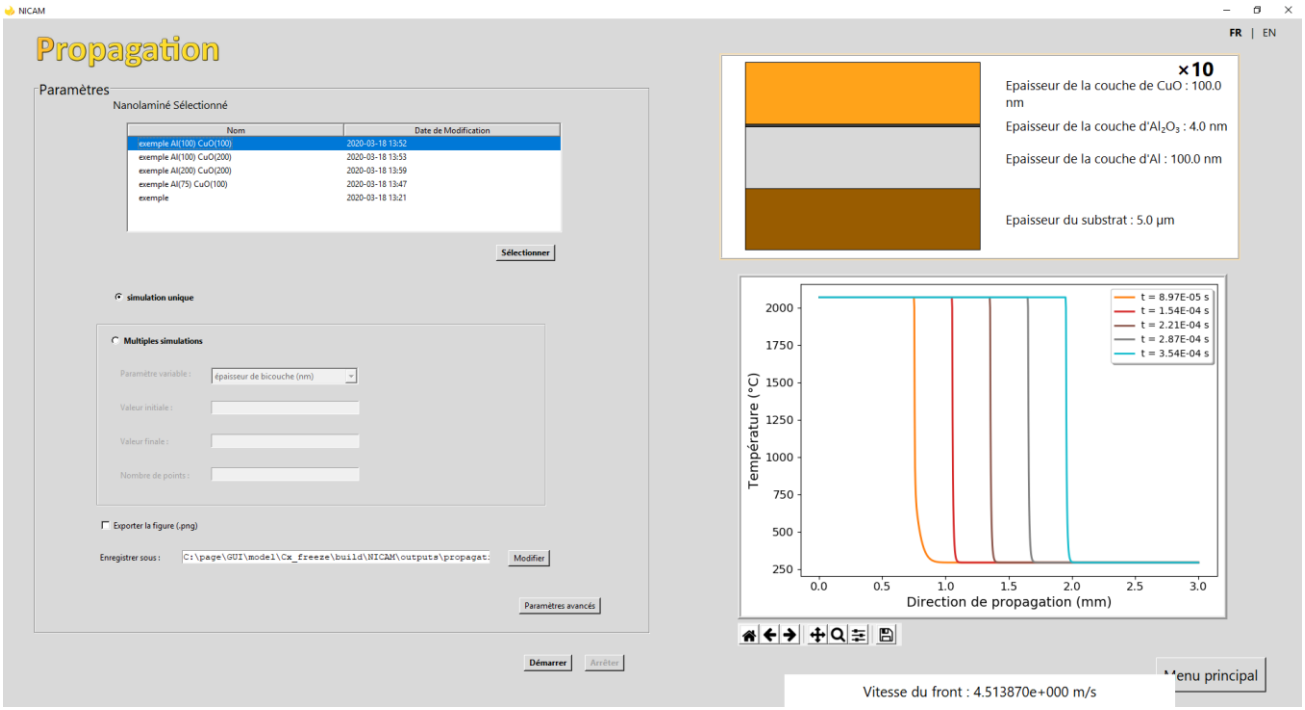


***Figure IV.8**. Capture écran du module propagation – simulation unique*

Notons que les simulations de propagation sont de loin celles qui engagent des temps de calcul les plus longs. Avant de lancer une série de simulations, l'utilisateur doit considérer le fait que le calcul peut durer plusieurs heures et même plusieurs jours si le nombre de points choisi est trop élevé !

IV.1.2.3. Module DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Ce module simule une DSC virtuelle. Le principe de cette technique très commune est de mesurer la différence de flux chaleur entre l'échantillon et une référence en fonction de la température. Elle

repose sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transformation de phase, ou lors d'une réaction chimique, par exemple une oxydation, une certaine quantité de chaleur est absorbée ou dégagée par l'échantillon. Le sens de cet échange thermique dépend de la nature endothermique où exothermique du processus observé. La variation de température imposée à l'échantillon et à la référence est linéaire en fonction du temps (habituellement de l'ordre de 10 - 30 °C/min).

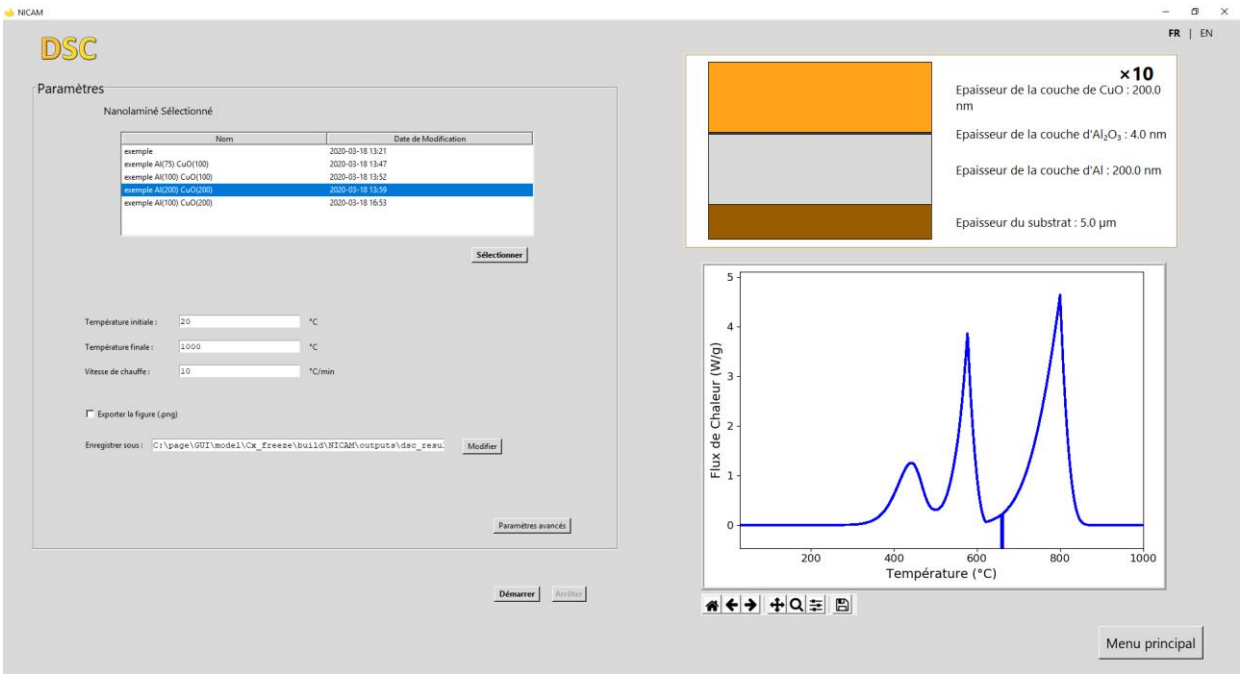


***Figure IV.9**. Capture écran du module DSC*

Trois paramètres d'entrées sont demandés à l'utilisateur :

1. La température initiale à laquelle la simulation doit débuter.
2. La température finale à laquelle la simulation doit s'arrêter.
3. La vitesse de chauffe à laquelle on souhaite soumettre le nano-laminé.

La courbe simulée est affichée en fin de simulation (cf. **Figure IV.9**) et les résultats sont stockés dans le répertoire choisis par l'utilisateur (« NICAM\outputs\ » par défaut). Il est possible d'enregistrer automatiquement la figure en cochant l'option « Exporter la figure (.png) » avant de lancer la simulation, ou en utilisant les outils sous le volet affichage une fois la simulation terminée.

IV.1.2.4. Module Vieillissement

Le module vieillissement permet d'étudier l'évolution des caractéristiques du nano-laminé (épaisseur de chacune des couches, y compris interface) en fonction du temps et de la température (on parle donc de vieillissement thermique).

Deux choix possibles s'offrent à l'utilisateur :

- *simulation unique* (**Figure IV.10** *)*: l'utilisateur entre une température (température de stockage) ainsi qu'un temps (temps de vieillissement), et le logiciel calcule l'évolution du pourcentage du réservoir énergétique consommé au fil du temps à une température donnée. La simulation achevée,

un nouveau nano-laminé appelé *<nom du nano-laminé>_aged* est automatiquement créé avec les caractéristiques après vieillissement en termes d'épaisseur des couches. Le nano-laminé vieilli est stocké dans le répertoire « NICAM\data\ » et apparaitra dans la liste des configurations du menu principal pour être utilisé pour d'autres simulations (initiation, propagation ou DSC par exemple).

-*vieillissement accéléré* (Erreur ! Source du renvoi introuvable.) : une série de simulations est lancée a fin d'obtenir des équivalences températures/temps de vieillissement. Les paramètres à entrer sont « température ambiante » et « durée de vieillissement » correspondant au vieillissement de référence pour lequel on souhaite obtenir des équivalences. Les paramètres « températures de vieillissement accélérés permet d'ajouter des températures de vieillissement accéléré.

Une fois les simulations terminées les temps nécessaires afin d'obtenir un vieillissement équivalent au vieillissement de référence est tracé. De même que pour les autres modules, les résultats bruts sont enregistrés à l'emplacement choisi par l'utilisateur (« NICAM\outputs\ » par défaut).

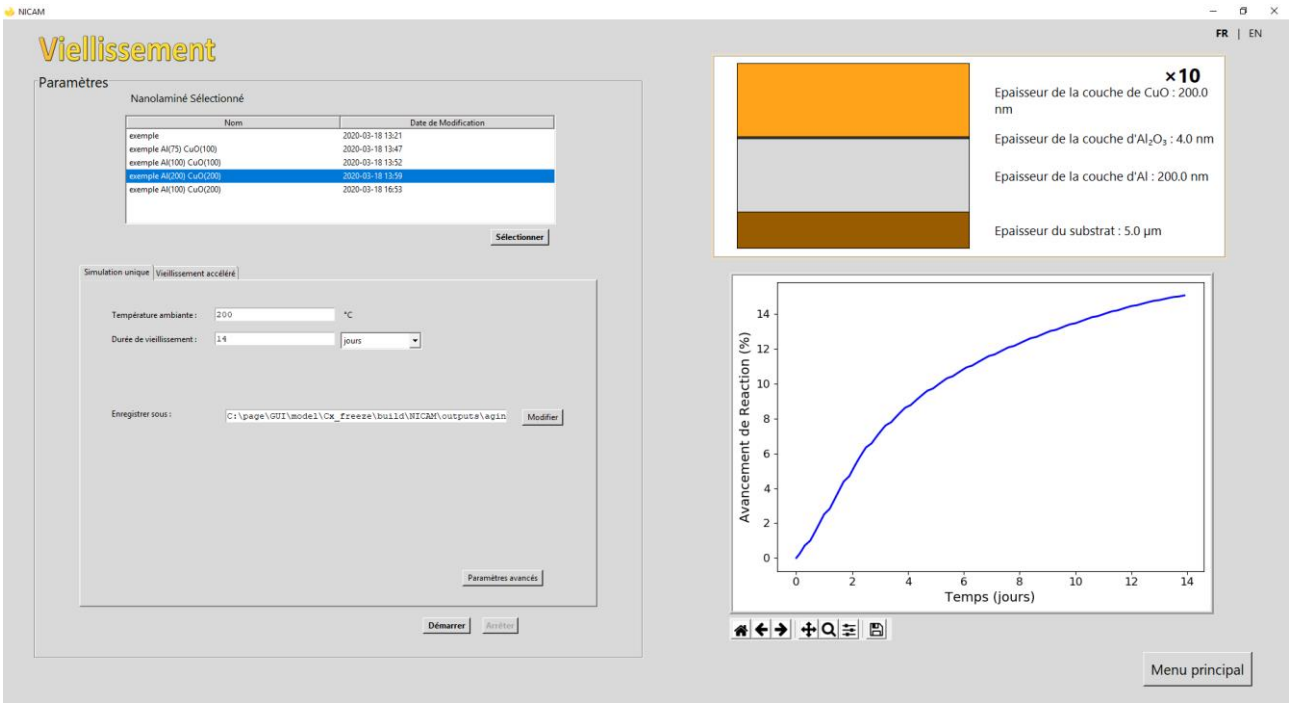


Figure IV.10. *Capture écran du module Vieillissement – simulation unique*

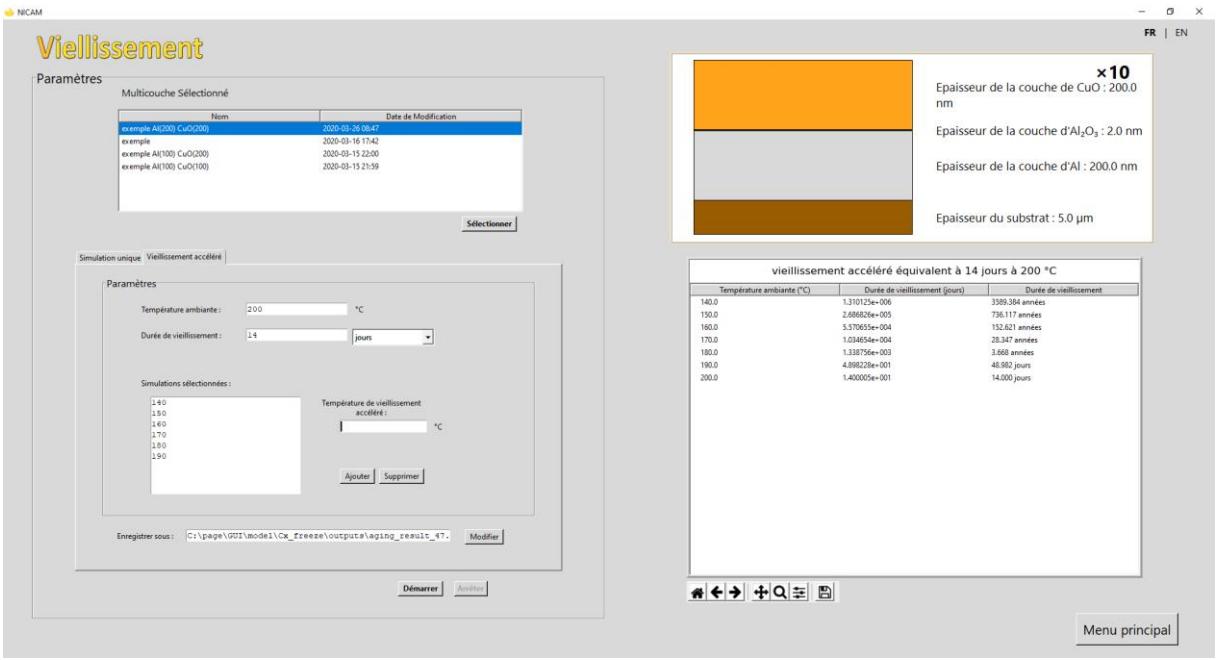


Figure IV.10. *Capture écran du module Vieillissement – vieillissement accéléré*

IV.1.2.5. Paramètres avancés

L'utilisateur a également la possibilité de modifier les paramètres fondamentaux propres aux espèces considérées dans la réaction Al/CuO. Pour ce faire, il faut entrer dans le module « paramètres avancés ». Il peut alors modifier les paramètres physiques de chacun des matériaux constitutifs du nano-laminé ainsi que les paramètres de diffusion de l'oxygène, comme le montre la **Figure** .

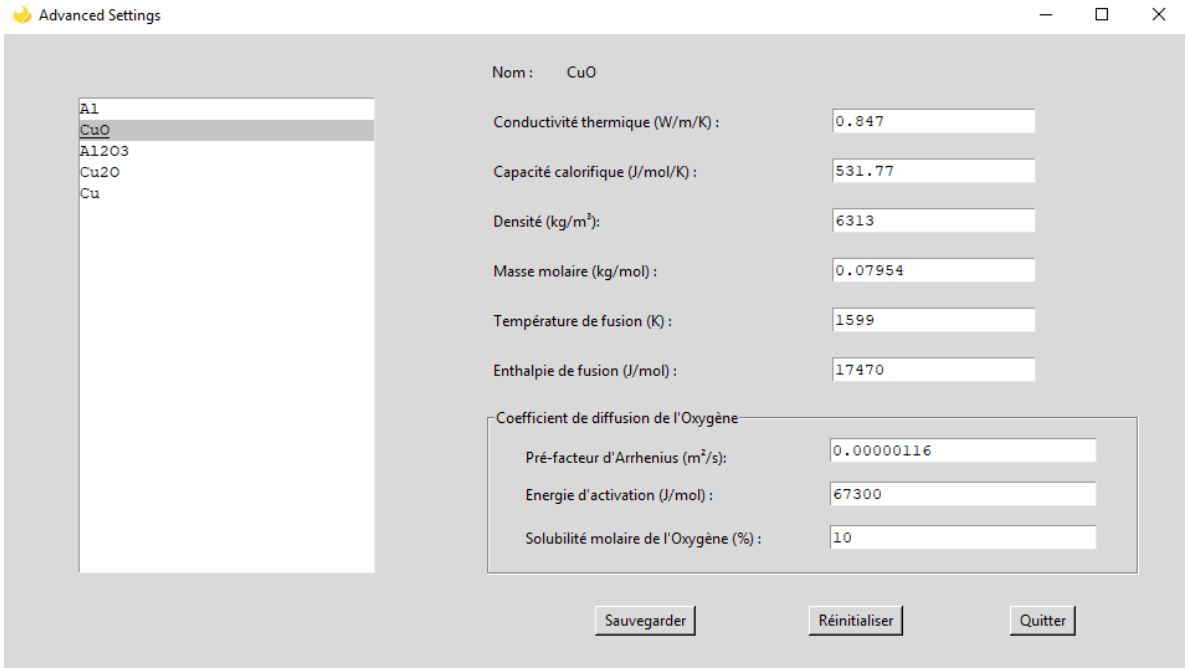


Figure IV.11*. Capture écran du module paramètres avancés*

IV.2. Implémentation logicielle et interface graphique

IV.2.1. Interface graphique

Langage Python :

Python est un langage de programmation interprété favorisant la programmation fonctionnelle et orientée objet. Il est doté d'un typage dynamique fort, d'une gestion automatique de la mémoire par ramasse-miettes et d'un système de gestion d'exceptions

Le langage Python est placé sous une licence libre, il fonctionne sur la plupart des plates-formes informatiques, des smartphones aux ordinateurs, de Windows à Unix. Il est conçu pour optimiser la productivité des programmeurs en offrant des outils de haut niveau et une syntaxe simple à utiliser. Python est un langage qui peut s'utiliser dans de nombreux contextes et s'adapter à tout type d'utilisation grâce à des bibliothèques spécialisées. On l'utilise notamment comme langage de développement de prototype lorsqu'on a besoin d'une application fonctionnelle avant de l'optimiser avec un langage de plus bas niveau. Il est particulièrement répandu dans le monde scientifique, et possède de nombreuses bibliothèques optimisées destinées au calcul numérique.

Bibliothèque Tkinter

Tkinter (de l'anglais Tool kit interface) est la bibliothèque graphique libre d'origine pour le langage Python, permettant la création d'interfaces graphiques. Elle vient d'une adaptation de la bibliothèque graphique Tk écrite pour le langage Tcl proche du langage C.

Bibliothèque Matplotlib :

Matplotlib est une bibliothèque du langage de programmation Python destinée à tracer et visualiser des données sous formes de graphiques. Dans le code de NICAM, elle combinée avec les bibliothèques python de calcul scientifique NumPy et SciPy. Matplotlib est distribuée librement et gratuitement et est compatible avec la version 3 de Python.

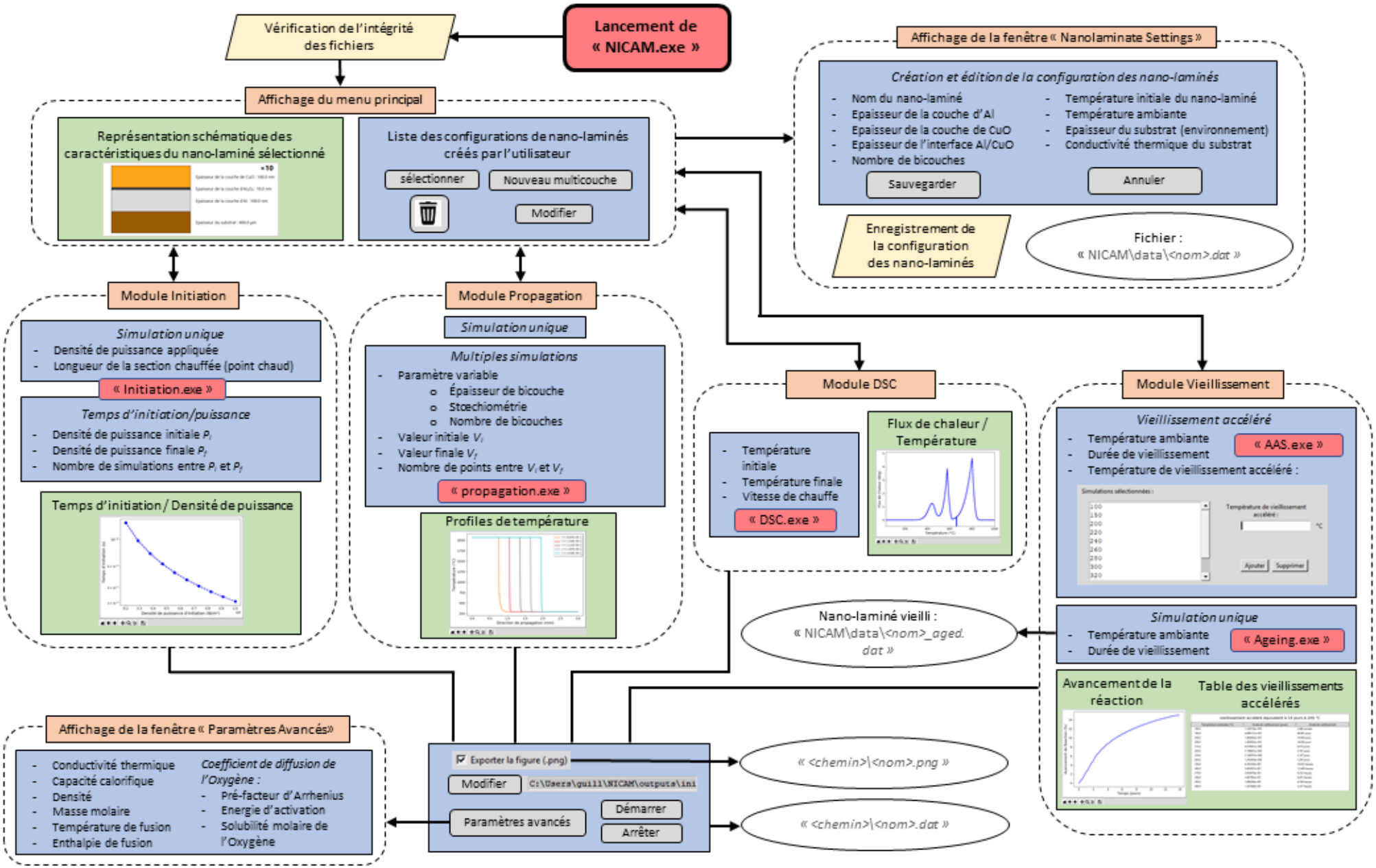
Plusieurs points rendent cette bibliothèque intéressante :

- Export possible en de nombreux formats matriciels (PNG, JPEG...) et vectoriels (PDF, SVG...)
- Documentation en ligne en quantité (on trouve de nombreux exemples sur internet)
- Communauté très active
- Syntaxe similaire à MATLAB
- Bibliothèque haut niveau : idéale pour le calcul interactif

Organigramme :

Le fonctionnement de NICAM est résumé par l’organigramme suivant :

Organigramme du fonctionnement de NICAM



IV.2.2. Modèles numériques

Choix des modèles

Ce simulateur s'appuie sur deux modèles physico-chimiques :

- Un modèle de diffusion thermique et chimique + réaction simplifiée qui permet de décrire le phénomène de propagation, détaillé dans le **chapitre III** de ce manuscrit. Il est utilisé dans les simulations du module propagation.
- Un modèle plus complexe basé sur l'ensemble des mécanismes observé à relativement basse températures (<500 °C), détaillé dans le **chapitre II**. Ce modèle est utilisé dans les simulations des modules Initiation, DSC et vieillissement.

Chacun de ces modèles ont fait l'objet de publications scientifiques librement consultables [14,16,18]

Langage C

C'est un langage de programmation impératif et généraliste. Il est un des langages de programmation les plus utilisés à ce jour, offrant au développeur une marge de contrôle importante sur la machine, notamment sur la gestion de la mémoire. Il est qualifié de langage de bas niveau dans le sens où chaque instruction du langage est conçue pour être compilée en un nombre d'instructions machine assez prévisible en termes d'occupation mémoire et de charge de calcul. En outre, il propose un éventail de types entiers et flottants conçus pour pouvoir correspondre directement aux types de donnée supportés par le processeur. Enfin, il fait un usage intensif des calculs d'adresse mémoire avec la notion de pointeur.

C est un langage privilégié lorsqu'on cherche à maîtriser les ressources matérielles utilisées. Ce langage est donc extrêmement utilisé pour les calculs intensifs, l'écriture de systèmes d'exploitation et les modules où la rapidité de traitement est importante. Il constitue une bonne alternative au langage d'assemblage dans ces domaines, avec les avantages d'une syntaxe plus expressive et de la portabilité du code source.

En contrepartie, la mise au point de programmes en C, surtout s'ils utilisent des structures de données complexes, est plus difficile qu'avec des langages de plus haut niveau. En effet, dans un souci de performance, le langage C impose à l'utilisateur de programmer certains traitements (libération de la mémoire, vérification de la validité des indices sur les tableaux…) qui sont pris en charge automatiquement dans les langages de haut niveau.

Résolution numérique et procédure algorithmique

L'exécution d'une simulation débute par la lecture des données entrées par l'utilisateur et des données matériaux conservés dans les fichiers correspondant. La procédure se poursuit avec l'initialisation des variables et des fichiers de sortie.

La boucle principale (*while*) se poursuit tant que la condition de fin de simulation (temps d'initiation/vieillissement atteint, propagation stable, etc…) n'est pas satisfaite, ou tant que le temps maximum de simulation n'est pas atteint.

Lors de chaque itération, l'évolution des concentrations d'oxygène aux interfaces ainsi que du flux d'oxygène est calculée à l'aide de la loi de Fick considérée dans l'approximation du flux. La chaleur générée par les différentes réactions (oxydation, réductions) est calculée en se basant sur la valeur du flux d'oxygène. L'équation de la chaleur détaillée dans la partie *« modèles numériques »* est ensuite résolue par la méthode d'Euler.

La méthode d'Euler est une méthode de résolution numérique d'équations différentielles du premier ordre. Elle s'appuie sur l'approximation de la dérivée par :

$$y'(t) = \frac{y(t+dt) - y(t)}{dt} + o(dt)$$

Avec dt le pas de temps correspondant à une faible variation temporelle, et o l'erreur.

Cette approximation permet d'établir la relation de récurrence :

$$y(t+dt) = y(t) + dt\ F(t, y(t))$$

Où $F\big(t, y(t)\big) = y'(t)$

Ainsi, il est possible de déterminer la valeur de la fonction y au temps t + dt à partir de sa valeur à l'instant t.

L'évolution des épaisseurs est ensuite calculée, puis dans le cas des modules initiation et propagation, l'évolution de la température est déterminée en fonction de l'enthalpie totale calculée (réactions chimiques + fusion + pertes thermiques + densité de puissance appliquée). Dans le cas des modules DSC et vieillissement, l'évolution de la température est imposée par l'utilisateur.

Une fois la condition d'arrêt de simulation satisfaite, les résultats sont enregistrés dans un fichier texte dont le nom et l'emplacement ont été préalablement choisis par l'utilisateur.

L'ensemble de la procédure est résumé par l'organigramme présenté sur la **figure IV.12**.

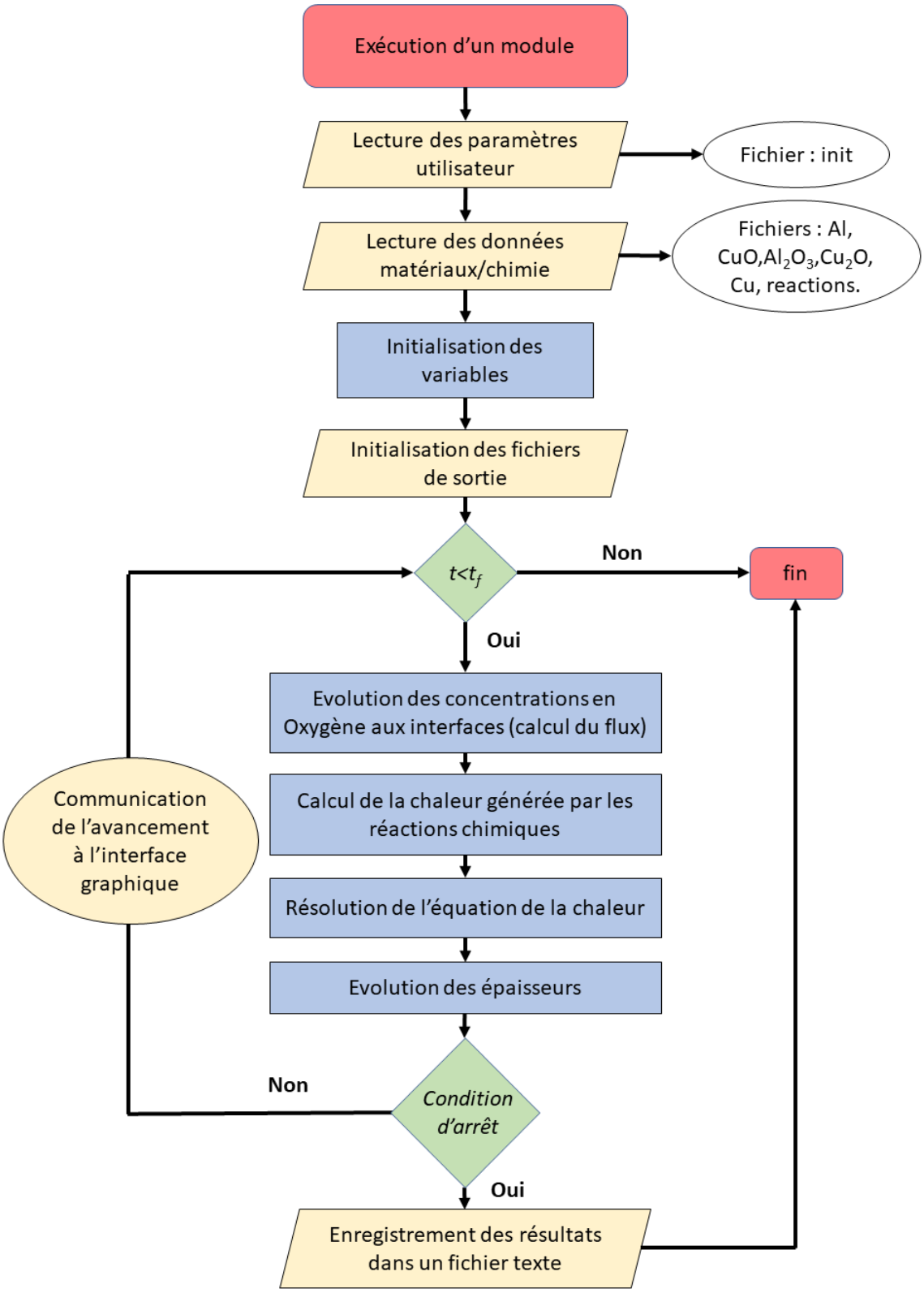


Figure 11. *Organigramme du fonctionnement d'un module*

Conclusion

Dans ce quatrième et dernier chapitre, nous avons présenté NICAM (Nanolaminates Ignition Combustion and Aging Model), la plateforme logiciel regroupant les modèles développés au cours de cette thèse. Nous avons détaillé comment, à l'aide d'une interface graphique intuitive, ce logiciel permet de simuler l'initiation, la propagation de flamme, la réponse calorimétrique ainsi que le vieillissement thermique des nanolaminés Al/CuO.

Nous avons ensuite justifié le choix des langages de programmation utilisés pour le développement de NICAM. Le langage python a été choisi pour sa souplesse d'utilisation et ses nombreuses bibliothèques. Le langage C a quant à lui a été choisi pour sa rapidité de calcul et sa compatibilité avec de nombreux systèmes d 'exploitation.

Enfin nous avons détaillé la procédure de résolution algorithmique employée dans les différents modules de NICAM. Le détail du fonctionnement du logiciel et de ses modules est schématisé dans les organigrammes donnés en fin de chapitre [14].

Conclusion générale

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit visent à l'évaluation et à la modélisation prédictive du vieillissement de nanolaminés réactifs de type thermite Al/CuO. Ils s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration entre le CEA-DAM et le LAAS-CNRS dont l'ambition plus large est d'étudier l'intérêt d'une filière innovante en micropyrotechnie à l'endroit des applications du CEA.

En effet, l'équipe NEO du LAAS CNRS est pionnière et aujourd'hui reconnue internationalement dans sa capacité de synthèse, d'intégration et d'optimisation de matériaux énergétiques dans des microsystèmes. Les recherches menées par l'équipe ont notamment conduit au développement d'une nouvelle génération de micro-initiateurs intégrant des nanothermites. Le principe de ces initiateurs consiste en un film mince résistif en titane sur lequel est déposé un nanolaminé Al/CuO par pulvérisation cathodique. La compatibilité de cette technologie avec la microélectronique a permis d'intégrer ces initiateurs au sein de dispositifs variés tels que des airbags, des détonateurs, des coupes circuits, des leurres de défense ainsi que des micro-actionneurs.

Un élément crucial, au-delà des développements technologiques et de la réalisation de dispositifs déjà pressentis, réside dans la capacité des matériaux réactifs à conserver un niveau de sécurité/stabilité et de conservation des propriétés d'usage lors de stockages de longue durée, typiquement à un horizon de 20-30 années. Dans cette perspective, l'efficacité en termes de contrôle et d'ajustement des performances thermochimiques (délai d'initiation, vitesse de propagation, énergie libérée…), la faculté de miniaturisation, les contraintes d'intégration et l'évolution des performances sur le long terme, sont autant de facteurs qui nécessitent impérieusement la mise en œuvre de modèles prédictifs du comportement des nanothermites, incluant leur fonctionnement et vieillissement. Ces modèles doivent s'appuyer autant que possible sur une base phénoménologique solide, où les mécanismes les plus pertinents, responsables du processus de combustion et de vieillissement, sont explicitement pris en compte.

Dans ce contexte, mes travaux de thèse ont visé à répondre à trois objectifs principaux :

- Le développement d'un modèle de vieillissement thermique capable de simuler le comportement des nanostructures multicouches Al/CuO soumis à différents régimes de température impliquant des réactions à cinétique lente. Cet outil de modélisation a pour objectif, outre la compréhension, de pouvoir simuler des agressions thermiques et prédire l'évolution de la structure des multicouches et de leur caractéristique d'initiation (seuil d'allumage) et réservoir énergétique **(ΔH).**
- Le développement d'un modèle d'initiation supposant un allumage par point chaud tel que majoritairement utilisé dans les applicatifs.
- Enfin, l'élaboration d'une plateforme logicielle regroupant ces outils théoriques développés afin que les ingénieurs puissent concevoir les nouveaux matériaux multicouches en fonction des cahiers des charges et prédire les effets du vieillissement.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Dans le **chapitre I,** j'ai présenté les thermites, leurs propriétés de combustion ainsi que les paramètres qui les influencent, à savoir :

- Le choix du couple métal/oxyde selon les performances énergétiques recherchées (temps d'initiation, chaleur de réaction, génération de gaz).
- La structuration et le procédé de fabrication en fonction de l'application visée. La pulvérisation cathodique employée pour le dépôt des nanostructures multicouches Al/CuO est une méthode compatible avec les technologies de la microélectronique et offre un contrôle fin de l'épaisseur des couches déposées.

- La taille des constituants. Les vitesses de propagation augmentent et les temps d'initiation diminuent avec la diminution de l'épaisseur des couches.
- La stœchiométrie.
- La présence des couches barrières dans les nanostructures multicouches Al/CuO ainsi que leur rôle majeur dans le processus d'initiation.

Dans la suite de ce chapitre introductif, j'ai dressé un état de l'art des différents modèles de combustion publiés dans la littérature. Une conclusion principale est que ces modèles ne sont pas adaptés à des matériaux composites complexes comme les nanothermites, dont la structure et surtout les processus chimiques menant à l'oxydo-réduction des composés joue un rôle prépondérant lors de la combustion. J'ai également présenté les méthodes théoriques actuelles de vieillissement appliquées à des matériaux énergétiques.

Dans le **chapitre II**, j'ai détaillé notre étude des réactions à cinétique lente (basses températures) responsables du processus de vieillissement thermique. Cette étude est basée sur une approche couplée expérimentation/théorie. Elle s'appuie sur des techniques expérimentales d'analyse thermique, physico-chimique et structurelle grâce auxquelles nous avons identifié et quantifié les mécanismes réactionnels fondamentaux thermiquement activés dans les nano-laminés Al/CuO. Nous avons identifié six mécanismes principaux :

1- La libération d'oxygène issu de la réduction du CuO vers 200 °C
2- La diffusion de l'oxygène au travers des interfaces naturelles à partir de 350 °C
3- La croissance d'alumine amorphe entre 350 °C et 500 °C
4- La transformation d'alumine amorphe en alumine gamma vers 500 °C
5- La croissance d'une couche uniforme d'alumine gamma vers 600 °C
6- La diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'alumine gamma, thermiquement activée à partir de 700 °C

Par la suite, Nous avons détaillé et appliqué aux nanolaminés Al/CuO, un ensemble de méthodes d'analyse thermique telles que les méthodes isoconversionelles, la méthode de Kissinger, ou encore les « model-fitting ». Ces méthodes nous ont donné une première approximation de l'effet du vieillissement thermique et nous ont permis de quantifier les paramètres cinétiques associés aux divers mécanismes mis en jeu dans le vieillissement thermique des nanolaminés Al/CuO, spécifiquement adaptés aux types de technologie d'élaboration utilisé au sein de notre équipe.

En se basant sur les mécanismes précédemment mentionnés, j'ai pu développer un modèle de vieillissement thermique dont les bases théoriques sont détaillées. Ce modèle permet de simuler l'évolution des processus physico-chimiques au cours du temps et du régime de température choisi, il permet notamment de suivre l'évolution de l'épaisseur des différentes couches ainsi que l'évolution du réservoir énergétique. Afin de valider ce modèle, nous avons comparé les résultats obtenus par simulation avec des données expérimentales issues de notre équipe, notamment des DSC obtenues avant et après vieillissement. Les résultats étant concluants, nous avons exploité notre modèle de vieillissement afin de générer des abaques de vieillissement pour différentes configurations de nano-laminés. Les résultats que nous avons obtenus tendent à prouver que, dans l'ensemble des gammes classiques, les nano-laminés Al/CuO vieillissent lentement lorsque la température est inférieure à 100 °C, et ce même en considérant des durées de vieillissement longues (plusieurs décennies).

Le **chapitre III** est dédié à l'exploration des effets du vieillissement sur les caractéristiques de combustion des nanolaminés, en terme de temps d'initiation et de vitesse de propagation du front de réaction. Pour ce faire, j'ai été amené à discuter deux modèles d'initiation/propagation que j'ai développés. Le premier, un modèle simple et rapide, repose sur un coefficient de diffusion effectif de l'oxygène à travers une interface d'alumine amorphe, particulièrement étalonné pour répondre à des

besoins de simulation de la propagation de front de combustion au sein du nanolaminé. Le second modèle, plus complet, se base sur l'ensemble des mécanismes implémentés dans le **chapitre II** pour la modélisation du vieillissement des nanolaminés Al/CuO.

Dans le but de discuter de la pertinence relative de ces deux modèles, nous avons comparé les résultats obtenus avec chacun d'entre eux, en comparaison avec l'expérience. Le modèle complet s'est révélé être plus fiable pour décrire l'initiation des nanolaminés. Les mécanismes responsables de l'initiation se déroulent en phase condensée, il semble donc cohérent qu'un modèle plus détaillé permette une description plus réaliste de ce processus. En revanche le modèle simplifié s'est avéré être nettement plus fiable pour prédire la vitesse de propagation du front de réaction. Nous en concluons que le phénomène de propagation ne s'effectue pas exclusivement au travers de mécanismes liés à la phase condensée ; la chaleur générée par la réaction des espèces en phase gazeuse joue certainement un rôle important. Le changement extrêmement brutal de température soumet également le nanolaminé à des contraintes mécaniques importantes, que l'on a pu mettre en évidence en observant des délaminations à des températures de l'ordre de 400-500 °C, malgré des cinétiques de chauffes lentes. En définitive, et en l'état du développement de nos modèles, lorsqu'il s'agit de propagation, il est préférable d'utiliser un modèle simple dans lequel il suffit d'ajuster un paramètre unique (coefficient de diffusion effectif) qui intègre l'ensemble des phénomènes entourant la propagation.

Finalement nous avons associé les modèles de vieillissement, d'initiation et de propagation à notre disposition afin de répondre à une des principales problématiques de cette thèse : *comment le vieillissement influe-t-il sur les performances des nanolaminés ?* Les simulations d'initiation de matériaux vieillis ont permis de prédire que le vieillissement n'influe pas sur le temps d'initiation au-delà de 20%. L'influence du vieillissement sur la propagation du front de réaction dépend quant à elle de la configuration du nanolaminé, notamment de l'épaisseur des bicouches. Les vitesses peuvent être réduite d'un facteur 2 lorsque l'épaisseur des bicouches est inférieure à 100 nm, en revanche l'effet est négligeable lorsque l'on considère des épaisseurs de bicouches supérieures à 500 nm.

Dans le **chapitre IV**, je propose une présentation synthétique du logiciel complet que nous avons développé sur la base des modèles développés au cours de cette thèse : NICAM (Nanolaminates Ignition Combustion and Aging Model). Nous avons détaillé comment, à l'aide d'une interface graphique intuitive, ce logiciel permet de simuler l'initiation, la propagation de flamme, la réponse calorimétrique ainsi que le vieillissement thermique des nanolaminés Al/CuO. Nous avons expliqué le choix des langages de programmation utilisés pour le développement de NICAM. Le langage python a notamment été choisi pour sa souplesse d'utilisation et ses nombreuses bibliothèques. Le langage C a quant à lui a été choisi pour sa rapidité de calcul et sa compatibilité avec de nombreux systèmes d 'exploitation. Enfin nous avons détaillé la procédure de résolution algorithmique employée dans les différents modules de NICAM. Le détail du fonctionnement du logiciel et de ses modules est schématisé dans les organigrammes donnés en fin de chapitre.

A l'avenir, des études plus poussées pourraient être menées afin d'élargir le champ du vieillissement. Notamment afin de déterminer l'impact des contraintes mécaniques, ce qui nous permettrait également de progresser dans la connaissance du phénomène de propagation. Mais le vieillissement chimique, à commencer par celui lié au taux d'humidité dans l'atmosphère, ou encore la sensibilité à certains types de radiations sont des axes de potentiels intérêts. Il serait également intéressant que des modèles de vieillissement similaires à ceux décrits dans ce manuscrit soient appliqués à d'autre couples de thermites ainsi qu'à d'autres types de nanostructures (poudres, core-shell, nanofils…).

En résumé, la prédiction fiable du comportent des matériaux énergétiques sur le long terme est essentiel pour leur utilisation à grande échelle dans des futurs dispositifs ou systèmes les intégrant. Ce manuscrit propose une méthodologie générale, des modèles et outil logiciels appliqués à l'exemple de nanolaminés réactifs Al/CuO. Les outils développés permettent d'appréhender le vieillissement et les modifications induites sur les caractéristiques de fonctionnement : temps d'initiation, vitesse de

propagation du front de réaction, énergie disponible. Ils permettent de disposer d'outils de design des nanolaminés, épaisseurs et nombre de bicouches, durcissement par recuit … pour répondre, *in silico*, à d'éventuels cahiers des charges applicatifs. Nous montrons que les nanolaminés Al/CuO sont en principe de bons candidats pour les applications, peu sensibles au vieillissement thermique dans des conditions peu agressives (<200 °C). Enfin, l'élaboration de cette modélisation a permis une nette progression dans la connaissance et la quantification des mécanismes microscopiques qui régissent la réaction des nanolaminés, que ce soit pour leur initiation, ou pour décrire le régime permanent de leur combustion.

Annexes

Dans le cas des nanothermites Al/CuO, la ligne de base n'est pas linéaire, tel que l'ont observé Umbrajkar *et al.* [26]. Le script Matlab suivant permet de corriger les lignes de base des courbes DSC suivant le principe isoconversionel qui postule qu'à un degré d'avancement donné, la vitesse d'avancement n'est fonction que de la température [265].

```
clear all
clc
close all
format long

%%%%%%%%%%%%%%
% read files %
%%%%%%%%%%%%%%

% File 1
nom_fich='AlCuO_air_5C_new';
heating_rate(1) = 5;
mass1 = 1; % mg

eval(['load ' nom_fich '.txt -ascii;'])
eval(['x=' nom_fich ';'])
T1=x(:,1);
y1=x(:,2);
t1=x(:,3);
clear x

% File 2
nom_fich='AlCuO_air_10C_new';
heating_rate(2) = 10;
mass2 = 1; % mg

eval(['load ' nom_fich '.txt -ascii;'])
eval(['x=' nom_fich ';'])
T2=x(:,1);
y2=x(:,2);
t2=x(:,3);
clear x

% File 3
nom_fich='AlCuO_air_20C_new';
heating_rate(3) = 20;
mass3 = 1; % mg

eval(['load ' nom_fich '.txt -ascii;'])
eval(['x=' nom_fich ';'])
T3=x(:,1);
y3=x(:,2);
t3=x(:,3);
clear x

% File 4
nom_fich='AlCuO_air_30C_new';
heating_rate(4) = 30;
```

```
mass4 = 1; % mg

eval(['load ' nom_fich '.txt -ascii;'])
eval(['x=' nom_fich ';'])
T4=x(:,1);
y4=x(:,2);
t4=x(:,3);
clear x

DH = 4072; % total energy (J/g)



%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Friedman method %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%


alpha1(1) = 0;

for i=2:length(t1)

    dalpha1(i) = 0.5 * (t1(i) - t1(i-1))* (y1(i-1) + y1(i)) / (mass1 * DH);
    alpha1(i) = alpha1(i-1) + dalpha1(i);

end

alpha2(1) = 0;

for i=2:length(t2)

    dalpha2(i) = 0.5 * (t2(i) - t2(i-1))* (y2(i-1) + y2(i)) / (mass2 * DH);
    alpha2(i) = alpha2(i-1) + dalpha2(i);

end

alpha3(1) = 0;

for i=2:length(t3)

    dalpha3(i) = 0.5 * (t3(i) - t3(i-1))* (y3(i-1) + y3(i)) / (mass3 * DH);
    alpha3(i) = alpha3(i-1) + dalpha3(i);

end

alpha4(1) = 0;

for i=2:length(t4)

    dalpha4(i) = 0.5 * (t4(i) - t4(i-1))* (y4(i-1) + y4(i)) / (mass4 * DH);
    alpha4(i) = alpha4(i-1) + dalpha4(i);

end


for i = 2:length(t1)
```

```
    friedman1(i) = log( dalpha1(i)/(t1(i)-t1(i-1)) );

end

for i = 2:length(t2)

    friedman2(i) = log( dalpha2(i)/(t2(i)-t2(i-1)) );

end

for i = 2:length(t3)

    friedman3(i) = log( dalpha3(i)/(t3(i)-t3(i-1)) );

end

for i = 2:length(t4)

    friedman4(i) = log( dalpha4(i)/(t4(i)-t4(i-1)) );

end

for i = 1: length(t1)
    invT1(i) = 1/(T1(i)+273);
end
for i = 1: length(t2)
    invT2(i) = 1/(T2(i)+273);
end
for i = 1: length(t3)
    invT3(i) = 1/(T3(i)+273);
end
for i = 1: length(t4)
    invT4(i) = 1/(T4(i)+273);
end

alpha(1) = 0;

for j = 2:100000

    var1 = 0;
    var2 = 0;
    var3 = 0;
    var4 = 0;
    alpha(j) = alpha(j-1) + 1/100000;

    for i = 2:length(alpha1)

        if alpha1(i) >= alpha(j) && var1 == 0

            fried1_alpha(j) = friedman1(i);
            invT1_alpha(j) = invT1(i);
            var1 = 1;

        end

    end
```

```
    for i = 2:length(alpha2)

        if alpha2(i) >= alpha(j) && var2 == 0

            fried2_alpha(j) = friedman2(i);
            invT2_alpha(j) = invT2(i);
            var2 = 1;

        end

    end

    for i = 2:length(alpha3)

        if alpha3(i) >= alpha(j) && var3 == 0

            fried3_alpha(j) = friedman3(i);
            invT3_alpha(j) = invT3(i);
            var3 = 1;

        end

    end

    for i = 2:length(alpha4)

        if alpha4(i) >= alpha(j) && var4 == 0

            fried4_alpha(j) = friedman4(i);
            invT4_alpha(j) = invT4(i);
            var4 = 1;

        end

    end


end


size_alpha = length(invT1_alpha);

if size_alpha > length(invT2_alpha)
    size_alpha = length(invT2_alpha);
end

if size_alpha > length(invT3_alpha)
    size_alpha = length(invT3_alpha);
end

if size_alpha > length(invT4_alpha)
    size_alpha = length(invT4_alpha);
end

for i = 1:size_alpha
```

```
    xplot(1) = invT1_alpha(i);
    xplot(2) = invT2_alpha(i);
    xplot(3) = invT3_alpha(i);
    xplot(4) = invT4_alpha(i);

    yplot(1) = fried1_alpha(i);
    yplot(2) = fried2_alpha(i);
    yplot(3) = fried3_alpha(i);
    yplot(4) = fried4_alpha(i);

    p = polyfit(xplot,yplot,1);

    Ea(i) = - p(1) * 8.314 / 1000; % kJ/mol
    falpha(i) = p(2);

end

for i = 1:length(Ea)

    alpha_plot(i) = alpha(i);

end

for i = 100:length(Ea)

    Ea2(i-99) = Ea(i);
    alpha_plot2(i-99) = alpha_plot(i);
    falpha2(i-99) = falpha(i);

end


%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% plot energy of activation and ln(A*f) %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

figure(1)
hold on
yyaxis left
plot(alpha_plot2,Ea2)
xlabel('\alpha','FontSize',14,'FontWeight','bold')
ylabel('Ea (kJ/mol)','FontSize',14,'FontWeight','bold')


yyaxis right
plot(alpha_plot2,falpha2)
xlabel('\alpha','FontSize',14,'FontWeight','bold')
ylabel('ln[A(\alpha)f(\alpha)]','FontSize',14,'FontWeight','bold')


% write data in a new text file:

fid = fopen('energy.txt','w');
    for i = 1:length(alpha_plot2)
        fprintf(fid,'%f %f  %f\n',alpha_plot2(i),Ea2(i),falpha2(i));
    end
fclose(fid);
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% plot of experimental (top) and computed (bottom) DSC curves %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

for k = 1:4

Temperature = 300;
j = 0;
temps =0;
alpha_ageing = 0;

    while Temperature < 973 %alpha_ageing < 0.12

        j = j+1;

        for i = 1:length(Ea2)-1

            if alpha_ageing < alpha_plot2(1)
                Eact = Ea2(1);
                fa = falpha2(1);
            end

            if alpha_ageing >= alpha_plot2(i) && alpha_ageing <
alpha_plot2(i+1)
                Eact = Ea2(i);
                fa = falpha2(i);
            end

        end


        dt = 1;

        temps = temps + dt;

        Temperature = Temperature + (heating_rate(k)/60);


        alpha_ageing = alpha_ageing + dt * exp(fa) * exp(-
1000*Eact/(8.314*Temperature));

        dE(j) = DH * dt * exp(fa) * exp(-1000*Eact/(8.314*Temperature));

        aa(j) = alpha_ageing;

        ta(j) = temps;

        Tea(j) = Temperature - 273;

    end


    if k == 1
        dE1 = dE;
        Tea1 = Tea;
        aa1 = aa;
```

```
    end

    if k == 2
        dE2 = dE;
        Tea2 = Tea;
        aa2 = aa;
    end

    if k == 3
        dE3 = dE;
        Tea3 = Tea;
        aa3 = aa;
    end

    if k == 4
        dE4 = dE;
        Tea4 = Tea;
        aa4 = aa;
    end

    clear dE aa Tea;
end

%%%
```

```
% plot of experimental (top) and computed (bottom) DSC curves %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

figure(3)
subplot(2,1,1)
hold on
plot(T1,y1)
plot(T2,y2)
plot(T3,y3)
plot(T4,y4)
xlabel('Temperature(°C))','FontSize',14,'FontWeight','bold')
ylabel('Heat flow','FontSize',14,'FontWeight','bold')
legend([num2str(heating_rate(1)) ' °C/min'], [num2str(heating_rate(2)) '
°C/min'], [num2str(heating_rate(3)) ' °C/min'], [num2str(heating_rate(4)) '
°C/min'])

subplot(2,1,2)
hold on
plot(Tea1,dE1)
plot(Tea2,dE2)
plot(Tea3,dE3)
plot(Tea4,dE4)
% xlim([0 700])
xlim([0 T4(end)])
xlabel('Temperature(°C)','FontSize',14,'FontWeight','bold')
ylabel('dE','FontSize',14,'FontWeight','bold')
legend([num2str(heating_rate(1)) ' °C/min'], [num2str(heating_rate(2)) '
°C/min'], [num2str(heating_rate(3)) ' °C/min'], [num2str(heating_rate(4)) '
°C/min'])

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Aging predictions %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Temperature range :
Ti = 100; % initial temperature (°C)
Tf = 300; % final temperature (°C)
dT = 100; % Temperature step (°C)
tmax = 3600*24*365*100; % final time (s)

Temperature = Ti+273;
id = 1;
while Temperature < (Tf+273)

    Temperature = Temperature + dT;
    j = 0;
    temps =0;
    alpha_ageing = 0.00001; % initial reaction progress

    while  temps < tmax && alpha_ageing <0.45

        j = j+1;
        for i = 1:length(Ea2)-1

            if alpha_ageing < alpha_plot2(1)
                Eact = Ea2(1);
                fa = falpha2(1);
            end
```

```
            if alpha_ageing >= alpha_plot2(i) && alpha_ageing <
alpha_plot2(i+1)
                Eact = Ea2(i);
                fa = falpha2(i);
            end

        end

        dt = 0.0001 / ( exp(fa) * exp(-1000*Eact/(8.314*Temperature)) );

        temps = temps + dt;

        alpha_ageing = alpha_ageing + dt * exp(fa) * exp(-
1000*Eact/(8.314*Temperature));

        aabis(j) = alpha_ageing;

        ta2(j) = temps;%/(24*3600);

    end

     T_save(id) = Temperature'-273;
     t_save{id} = ta2';
%      for i=1:length(ta2)
         t_aging(id,1:length(ta2)) = ta2';
         a_aging(id,1:length(ta2)) = aabis'*DH;%100;
%      end

     a_save{id} = aabis'*100;
     legend_list{id} = ['T = ' num2str(Temperature-273) ' °C'];
     file_name{id} = num2str(Temperature-273);
     id = id + 1;

    figure(4)
    hold on
    plot(ta2,aabis)
    xlabel('Time (days)','FontSize',14,'FontWeight','bold')
    ylabel('\alpha','FontSize',14,'FontWeight','bold')
    xlim([0 tmax/(3600*24)]);

    clear ta2 aabis;

end

legend(legend_list)

% write data in a new text file:

for i =1:length(legend_list)
    name = [file_name{i} '.txt'];
    fid = fopen(name,'w');
%         fprintf(fid,'%f %f\n',t_aging(i,1:end), a_aging(i,1:end));
        for j=1:1:length(t_aging)
            fprintf(fid,'%f %f\n',t_aging(i,j), a_aging(i,j));
        end
    fclose(fid);
end
```

Bibliographie

[1] H. Goldschmidt, C. Vautin, Aluminium as a heating and reducing agent, The Journal of the Society of Chemical Industry.6(17): 543-545. June 30, 1898, (n.d.).

[2] R. Knepper, A.S. Tappan, R.R. Wixom, M.A. Rodriguez, Controlling the microstructure of vapor-deposited pentaerythritol tetranitrate films, Journal of Materials Research. 26 (2011) 1605–1613. https://doi.org/10.1557/jmr.2011.177.

[3] A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, F. Baras, O. Politano, S. Rouvimov, N.V. Sachkova, M.D. Grapes, T.P. Weihs, A.S. Mukasyan, Combustion in reactive multilayer Ni/Al nanofoils: Experiments and molecular dynamic simulation, Combustion and Flame. 166 (2016) 158–169. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.01.014.

[4] A.B. Mann, A.J. Gavens, M.E. Reiss, D. Van Heerden, G. Bao, T.P. Weihs, Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils, Journal of Applied Physics. 82 (1997) 1178–1188. https://doi.org/10.1063/1.365886.

[5] R.D. Murphy, R.V. Reeves, C.D. Yarrington, D.P. Adams, The dynamics of Al/Pt reactive multilayer ignition via pulsed-laser irradiation, Applied Physics Letters. 107 (2015) 234103. https://doi.org/10.1063/1.4937161.

[6] M.D. Grapes, T.P. Weihs, Exploring the reaction mechanism in self-propagating Al/Ni multilayers by adding inert material, Combustion and Flame. 172 (2016) 105–115. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.07.006.

[7] G.M. Fritz, J.A. Grzyb, O.M. Knio, M.D. Grapes, T.P. Weihs, Characterizing solid-state ignition of runaway chemical reactions in Ni-Al nanoscale multilayers under uniform heating, Journal of Applied Physics. 118 (2015) 135101. https://doi.org/10.1063/1.4931666.

[8] R. Knepper, M.R. Snyder, G. Fritz, K. Fisher, O.M. Knio, T.P. Weihs, Effect of varying bilayer spacing distribution on reaction heat and velocity in reactive Al/Ni multilayers, Journal of Applied Physics. 105 (2009) 083504. https://doi.org/10.1063/1.3087490.

[9] K.J. Blobaum, M.E. Reiss, J.M. Plitzko, T.P. Weihs, Deposition and characterization of a self-propagating CuOx/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry, Journal of Applied Physics. 94 (2003) 2915–2922. https://doi.org/10.1063/1.1598296.

[10] C.S. Staley, C.J. Morris, R. Thiruvengadathan, S.J. Apperson, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, Silicon-based bridge wire micro-chip initiators for bismuth oxide–aluminum nanothermite, J. Micromech. Microeng. 21 (2011) 115015. https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/11/115015.

[11] J. Xu, Y. Tai, C. Ru, J. Dai, Y. Ye, R. Shen, P. Zhu, Tuning the Ignition Performance of a Microchip Initiator by Integrating Various Al/MoO3 Reactive Multilayer Films on a Semiconductor Bridge, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 5580–5589. https://doi.org/10.1021/acsami.6b14662.

[12] A. Nicollet, L. Salvagnac, V. Baijot, A. Estève, C. Rossi, Fast circuit breaker based on integration of Al/CuO nanothermites, Sensors and Actuators A: Physical. 273 (2018) 249–255. https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.02.044.

[13] J.-L. Pouchairet-Ramona, Développement d'un système d'initiation pyrotechnique, sécurisé, autonome, intelligent et intégrant des nanothermites, These de doctorat, Toulouse, INSA, 2019. http://www.theses.fr/2019ISAT0001 (accessed January 29, 2021).

[14] A. Estève, G. Lahiner, B. Julien, S. Vivies, N. Richard, C. Rossi, How Thermal Aging Affects Ignition and Combustion Properties of Reactive Al/CuO Nanolaminates: A Joint Theoretical/Experimental Study, Nanomaterials (Basel). 10 (2020). https://doi.org/10.3390/nano10102087.

[15] J. Zapata, A. Nicollet, B. Julien, G. Lahiner, A. Esteve, C. Rossi, Self-propagating combustion of sputter-deposited Al/CuO nanolaminates, Combustion and Flame. 205 (2019) 389–396. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.04.031.

[16] G. Lahiner, J. Zappata, J. Cure, N. Richard, M. Djafari-Rouhani, A. Estève, C. Rossi, A redox reaction model for self-heating and aging prediction of Al/CuO multilayers, Combustion Theory and Modelling. 23 (2019) 700–750. https://doi.org/10.1080/13647830.2019.1584336.

[17] I. Abdallah, J. Zapata, G. Lahiner, B. Warot-Fonrose, J. Cure, Y. Chabal, A. Esteve, C. Rossi, Structure and Chemical Characterization at the Atomic Level of Reactions in Al/CuO Multilayers, ACS Appl. Energy Mater. 1 (2018) 1762–1770. https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00296.
[18] G. Lahiner, A. Nicollet, J. Zapata, L. Marín, N. Richard, M.D. Rouhani, C. Rossi, A. Estève, A diffusion–reaction scheme for modeling ignition and self-propagating reactions in Al/CuO multilayered thin films, Journal of Applied Physics. 122 (2017) 155105. https://doi.org/10.1063/1.5000312.
[19] A. Nicollet, G. Lahiner, A. Belisario, S. Souleille, M. Djafari-Rouhani, A. Estève, C. Rossi, Investigation of Al/CuO multilayered thermite ignition, Journal of Applied Physics. 121 (2017) 034503. https://doi.org/10.1063/1.4974288.
[20] C.E. Aumann, G.L. Skofronick, J.A. Martin, Oxidation behavior of aluminum nanopowders, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 13 (1995) 1178–1183. https://doi.org/10.1116/1.588232.
[21] M.L. Pantoya, J.J. Granier, Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites, in: 2005. https://doi.org/10.1002/prep.200400085.
[22] K.W. Watson, M.L. Pantoya, V.I. Levitas, Fast reactions with nano- and micrometer aluminum: A study on oxidation versus fluorination, Combustion and Flame. 155 (2008) 619–634. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.06.003.
[23] J. Wang, A. Hu, J. Persic, J.Z. Wen, Y. Norman Zhou, Thermal stability and reaction properties of passivated Al/CuO nano-thermite, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 72 (2011) 620–625. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.02.006.
[24] V.I. Levitas, B.W. Asay, S.F. Son, M. Pantoya, Melt dispersion mechanism for fast reaction of nanothermites, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 071909. https://doi.org/10.1063/1.2335362.
[25] M. Schoenitz, T.S. Ward, E.L. Dreizin, Fully dense nano-composite energetic powders prepared by arrested reactive milling, Proceedings of the Combustion Institute. 30 (2005) 2071–2078. https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.134.
[26] S.M. Umbrajkar, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, Exothermic reactions in Al–CuO nanocomposites, Thermochimica Acta. 451 (2006) 34–43. https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.09.002.
[27] J.J. Granier, M.L. Pantoya, Laser ignition of nanocomposite thermites, Combustion and Flame. 138 (2004) 373–383. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.05.006.
[28] A. Rai, K. Park, L. Zhou, M.R. Zachariah, Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation, Combustion Theory and Modelling. 10 (2006) 843–859. https://doi.org/10.1080/13647830600800686.
[29] M. Petrantoni, C. Rossi, L. Salvagnac, V. Conédéra, A. Estève, C. Tenaillea, P. Alphonse, Y. J. Chabal, Multilayered Al/CuO thermite formation by reactive magnetron sputtering: Nano versus micro (PDF Download Available), Journal of Applied Physics. 108 (2010). https://www.researchgate.net/publication/241401048_Multilayered_AlCuO_thermite_formation_by_reactive_magnetron_sputtering_Nano_versus_micro (accessed February 13, 2017).
[30] A. Pivkina, P. Ulyanova, Y. Frolov, S. Zavyalov, J. Schoonman, Nanomaterials for Heterogeneous Combustion, Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 29 (2004) 39–48. https://doi.org/10.1002/prep.200400025.
[31] M. Comet, C. Martin, M. Klaumünzer, F. Schnell, D. Spitzer, Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives, Appl. Phys. Lett. 107 (2015) 243108. https://doi.org/10.1063/1.4938139.
[32] H. Wang, B. Julien, D. Kline, Z. Alibay, M. Rehwoldt, C. Rossi, M. Zachariah, Probing the Reaction Zone of Nanolaminates at μs Time and μm Spatial Resolution, Journal of Physical Chemistry C. 124 (2020) 13679–13687. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01647.
[33] T. Wu, F. Sevely, B. Julien, F. Sodre, J. Cure, C. Tenailleau, A. Estève, C. Rossi, New coordination complexes-based gas-generating energetic composites, Combustion and Flame. 219 (2020) 478–487.
[34] B. Julien, J. Cure, L. Salvagnac, C. Josse, A. Esteve, C. Rossi, Integration of Gold Nanoparticles to Modulate the Ignitability of Nanothermite Films, ACS Appl. Nano Mater. 3 (2020) 2562–2572. https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02619.

[35] S. Palussière, J. Cure, A. Nicollet, P. Fau, K. Fajerwerg, M.L. Kahn, A. Estève, C. Rossi, The role of alkylamine in the stabilization of CuO nanoparticles as a determinant of the Al/CuO redox reaction, Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 16180–16189. https://doi.org/10.1039/C9CP02220A.
[36] T. Calais, A. Bancaud, A. Estève, C. Rossi, Correlation between DNA Self-Assembly Kinetics, Microstructure, and Thermal Properties of Tunable Highly Energetic Al–CuO Nanocomposites for Micropyrotechnic Applications, ACS Appl. Nano Mater. 1 (2018) 4716–4725. https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00939.
[37] V. Baijot, D.-R. Mehdi, C. Rossi, A. Esteve, A multi-phase micro-kinetic model for simulating aluminum based thermite reactions, Combust. Flame. 180 (2017) 10–19. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.02.031.
[38] T. Calais, D. Bourrier, A. Bancaud, Y. Chabal, A. Estève, C. Rossi, DNA Grafting and Arrangement on Oxide Surfaces for Self-Assembly of Al and CuO Nanoparticles, Langmuir. 33 (2017) 12193–12203. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02159.
[39] T. Calais, V. Baijot, M. Djafari Rouhani, D. Gauchard, Y.J. Chabal, C. Rossi, A. Estève, General Strategy for the Design of DNA Coding Sequences Applied to Nanoparticle Assembly, Langmuir. 32 (2016) 9676–9686. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02843.
[40] L. Marín, B. Warot-Fonrose, A. Estève, Y.J. Chabal, L. Alfredo Rodriguez, C. Rossi, Self-Organized Al2Cu Nanocrystals at the Interface of Aluminum-Based Reactive Nanolaminates to Lower Reaction Onset Temperature, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 13104–13113. https://doi.org/10.1021/acsami.6b02008.
[41] T. Calais, B. Playe, J.-M. Ducéré, J.-F. Veyan, S. Rupich, A. Hemeryck, M. Djafari Rouhani, C. Rossi, Y.J. Chabal, A. Estève, Role of Alumina Coatings for Selective and Controlled Bonding of DNA on Technologically Relevant Oxide Surfaces, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 23527–23543. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06820.
[42] L. Glavier, G. Taton, J.-M. Ducéré, V. Baijot, S. Pinon, T. Calais, A. Estève, M. Djafari Rouhani, C. Rossi, Nanoenergetics as pressure generator for nontoxic impact primers: Comparison of Al/Bi2O3, Al/CuO, Al/MoO3 nanothermites and Al/PTFE, Combustion and Flame. 162 (2015) 1813–1820. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.12.002.
[43] C. Rossi, Two Decades of Research on Nano-Energetic Materials, Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 39 (2014) 323–327. https://doi.org/10.1002/prep.201480151.
[44] J. Kwon, J.M. Ducéré, P. Alphonse, M. Bahrami, M. Petrantoni, J.-F. Veyan, C. Tenailleau, A. Estève, C. Rossi, Y.J. Chabal, Interfacial Chemistry in Al/CuO Reactive Nanomaterial and Its Role in Exothermic Reaction, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 605–613. https://doi.org/10.1021/am3019405.
[45] F. Séverac, P. Alphonse, A. Estève, A. Bancaud, C. Rossi, High-Energy Al/CuO Nanocomposites Obtained by DNA-Directed Assembly, Advanced Functional Materials. 22 (2012) 323–329. https://doi.org/10.1002/adfm.201100763.
[46] C. Rossi, A. Estève, P. Vashishta, Nanoscale energetic materials, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 71 (2010) 57–58. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.10.015.
[47] M. Petrantoni, C. Rossi, V. Conédéra, D. Bourrier, P. Alphonse, C. Tenailleau, Synthesis process of nanowired Al/CuO thermite, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 71 (2010) 80–83. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.07.020.
[48] G.A.A. Rodríguez, S. Suhard, C. Rossi, D. Estève, P. Fau, S. Sabo-Etienne, A.F. Mingotaud, M. Mauzac, B. Chaudret, A microactuator based on the decomposition of an energetic material for disposable lab-on-chip applications: fabrication and test, J. Micromech. Microeng. 19 (2008) 015006. https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/1/015006.
[49] K. Zhang, C. Rossi, P. Alphonse, C. Tenailleau, S. Cayez, J.-Y. Chane-Ching, Integrating Al with NiO nano honeycomb to realize an energetic material on silicon substrate, Appl. Phys. A. 94 (2009) 957–962. https://doi.org/10.1007/s00339-008-4875-6.
[50] K. Zhang, C. Rossi, C. Tenailleau, V. Conedera, CuO nanowires grown from Cu film heated under a N2/O2 flow, J Nanosci Nanotechnol. 9 (2009) 1418–1422. https://doi.org/10.1166/jnn.2009.c169.

[51] K. Zhang, C. Rossi, M. Petrantoni, N. Mauran, A nano initiator realized by integrating Al/CuO-based nanoenergetic materials with a Au/Pt/Cr microheater, J. Microelectromech. Syst. 17 (2008) 832–836. https://doi.org/10.1109/JMEMS.2008.926144.
[52] K. Zhang, C. Rossi, C. Tenailleau, P. Alphonse, Aligned three-dimensional prismlike magnesium nanostructures realized onto silicon substrate, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 063123. https://doi.org/10.1063/1.2883934.
[53] K. Zhang, C. Rossi, G.A. Ardila Rodriguez, C. Tenailleau, P. Alphonse, Development of a nano-Al/CuO based energetic material on silicon substrate, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 113117. https://doi.org/10.1063/1.2785132.
[54] A. Chaalane, C. Rossi, D. Estève, The formulation and testing of new solid propellant mixture (DB+x%BP) for a new MEMS-based microthruster, Sensors and Actuators A: Physical. 138 (2007) 161–166. https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.04.029.
[55] K. Zhang, C. Rossi, C. Tenailleau, P. Alphonse, J.-Y. Chane-Ching, Synthesis of large-area and aligned copper oxide nanowires from copper thin film on silicon substrate, Nanotechnology. 18 (2007) 275607. https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/27/275607.
[56] C. Rossi, K. Zhang, D. Esteve, P. Alphonse, P. Tailhades, C. Vahlas, Nanoenergetic Materials for MEMS: A Review, Journal of Microelectromechanical Systems. 16 (2007) 919–931. https://doi.org/10.1109/JMEMS.2007.893519.
[57] GOLDSCHMIDT, H. German patent. No 96317, 1895., (n.d.).
[58] S.H. Fischer, M.C. Grubelich, Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals, I I T Research Inst, Chicago, 1998.
[59] H.R. Ghorbani, A Review of Methods for Synthesis of Al Nanoparticles, Oriental Journal of Chemistry. 30 (2014) 1941–1949.
[60] S. Chandra, A. Kumar, P.K. Tomar, Synthesis of Al nanoparticles: Transmission electron microscopy, thermal and spectral studies, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 92 (2012) 392–397. https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.02.034.
[61] P. Sen, J. Ghosh, A. Abdullah, P. Kumar, Vandana, Preparation of Cu, Ag, Fe and Al nanoparticles by the exploding wire technique, J Chem Sci. 115 (2003) 499–508. https://doi.org/10.1007/BF02708241.
[62] A. Baladi, R. Sarraf Mamoory, Investigation of different liquid media and ablation times on pulsed laser ablation synthesis of aluminum nanoparticles, Applied Surface Science. 256 (2010) 7559–7564. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.103.
[63] M. Paskevicius, J. Webb, M.P. Pitt, T.P. Blach, B.C. Hauback, E.MacA. Gray, C.E. Buckley, Mechanochemical synthesis of aluminium nanoparticles and their deuterium sorption properties to 2kbar, Journal of Alloys and Compounds. 481 (2009) 595–599. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.031.
[64] T.P. Yadav, R.M. Yadav, D.P. Singh, Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites, Nanoscience and Nanotechnology. 2 (2012) 22–48.
[65] J.Y. Ahn, J.H. Kim, J.M. Kim, D.W. Lee, J.K. Park, D. Lee, S.H. Kim, Combustion characteristics of high-energy Al/CuO composite powders: The role of oxidizer structure and pellet density, Powder Technology. 241 (2013) 67–73. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.017.
[66] J.Y. Ahn, W.D. Kim, K. Cho, D. Lee, S.H. Kim, Effect of metal oxide nanostructures on the explosive property of metastable intermolecular composite particles, Powder Technology. 211 (2011) 65–71. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.03.033.
[67] X. Zhou, M. Torabi, J. Lu, R. Shen, K. Zhang, Nanostructured Energetic Composites: Synthesis, Ignition/Combustion Modeling, and Applications, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 3058–3074. https://doi.org/10.1021/am4058138.
[68] D. Prentice, M.L. Pantoya, A.E. Gash, Combustion Wave Speeds of Sol−Gel-Synthesized Tungsten Trioxide and Nano-Aluminum: The Effect of Impurities on Flame Propagation, Energy Fuels. 20 (2006) 2370–2376. https://doi.org/10.1021/ef060210i.
[69] M. Bahrami, G. Taton, V. Conédéra, L. Salvagnac, C. Tenailleau, P. Alphonse, C. Rossi, Magnetron Sputtered Al-CuO Nanolaminates: Effect of Stoichiometry and Layers Thickness on

Energy Release and Burning Rate, Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 39 (2014) 365–373. https://doi.org/10.1002/prep.201300080.
[70] G.M. Dutro, R.A. Yetter, G.A. Risha, S.F. Son, The effect of stoichiometry on the combustion behavior of a nanoscale Al/M0O3 thermite, in: Proceedings of the Combustion Institute, Elsevier Limited, 2009: pp. 1921–1928. https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.07.028.
[71] C.-D. Park, M. Mileham, L.J. van de Burgt, E.A. Muller, A.E. Stiegman, The Effects of Stoichiometry and Sample Density on Combustion Dynamics and Initiation Energy of Al/Fe2O3 Metastable Interstitial Composites, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 2814–2820. https://doi.org/10.1021/jp910274w.
[72] M.R. Weismiller, J.Y. Malchi, J.G. Lee, R.A. Yetter, T.J. Foley, Effects of fuel and oxidizer particle dimensions on the propagation of aluminum containing thermites, Proceedings of the Combustion Institute. 33 (2011) 1989–1996. https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.104.
[73] R.J. Jacob, G. Jian, P.M. Guerieri, M.R. Zachariah, Energy release pathways in nanothermites follow through the condensed state, Combustion and Flame. 162 (2015) 258–264. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.07.002.
[74] S.C. Stacy, M.L. Pantoya, Laser Ignition of Nano-Composite Energetic Loose Powders, Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 38 (2013) 441–447. https://doi.org/10.1002/prep.201200157.
[75] H. Wang, J.B. DeLisio, G. Jian, W. Zhou, M.R. Zachariah, Electrospray formation and combustion characteristics of iodine-containing Al/CuO nanothermite microparticles, Combust. Flame. 162 (2015) 2823–2829. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.04.005.
[76] K.T. Sullivan, C. Zhu, D.J. Tanaka, J.D. Kuntz, E.B. Duoss, A.E. Gash, Electrophoretic Deposition of Thermites onto Micro-Engineered Electrodes Prepared by Direct-Ink Writing, J. Phys. Chem. B. 117 (2013) 1686–1693. https://doi.org/10.1021/jp306440t.
[77] R.J. Jacob, B. Wei, M.R. Zachariah, Quantifying the enhanced combustion characteristics of electrospray assembled aluminum mesoparticles, Combust. Flame. 167 (2016) 472–480. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.09.032.
[78] H. Wang, G. Jian, S. Yan, J.B. DeLisio, C. Huang, M.R. Zachariah, Electrospray Formation of Gelled Nano-Aluminum Microspheres with Superior Reactivity, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 6797–6801. https://doi.org/10.1021/am401238t.
[79] M.M. Durban, A.M. Golobic, E.V. Bukovsky, A.E. Gash, K.T. Sullivan, Development and Characterization of 3D Printable Thermite Component Materials, Advanced Materials Technologies. 3 (2018) 1800120. https://doi.org/10.1002/admt.201800120.
[80] Y. Mao, L. Zhong, X. Zhou, D. Zheng, X. Zhang, T. Duan, F. Nie, B. Gao, D. Wang, 3D Printing of Micro-Architected Al/CuO-Based Nanothermite for Enhanced Combustion Performance, Adv. Eng. Mater. (n.d.) 1900825. https://doi.org/10.1002/adem.201900825.
[81] T.M. Tillotson, A.E. Gash, R.L. Simpson, L.W. Hrubesh, J.H. Satcher, J.F. Poco, Nanostructured energetic materials using sol–gel methodologies, Journal of Non-Crystalline Solids. 285 (2001) 338–345. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00477-X.
[82] R. Shende, S. Subramanian, S. Hasan, S. Apperson, R. Thiruvengadathan, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, P. Redner, D. Kapoor, S. Nicolich, W. Balas, Nanoenergetic Composites of CuO Nanorods, Nanowires, and Al-Nanoparticles, Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 33 (2008) 122–130. https://doi.org/10.1002/prep.200800212.
[83] L. Marin, C.E. Nanayakkara, J.-F. Veyan, B. Warot-Fonrose, S. Joulie, A. Esteve, C. Tenailleau, Y.J. Chabal, C. Rossi, Enhancing the Reactivity of Al/CuO Nanolaminates by Cu Incorporation at the Interfaces, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 11713–11718. https://doi.org/10.1021/acsami.5b02653.
[84] G. Taton, D. Lagrange, V. Conedera, L. Renaud, C. Rossi, Micro-chip initiator realized by integrating Al/CuO multilayer nanothermite on polymeric membrane, J. Micromech. Microeng. 23 (2013) 105009. https://doi.org/10.1088/0960-1317/23/10/105009.
[85] L. Marín, Y. Gao, M. Vallet, I. Abdallah, B. Warot-Fonrose, C. Tenailleau, A.T. Lucero, J. Kim, A. Esteve, Y.J. Chabal, C. Rossi, Performance Enhancement via Incorporation of ZnO Nanolayers in Energetic Al/CuO Multilayers, Langmuir. 33 (2017) 11086–11093. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02964.

[86] N.A. Manesh, S. Basu, R. Kumar, Experimental flame speed in multi-layered nano-energetic materials, Combustion and Flame. 157 (2010) 476–480. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.07.011.
[87] P. Zhu, R. Shen, Y. Ye, S. Fu, D. Li, Characterization of Al/CuO nanoenergetic multilayer films integrated with semiconductor bridge for initiator applications, Journal of Applied Physics. 113 (2013) 184505. https://doi.org/10.1063/1.4804315.
[88] P. Zhu, R. Shen, Y. Ye, X. Zhou, Y. Hu, Energetic igniters realized by integrating Al/CuO reactive multilayer films with Cr films, J. Appl. Phys. 110 (2011) 074513. https://doi.org/10.1063/1.3646489.
[89] J.-L. Pouchairet, C. Rossi, PyroMEMS as Future Technological Building Blocks for Advanced Microenergetic Systems, Micromachines (Basel). 12 (2021). https://doi.org/10.3390/mi12020118.
[90] L. Salvagnac, S. Assie-Souleille, C. Rossi, Layered Al/CuO Thin Films for Tunable Ignition and Actuations, Nanomaterials. 10 (2020) 2009. https://doi.org/10.3390/nano10102009.
[91] L. Glavier, A. Nicollet, F. Jouot, B. Martin, J. Barberon, L. Renaud, C. Rossi, Nanothermite/RDX-Based Miniature Device for Impact Ignition of High Explosives, Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 42 (2017) 308–317. https://doi.org/10.1002/prep.201600154.
[92] H. Pezous, C. Rossi, M. Sanchez, F. Mathieu, X. Dollat, S. Charlot, L. Salvagnac, V. Conédéra, Integration of a MEMS based safe arm and fire device, Sensors and Actuators A: Physical. 159 (2010) 157–167. https://doi.org/10.1016/j.sna.2010.03.017.
[93] H. Pezous, C. Rossi, M. Sanchez, F. Mathieu, X. Dollat, S. Charlot, V. Conédéra, Fabrication, assembly and tests of a MEMS-based safe, arm and fire device, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 71 (2010) 75–79. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.08.018.
[94] S. Suhard, P. Fau, B. Chaudret, S. Sabo-Etienne, M. Mauzac, A.-F. Mingotaud, G. Ardila-Rodriguez, C. Rossi, M.-F. Guimon, When Energetic Materials, PDMS-Based Elastomers, and Microelectronic Processes Work Together: Fabrication of a Disposable Microactuator, Chem. Mater. 21 (2009) 1069–1076. https://doi.org/10.1021/cm803146y.
[95] G.A.A. Rodríguez, C. Rossi, K. Zhang, Multi-physics system modeling of a pneumatic micro actuator, Sensors and Actuators A: Physical. 141 (2008) 489–498. https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.08.005.
[96] P. Pennarun, C. Rossi, D. Estève, R.-D. Colin, Single use, robust, MEMS based electro-thermal microswitches for redundancy and system reconfiguration, Sensors and Actuators A: Physical. 136 (2007) 273–281. https://doi.org/10.1016/j.sna.2006.11.013.
[97] C. Rossi, B. Larangot, P. Pham, D. Briand, N.F. de Rooij, M. Puig-Vidal, J. Samitier, Solid Propellant Microthrusters on Silicon: Design, Modeling, Fabrication, and Testing, Journal of Microelectromechanical Systems. 15 (2006) 1805–1815. https://doi.org/10.1109/JMEMS.2006.880232.
[98] P. Pennarun, C. Rossi, D. Estève, D. Bourrier, Design, fabrication and characterization of a MEMS safe pyrotechnical igniter integrating arming, disarming and sterilization functions, J. Micromech. Microeng. 16 (2005) 92–100. https://doi.org/10.1088/0960-1317/16/1/013.
[99] G.A.A. Rodríguez, C. Rossi, D. Esteve, Design, fabrication and operation of a wireless and miniature ignition system, Sensors and Actuators A: Physical. 126 (2006) 201–210. https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.09.032.
[100] C. Rossi, D. Briand, M. Dumonteuil, T. Camps, P.Q. Pham, N.F. de Rooij, Matrix of 10 x 10 addressed solid propellant microthrusters: Review of the technologies, Sensors and Actuators A. 126 (2006) 241–252. https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.08.024.
[101] C. Rossi, D. Estève, Micropyrotechnics, a new technology for making energetic microsystems: review and prospective, Sensors and Actuators A: Physical. 120 (2005) 297–310. https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.01.025.
[102] C. Rossi, B. Larangot, D. Lagrange, A. Chaalane, Final characterizations of MEMS-based pyrotechnical microthrusters, Sensors and Actuators A: Physical. 121 (2005) 508–514. https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.03.017.
[103] S. Orieux, C. Rossi, D. Estève, Compact model based on a lumped parameter approach for the prediction of solid propellant micro-rocket performance, Sensors and Actuators A: Physical. 101 (2002) 383–391. https://doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00203-0.

[104] C. Rossi, S. Orieux, B. Larangot, T. Do Conto, D. Estève, Design, fabrication and modeling of solid propellant microrocket-application to micropropulsion, Sensors and Actuators A: Physical. 99 (2002) 125–133. https://doi.org/10.1016/S0924-4247(01)00900-1.
[105] C. Rossi, T.D. Conto, D. Estève, B. Larangot, Design, fabrication and modelling of MEMS-based microthrusters for space application, Smart Mater. Struct. 10 (2001) 1156–1162. https://doi.org/10.1088/0964-1726/10/6/304.
[106] C. Rossi, D. Estève, C. Mingués, Pyrotechnic actuator: a new generation of Si integrated actuator, Sensors and Actuators A: Physical. 74 (1999) 211–215. https://doi.org/10.1016/S0924-4247(98)00319-7.
[107] C. Rossi, D. Estève, P. Temple-Boyer, G. Delannoy, Realization, characterization of micro pyrotechnic actuators and FEM modelling of the combustion ignition, Sensors and Actuators A: Physical. 70 (1998) 141–147. https://doi.org/10.1016/S0924-4247(98)00136-8.
[108] Mench, M.M., Yeh, C.L., and Kuo, K.K., "Propellant Burning Rate Enhancement and Thermal Behavior of Ultra-fine Aluminum Powders (ALEX)," in P f th 29th A l C f f ICT 1998 30 1 30 15 AFOSR/MURI 21 January 2015 Proc. of th e 29th Annual Conference of ICT, 1998, pp. 30-1 – 30-15., (n.d.).
[109] SIMONENKO (V.N.) et ZARKO (V.E.). – Comparative study of the combustion bahavior of composite propellant containing ultrafine aluminium. In : Proc. of the 30th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, p. 2 (1999)., (n.d.).
[110] R.W. Armstrong, B. Baschung, D.W. Booth, M. Samirant, Enhanced Propellant Combustion with Nanoparticles, Nano Lett. 3 (2003) 253–255. https://doi.org/10.1021/nl025905k.
[111] POEHLEIN, S. K., BURCH, D., JOHNSON, R., et al. Requalification of demilitarized HMX for military use. In : Proc. 36th Int. Annu. Conf. ICT & 32nd Int. Pyrotechnics Seminar. 2005. p. 31-33., (n.d.).
[112] Deng, Jingke & Li, Guoping & Shen, Lianhua & Yunjun, Luo. (2016). Application of Al/B/Fe2O3 Nano Thermite in Composite Solid Propellant. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. 11. 109. 10.9767/bcrec.11.1.432.109-114., (n.d.).
[113] R. Shen, Y. Ye, C. Wang, C. Ru, J. Dai, Chapter 10 - Chemical Propulsion of Microthrusters, in: Q.-L. Yan, G.-Q. He, P.-J. Liu, M. Gozin (Eds.), Nanomaterials in Rocket Propulsion Systems, Elsevier, 2019: pp. 389–402. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813908-0.00010-1.
[114] M. Korampally, S.J. Apperson, C.S. Staley, J.A. Castorena, R. Thiruvengadathan, K. Gangopadhyay, R.R. Mohan, A. Ghosh, L. Polo-Parada, S. Gangopadhyay, Transient pressure mediated intranuclear delivery of FITC-Dextran into chicken cardiomyocytes by MEMS-based nanothermite reaction actuator, Sensors and Actuators B: Chemical. 171–172 (2012) 1292–1296. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.081.
[115] Nicollet, Andréa (2018). De l'étude de l'initiation de nanolaminés réactifs Al/CuO par point chaud à l'intégration de pyroMEMS pour la sécurité., (n.d.).
[116] Taton, Guillaume (2013). Conception et réalisation d'un microsystème d'initiation pyrotechnique intelligent et sécurisé pour applications spatiales., (n.d.).
[117] Bahrami, Mohammadmahdi (2013). Nanothermite multicouche Al/CuO, caractérisation et application., (n.d.).
[118] Petrantoni, Marine (2010) Nanomatériaux énergétiques sur puce : élaboration, modélisation et caractérisation., (n.d.).
[119] E. Tichtchenko, A. Estève, C. Rossi, Modeling the self-propagation reaction in heterogeneous and dense media: Application to Al/CuO thermite, Combustion and Flame. 228 (2021) 173–183. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.01.040.
[120] S. Brotman, M.D. Rouhani, C. Rossi, A. Estève, A condensed phase model of the initial Al/CuO reaction stage to interpret experimental findings, Journal of Applied Physics. 125 (2019) 035102. https://doi.org/10.1063/1.5063285.
[121] V. Baijot, J.-M. Ducéré, M.D. Rouhani, C. Rossi, A. Estève, Effect of temperature and O2 pressure on the gaseous species produced during combustion of aluminum, Chemical Physics Letters. 649 (2016) 88–91. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.02.048.
[122] V. Baijot, L. Glavier, J.-M. Ducéré, M. Djafari Rouhani, C. Rossi, A. Estève, Modeling the Pressure Generation in Aluminum-Based Thermites, Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 40 (2015) 402–412. https://doi.org/10.1002/prep.201400297.

[123] Characteristics of Aluminum Combustion Obtained from Constant-Volume Explosion Experiments: Combustion Science and Technology: Vol 182, No 7, (n.d.). https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00102200903418278 (accessed November 12, 2019).
[124] R.J. Jacob, D.L. Ortiz-Montalvo, K.R. Overdeep, T.P. Weihs, M.R. Zachariah, Incomplete reactions in nanothermite composites, Journal of Applied Physics. 121 (2017) 054307. https://doi.org/10.1063/1.4974963.
[125] K.T. Sullivan, N.W. Piekiel, S. Chowdhury, C. Wu, M.R. Zachariah, C.E. Johnson, Ignition and Combustion Characteristics of Nanoscale Al/AgIO3: A Potential Energetic Biocidal System, Combustion Science and Technology. 183 (2010) 285–302. https://doi.org/10.1080/00102202.2010.496378.
[126] K. Sullivan, M. Zachariah, Simultaneous Pressure and Optical Measurements of Nanoaluminum Thermites: Investigating the Reaction Mechanism, Journal of Propulsion and Power. 26 (2010) 467–472. https://doi.org/10.2514/1.45834.
[127] L. E. Fried. CHEETAH 1.0 User's Manual, UCRL-MA-117541, University of California, 1994., (n.d.).
[128] F.C.H. Wong, J.J. Gottlieb, Chemical Equilibrium Mixture Computations for Energetic Material Combustion in Closed Vessels, (n.d.) 9.
[129] B. Noläng, Application of Equilibrium Computations to Chemical Vapour Transport and Related Systems (EKVI Code), Doctoral Thesis, Uppsala University, 1983, Acta Universitatis Upsaliensis, Abstracts of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science, ISSN 0345-0058; 691, n.d.
[130] F. Volk, H. Bathelt, User's Manual for the ICT-Thermodynamic Code / Vol. 3, ICTReport 2/91, Pfinztal, Germany 1991, (n.d.).
[131] G.V. Belov, "REAL - Thermodynamic Examination of Combustion Products Under High Pressure," Proceeding of 28th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, FRG, 24-27 June, 1997, paper 70, pp.1-12., (n.d.).
[132] M.L. Hobbs, K. Tanaka, M. Iida, T. Matsunaga, Equilibrium calculations of firework mixtures, Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States), 1994. https://doi.org/10.2172/113860.
[133] Baijot, Vincent (2017). Modélisation et simulation multi-niveaux de la combustion d'une thermite composée de nanoparticules Al/CuO : des phénomènes microscopiques à la simulation du système en combustion., (n.d.).
[134] S. Chowdhury, K. Sullivan, N. Piekiel, L. Zhou, M.R. Zachariah, Diffusive vs Explosive Reaction at the Nanoscale, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 9191–9195. https://doi.org/10.1021/jp906613p.
[135] S. Jayaraman, A.B. Mann, M. Reiss, T.P. Weihs, O.M. Knio, Numerical study of the effect of heat losses on self-propagating reactions in multilayer foils, Combustion and Flame. 124 (2001) 178–194. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(00)00192-9.
[136] S. Jayaraman, A.B. Mann, T.P. Weihs, O.M. Knio, A numerical study of unsteady self-propagating reactions in multilayer foils, Symposium (International) on Combustion. 27 (1998) 2459–2467. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(98)80098-2.
[137] A.S. Rogachev, Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms, Russian Chemical Reviews. 77 (2008) 21–37. https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003748.
[138] M. Salloum, O.M. Knio, Simulation of reactive nanolaminates using reduced models: I. Basic formulation, Combustion and Flame. 157 (2010) 288–295. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.06.019.
[139] L. Alawieh, T.P. Weihs, O.M. Knio, A generalized reduced model of uniform and self-propagating reactions in reactive nanolaminates, Combustion and Flame. 160 (2013) 1857–1869. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.03.016.
[140] A.J. Gavens, D. Van Heerden, A.B. Mann, M.E. Reiss, T.P. Weihs, Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils, Journal of Applied Physics. 87 (2000) 1255. https://doi.org/10.1063/1.372005.

[141] S. Jayaraman, O.M. Knio, A.B. Mann, T.P. Weihs, Numerical predictions of oscillatory combustion in reactive multilayers, Journal of Applied Physics. 86 (1999) 800. https://doi.org/10.1063/1.370807.
[142] M. Salloum, O.M. Knio, Simulation of reactive nanolaminates using reduced models: III. Ingredients for a general multidimensional formulation, Combustion and Flame. 157 (2010) 1154–1166. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.10.005.
[143] E. Besnoin, S. Cerutti, O.M. Knio, T.P. Weihs, Effect of reactant and product melting on self-propagating reactions in multilayer foils, Journal of Applied Physics. 92 (2002) 5474–5481. https://doi.org/10.1063/1.1509840.
[144] A.B. Mann, A.J. Gavens, M.E. Reiss, D. Van Heerden, G. Bao, T.P. Weihs, Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils, Journal of Applied Physics. 82 (1997) 1178. https://doi.org/10.1063/1.365886.
[145] N. Amini-Manesh, S. Basu, R. Kumar, Modeling of a reacting nanofilm on a composite substrate, Energy. 36 (2011) 1688–1697. https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.061.
[146] D. Stamatis, A. Ermoline, E.L. Dreizin, A multi-step reaction model for ignition of fully-dense Al-CuO nanocomposite powders, COMBUSTION THEORY AND MODELLING. 16 (2012) 1011–1028.
[147] N. Cabrera, N.F. Mott, Theory of the oxidation of metals, Rep. Prog. Phys. 12 (1949) 163–184. https://doi.org/10.1088/0034-4885/12/1/308.
[148] A. Ermoline, E.L. Dreizin, Equations for the Cabrera–Mott kinetics of oxidation for spherical nanoparticles, Chemical Physics Letters. 505 (2011) 47–50. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.02.022.
[149] J. Li, J. Mayer, K. Tu, Nucleation and growth of Cu2O in the reduction of CuO thin films, Phys. Rev., B Condens. Matter. 45 (1992) 5683–5686.
[150] M. Schoenitz, B. Patel, O. Agboh, E.L. Dreizin, Oxidation of aluminum powders at high heating rates, Thermochimica Acta. 507 (2010) 115–122. https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.05.010.
[151] O.B. Nazarenko, Yu.A. Amelkovich, A.I. Sechin, Characterization of aluminum nanopowders after long-term storage, Applied Surface Science. 321 (2014) 475–480. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.034.
[152] Y.A. Amelkovich, O.B. Nazarenko, A.I. Sechin, P.M. Visakh, Characterization of copper nanopowders after natural aging, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 81 (2015) 012072. https://doi.org/10.1088/1757-899X/81/1/012072.
[153] L. H. Layton, Chemical Structural Aging Studies on an HTPB Propellant, 1975. https://www.researchgate.net/publication/235144854_Chemical_Structural_Aging_Studies_on_an_HTPB_Propellant (accessed March 6, 2017).
[154] F. Lillo, B. D'Andrea, G. Marcelli, A. Sebasta, Long term aging of aerospace and tactical SRM experimental study, in: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2001. http://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2001-3284 (accessed March 6, 2017).
[155] E. Sbriccoli, Salterelli R., Martinucci S., Comparison between Accelerated and Natural Aging, 20th International Annual Conference of ICT and 18th Annual Technical Meeting of GUS. (1989).
[156] M. Kivity, G. Hartman, A. Achlama, Aging of HTPB Propellant, in: 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, American Institute of Aeronautics and Astronautics, n.d. https://doi.org/10.2514/6.2005-3802.
[157] M.A. Bohn, M.A. Bohn, Prediction of equivalent time-temperature loads for accelerated ageing to simulate preset in-storage ageing and time-temperature profile loads, in: Energetic Materials - Characterisation, Modelling and Validation, 2009: p. 78.1-78.28.
[158] S. CERRI, M. A. BOHN, K. MENKE, L. GALFETTI, Ageing Behaviour of HTPB Based Rocket Propellant Formulations, Central European Journal of Energetic Materials. 6 (2009) 149–165.
[159] Roduit, B., Folly, P., Sarbach, A., Berger, B., Ramin, M., & Vogelsanger, B. (2009). Prediction of the Thermal Behaviour of Energetic Materials by Advanced Kinetic Modeling of HFC and DSC Signals. In International Annual Conference-Fraunhofer Institut Chemishe Technologie (Vol. 40, p. V3)., (n.d.).

[160] Advanced Simulation of the Lifetime of Energetic Materials based on HFC Signals, (n.d.).
[161] S. Vyazovkin, Thermal Analysis, Anal. Chem. 78 (2006) 3875–3886. https://doi.org/10.1021/ac0605546.
[162] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, Thermochimica Acta. 520 (2011) 1–19. https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034.
[163] Vyazovkin S., Wight CA., Kinetics in Solids, Annual Review of Physical Chemistry. 48 (1997) 125–149. https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.48.1.125.
[164] A.L. Greer, Atomic diffusion and phase transformations in artificially layered thin films, Scripta Metallurgica. 20 (1986) 457–464. https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90236-X.
[165] A.L. Greer, Diffusion and phase nucleation in metallic multilayers, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 126 (1993) 89–95. https://doi.org/10.1016/0304-8853(93)90552-D.
[166] D.T. Read, Tension-tension fatigue of copper thin films, International Journal of Fatigue. 20 (1998) 203–209.
[167] S. Hong, Low cycle fatigue of thin copper foils, Thin Solid Films. 283 (1996) 175–181. https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08225-5.
[168] H.D. Merchant, M.G. Minor, Y.L. Liu, Mechanical fatigue of thin copper foil, Journal of Elec Materi. 28 (1999) 998–1007. https://doi.org/10.1007/s11664-999-0176-x.
[169] J. McKeown, A. Misra, H. Kung, R.G. Hoagland, M. Nastasi, Microstructures and strength of nanoscale Cu–Ag multilayers, Scripta Materialia. 46 (2002) 593–598.
[170] Y.-C. Wang, A. Misra, R.G. Hoagland, Fatigue properties of nanoscale Cu/Nb multilayers, Scripta Materialia. 54 (2006) 1593–1598. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.01.027.
[171] A. Bellou, L. Scudiero, D.F. Bahr, Thermal stability and strength of Mo/Pt multilayered films, J Mater Sci. 45 (2010) 354. https://doi.org/10.1007/s10853-009-3943-4.
[172] A. Misra, R.G. Hoagland, Effects of Elevated Temperature Annealing on the Structure and Hardness of Copper/niobium Nanolayered Films, Journal of Materials Research. 20 (2005) 2046–2054. https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0250.
[173] A.C. Lewis, D. Josell, T.P. Weihs, Stability in thin film multilayers and microlaminates: the role of free energy, structure, and orientation at interfaces and grain boundaries, Scripta Materialia. 48 (2003) 1079–1085. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00629-2.
[174] A. (Amit) Misra, H. (Harriett) Kung, H.R.G. (Richard G.), Thermal Stability of Self-Supported Metallic Multi-Layered Thin Films., Los Alamos National Laboratory, 2001. https://www.osti.gov/scitech/biblio/975884 (accessed February 13, 2017).
[175] A. Misra, H. Kung, T. E. Mitchell, M. Nastasi, Residual stresses in polycrystalline Cu/Cr multilayered thin films, Journal of Materials Research. 15 (2000) 756–763. http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2000.0109.
[176] D.R. Economy, B.M. Schultz, M.S. Kennedy, Impacts of accelerated aging on the mechanical properties of Cu-Nb nanolaminates, Journal of Materials Science. 47 (2012) 6986–6991. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6649-y.
[177] M. Carbucicchio, G. Palombarini, M. Rateo, Aging of Fe−Al thin film multilayers, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 190 (1995) 263–277. https://doi.org/10.1007/BF02040002.
[178] E.N. Mgbenu, Accelerated aging of Al/Ge and Al/Si thin film couples, Thin Solid Films. 65 (1980) 267–274. https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90236-9.
[179] E.N. Mgbenu, Activation energy for diffusion in Au□Ge thin film couples, Phys. Stat. Sol. (a). 53 (1979) 397–401. https://doi.org/10.1002/pssa.2210530148.
[180] A. Andziulis, B. Andziuliene, J. Vaupsas, M. Zadvydas, High stability nano-multilayer resistive films, Surface and Coatings Technology. 200 (2006) 6212–6217. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.009.
[181] P. Thomas, V. Vaidyan, J.T. Abraham, Surface oxidation studies of AlCu thin films, Vacuum. 47 (1996) 83–85. https://doi.org/10.1016/0042-207X(95)00157-3.
[182] S. Kumar, A. Dhar, Accelerated Thermal-Aging-Induced Degradation of Organometal Triiodide Perovskite on ZnO Nanostructures and Its Effect on Hybrid Photovoltaic Devices, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 18309–18320. https://doi.org/10.1021/acsami.6b06878.

[183] M. Kotilainen, M. Honkanen, K. Mizohata, P. Vuoristo, Influence of temperature-induced copper diffusion on degradation of selective chromium oxy-nitride solar absorber coatings, Solar Energy Materials and Solar Cells. 145, Part 3 (2016) 323–332. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.034.
[184] Č. Šimkevičius, S. Keršulis, V. Stankevič, D. Pavilonis, N. Žurauskienė, S. Balevičius, S. Tolvaišienė, Accelerated ageing effects in nanostructured La0.83Sr0.17MnO3 films, Thin Solid Films. 589 (2015) 331–337. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.054.
[185] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, G. Vignesh, K.S. Rajam, A. Biswas, Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited AlxOy/Al/AlxOy multilayer absorber coatings, Solar Energy Materials and Solar Cells. 93 (2009) 315–323. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.005.
[186] A. Bittner, N. Pagel, H. Seidel, U. Schmid, Long-term stability of Ag and Cu thin films on glass, LTCC and alumina substrates, Microsyst Technol. 18 (2012) 879–884. https://doi.org/10.1007/s00542-011-1402-z.
[187] U. Schmid, A. Ababneh, H. Seidel, R. Wagner, K. Bauer, Characterization of aluminium nitride and aluminium oxide thin films sputter-deposited on organic substrates, Microsyst Technol. 14 (2008) 483–490. https://doi.org/10.1007/s00542-007-0434-x.
[188] D. Yin, Q. Xiao, Y. Chen, H. Liu, D. Yi, B. Wang, S. Pan, Effect of natural ageing and pre-straining on the hardening behaviour and microstructural response during artificial ageing of an Al–Mg–Si–Cu alloy, Materials & Design. 95 (2016) 329–339. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.119.
[189] I. Khalakhan, M. Vorokhta, M. Václavů, B. Šmíd, J. Lavková, I. Matolínová, R. Fiala, N. Tsud, T. Skála, V. Matolín, In-situ electrochemical atomic force microscopy study of aging of magnetron sputtered Pt-Co nanoalloy thin films during accelerated degradation test, Electrochimica Acta. 211 (2016) 52–58. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.035.
[190] B. Li, B. Luo, K. He, L. Zeng, W. Fan, Z. Bai, Effect of aging on interface characteristics of Al–Mg–Si/SiC composites, Journal of Alloys and Compounds. Complete (2015) 495–499. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.033.
[191] Y. Liu, J. Meerwijk, L. Luo, H. Zhang, F. Sun, C.A. Yuan, G. Zhang, Formation and evolution of intermetallic layer structures at SAC305/Ag/Cu and SAC0705-Bi-Ni/Ag/Cu solder joint interfaces after reflow and aging, J Mater Sci: Mater Electron. 25 (2014) 4954–4959. https://doi.org/10.1007/s10854-014-2257-8.
[192] Q.K. Zhang, W.M. Long, Z.F. Zhang, Growth behavior of intermetallic compounds at Sn-Ag/Cu joint interfaces revealed by 3D imaging, J. Alloy. Compd. 646 (2015) 405–411. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.271.
[193] C.-Y. Yu, J.-G. Duh, Growth mechanisms of interfacial intermetallic compounds in Sn/Cu–Zn solder joints during aging, J Mater Sci. 47 (2012) 6467–6474. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6581-1.
[194] L. Zhang, S.B. Xue, G. Zeng, L.L. Gao, H. Ye, Interface reaction between SnAgCu/SnAgCuCe solders and Cu substrate subjected to thermal cycling and isothermal aging, Journal of Alloys and Compounds. 510 (2012) 38–45. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.044.
[195] G. ZHAO, G. SHENG, L. WU, X. YUAN, Interfacial characteristics and microstructural evolution of Sn–6.5Zn solder/Cu substrate joints during aging, Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 22 (2012) 1954–1960. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61413-1.
[196] D. Zhao, X. Li, L. He, W. Jiang, L. Chen, Interfacial evolution behavior and reliability evaluation of CoSb3/Ti/Mo–Cu thermoelectric joints during accelerated thermal aging, Journal of Alloys and Compounds. 477 (2009) 425–431. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.037.
[197] T.N. Taylor, Reaction of vapor-deposited aluminum with copper oxides, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 9 (1991) 1840. https://doi.org/10.1116/1.577473.
[198] K.J. Blobaum, A.J. Wagner, J.M. Plitzko, D. Van Heerden, D.H. Fairbrother, T.P. Weihs, Investigating the reaction path and growth kinetics in CuOx/Al multilayer foils, Journal of Applied Physics. 94 (2003) 2923. https://doi.org/10.1063/1.1598297.

[199] Séverine Vivies, Ludovic Salvagnac. Mise au point de procédés CuO Al sur le bâti TFE 644. Rapport LAAS n° 19042. 2019. ⟨hal-02017551⟩, (n.d.).
[200] Séverine Vivies, Ludovic Salvagnac. Description des étapes pour la réalisation d'initiateur sur le bâti TFE 644. Rapport LAAS n° 19052. 2019. ⟨hal-02045554⟩, (n.d.).
[201] Séverine Vivies, Ludovic Salvagnac. Caractérisation des dépôts sur le bâti TFE 644. Rapport LAAS n° 18314. 2018, 5p. ⟨hal-01868118⟩, (n.d.).
[202] Lewis, G., Zersetzung von Silberoxyd durch Autokatalyse, Silberoxyd Durch Autokatalyse. Z Physik Chemie, 1905. 52: P. 310-26. (n.d.).
[203] J.Y. Macdonald, C.N. Hinshelwood, CCCLXXX.—The formation and growth of silver nuclei in the decomposition of silver oxalate, J. Chem. Soc., Trans. 127 (1925) 2764–2771. https://doi.org/10.1039/CT9252702764.
[204] M. Centnerszwer, B. Bruzs, The Thermal Decomposition of Silver Carbonate, J. Phys. Chem. 29 (1924) 733–737. https://doi.org/10.1021/j150252a008.
[205] L. Vlaev, N. Nedelchev, K. Gyurova, M. Zagorcheva, A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 81 (2008) 253–262. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.003.
[206] A.K. Galwey, What is meant by the term 'variable activation energy' when applied in the kinetic analyses of solid state decompositions (crystolysis reactions)?, Thermochimica Acta. 397 (2003) 249–268. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00271-X.
[207] C.D. Doyle, Kinetic analysis of thermogravimetric data, J. Appl. Polym. Sci. 5 (1961) 285–292. https://doi.org/10.1002/app.1961.070051506.
[208] C.D. Doyle, Estimating isothermal life from thermogravimetric data, J. Appl. Polym. Sci. 6 (1962) 639–642. https://doi.org/10.1002/app.1962.070062406.
[209] C.D. Doyle, Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data, Nature. 207 (1965) 290–291. https://doi.org/10.1038/207290a0.
[210] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, Nature. 201 (1964) 68–69. https://doi.org/10.1038/201068a0.
[211] G. Senum, R. Yang, Rational approximations of the integral of the Arrhenius function, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 11 (1977) 445–447. https://doi.org/10.1007/BF01903696.
[212] H. Chen, N. Liu, New approximate formula for the generalized temperature integral, AIChE Journal. 55 (2009) 1766–1770. https://doi.org/10.1002/aic.11775.
[213] M.E. Brown, M. Maciejewski, S. Vyazovkin, R. Nomen, J. Sempere, A. Burnham, J. Opfermann, R. Strey, H.L. Anderson, A. Kemmler, R. Keuleers, J. Janssens, H.O. Desseyn, C.-R. Li, T.B. Tang, B. Roduit, J. Malek, T. Mitsuhashi, Computational aspects of kinetic analysis: Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results, Thermochimica Acta. 355 (2000) 125–143. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00443-3.
[214] B. Roduit, Computational aspects of kinetic analysis.: Part E: The ICTAC Kinetics Project—numerical techniques and kinetics of solid state processes, Thermochimica Acta. 355 (2000) 171–180. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00447-0.
[215] S. Vyazovkin, Computational aspects of kinetic analysis.: Part C. The ICTAC Kinetics Project — the light at the end of the tunnel?, Thermochimica Acta. 355 (2000) 155–163. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00445-7.
[216] A. Khawam, D.R. Flanagan, Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: II. Nonisothermal kinetic studies, Thermochimica Acta. 436 (2005) 101–112. https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.015.
[217] A. Khawam, D.R. Flanagan, Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: I. isothermal kinetic studies, Thermochimica Acta. 429 (2005) 93–102. https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.11.030.
[218] A.K. Burnham, Computational aspects of kinetic analysis.: Part D: The ICTAC kinetics project — multi-thermal–history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods, Thermochimica Acta. 355 (2000) 165–170. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00446-9.
[219] M. Maciejewski, Computational aspects of kinetic analysis.:Part B: The ICTAC Kinetics Project — the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in

the kinetic minefield, Thermochimica Acta. 355 (2000). https://doi.org/10.1016/s0040-6031(00)00444-5.
[220] N. Koga, H. Tanaka, A kinetic compensation effect established for the thermal decomposition of a solid, Journal of Thermal Analysis. 37 (1991) 347–363. https://doi.org/10.1007/BF02055937.
[221] A.I. Lesnikovich, S.V. Levchik, Isoparametric kinetic relations for chemical transformations in condensed substances (analytical survey). I, Journal of Thermal Analysis. 30 (1985) 237–262. https://doi.org/10.1007/BF02128134.
[222] A.K. Galwey, M. Mortimer, Compensation effects and compensation defects in kinetic and mechanistic interpretations of heterogeneous chemical reactions, Int. J. Chem. Kinet. 38 (2006) 464–473. https://doi.org/10.1002/kin.20176.
[223] Marcilla A., Gomez A., Menargues S., Garcia-Quesad J. C., New approach to elucidate compensation effect between kinetic parameters in thermogravimetric data, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 4382–4389.
[224] Koga N., A review of the mutual dependence of Arrhenius parameters evaluated by the thermoanalytical study of solid-state reactions: The kinetic compensation effect, Thermochimica Acta. 244 (1994) 1–20.
[225] P. Garn, The kinetic compensation effect, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 10 (1976) 99–102. https://doi.org/10.1007/BF02179195.
[226] A.V. Nikolaev, V.A. Logvinenko, V.M. Gorbatchev, Special features of the compensation effect in non-isothermal kinetics of solid-phase reactions, Journal of Thermal Analysis. 6 (1974) 473–477. https://doi.org/10.1007/BF01914927.
[227] P. Budrugeac, The Kissinger law and the IKP method for evaluating the non-isothermal kinetic parameters, J Therm Anal Calorim. 89 (2007) 143–151. https://doi.org/10.1007/s10973-006-7514-5.
[228] A.I. Lesnikovich, S.V. Levchik, Isoparametric kinetic relations for chemical transformations in condensed substances (Analytical survey). II. Reactions involving the participation of solid substances, Journal of Thermal Analysis. 30 (1985) 677–702. https://doi.org/10.1007/BF01913614.
[229] A.I. Lesnikovich, S.V. Levchik, A method of finding invariant values of kinetic parameters, Journal of Thermal Analysis. 27 (1983) 89–93. https://doi.org/10.1007/BF01907324.
[230] S. Vyazovkin, Model-free kinetics, J Therm Anal Calorim. 83 (2006) 45–51. https://doi.org/10.1007/s10973-005-7044-6.
[231] V. Mamleev, S. Bourbigot, M.L. Bras, J. Lefebvre, Three model-Free methods for calculation of activation energy in TG, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 78 (2004) 1009–1027. https://doi.org/10.1007/s10973-004-0467-7.
[232] H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, J. Polym. Sci., C Polym. Symp. 6 (1964) 183–195. https://doi.org/10.1002/polc.5070060121.
[233] A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, BCSJ. 38 (1965) 1881–1886. https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881.
[234] J.H. Flynn, L.A. Wall, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, J. Polym. Sci. B Polym. Lett. 4 (1966) 323–328. https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504.
[235] S. Vyazovkin, Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy, J. Comput. Chem. 22 (2001) 178–183. https://doi.org/10.1002/1096-987X(20010130)22:2<178::AID-JCC5>3.0.CO;2-#.
[236] H. E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Anal. Chem. 29 (1957) 1702–1706. http://dx.doi.org/10.1021/ac60131a045.
[237] S. Vyazovkin, Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: A view from a historical perspective, International Reviews in Physical Chemistry. 19 (2000) 45–60. https://doi.org/10.1080/014423500229855.
[238] J.D. Sewry, M.E. Brown, “Model-free” kinetic analysis?, Thermochimica Acta. 390 (2002) 217–225. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00083-7.

[239] A.K. Galwey, M.E. Brown, Solid-state Decompositions — Stagnation or Progress?, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 60 (2000) 863–877. https://doi.org/10.1023/A:1010107724523.
[240] C.-R. Li, T.B. Tang, Dynamic thermal analysis of solid-state reactions, Journal of Thermal Analysis. 49 (1997) 1243–1248. https://doi.org/10.1007/BF01983680.
[241] C.-R. Li, T.B. Tang, A new method for analysing non-isothermal thermoanalytical data from solid-state reactions, Thermochimica Acta. 325 (1999) 43–46. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00568-1.
[242] C.-R. Li, T.B. Tang, Isoconversion method for kinetic analysis of solid-state reactions from dynamic thermoanalytical data, Journal of Materials Science. 34 (1999) 3467–3470. https://doi.org/10.1023/A:1004605820783.
[243] Flynn, J.H., Thermal Analysis, (n.d.).
[244] T. Ozawa, Further thoughts on temperature oscillation in thermal analysis, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 73 (2003) 1013–1018. https://doi.org/10.1023/A:1025879808403.
[245] B. Roduit, Prediction of the progress of solid-state reactions under different temperature modes, Thermochimica Acta. 388 (2002) 377–387. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00052-7.
[246] R.L. Blaine, S.M. Marcus, Derivation of Temperature-Modulated DSC Thermal Conductivity Equations, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 54 (1998) 467–476. https://doi.org/10.1023/A:1010178022559.
[247] T. Ozawa, Kinetic analysis by repeated temperature scanning. Part 1. Theory and methods, Thermochimica Acta. 356 (2000) 173–180. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00517-7.
[248] V. Mamleev, S. Bourbigot, Calculation of activation energies using the sinusoidally modulated temperature, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 70 (2002) 565–579. https://doi.org/10.1023/A:1021697128851.
[249] R.L. Blaine, B.K. Hahn, Obtaining Kinetic Parameters by Modulated Thermogravimetry, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 54 (1998) 695–704. https://doi.org/10.1023/A:1010171315715.
[250] Blaine, R., A faster approach to obtaining kinetic parameters, THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. 30 (1998) 21–23.
[251] M.J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, Thermochimica Acta. 404 (2003) 163–176. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00144-8.
[252] S. Vyazovkin, Two Types of Uncertainty in the Values of Activation Energy, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 64 (2001) 829–835. https://doi.org/10.1023/A:1011573218107.
[253] P. Budrugeac, D. Homentcovschi, E. Segal, Critical Considerations on the Isoconversional Methods. III. On the evaluation of the activation energy from non-isothermal data, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 66 (2001) 557–565. https://doi.org/10.1023/A:1013129304353.
[254] S. Vyazovkin, Some confusion concerning integral isoconversional methods that may result from the paper by Budrugeac and Segal “Some Methodological Problems Concerning Nonisothermal Kinetic Analysis of Heterogeneous Solid–Gas Reactions,” Int. J. Chem. Kinet. 34 (2002) 418–420. https://doi.org/10.1002/kin.10068.
[255] P. Budrugeac, Differential Non-Linear Isoconversional Procedure for Evaluating the Activation Energy of Non-Isothermal Reactions, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 68 (2002) 131–139. https://doi.org/10.1023/A:1014932903582.
[256] S. Vyazovkin, Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature, J. Comput. Chem. 18 (1997) 393–402. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199702)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P.
[257] M.J. Starink, A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate, Thermochimica Acta. 288 (1996) 97–104. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03053-5.

[258] T. Wanjun, C. Donghua, An integral method to determine variation in activation energy with extent of conversion, Thermochimica Acta. 433 (2005) 72–76. https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.02.004.
[259] A. Ortega, A simple and precise linear integral method for isoconversional data, Thermochimica Acta. 474 (2008) 81–86. https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.05.003.
[260] J. Cai, S. Chen, A new iterative linear integral isoconversional method for the determination of the activation energy varying with the conversion degree, J. Comput. Chem. 30 (2009) 1986–1991. https://doi.org/10.1002/jcc.21195.
[261] P. Budrugeac, E. Segal, On the nonlinear isoconversional procedures to evaluate the activation energy of nonisothermal reactions in solids, Int. J. Chem. Kinet. 36 (2004) 87–93. https://doi.org/10.1002/kin.10158.
[262] S. Lu, E.J. Mily, D.L. Irving, J.-P. Maria, D.W. Brenner, New Method for Extracting Diffusion-Controlled Kinetics from Differential Scanning Calorimetry: Application to Energetic Nanostructures, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 14411–14418. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03317.
[263] E.J. Mily Jr., Thermite at the Nano-Scale, 2015. http://adsabs.harvard.edu/abs/2015PhDT.....400M (accessed December 9, 2016).
[264] B. Roduit, L. Xia, P. Folly, B. Berger, J. Mathieu, A. Sarbach, H. Andres, M. Ramin, B. Vogelsanger, D. Spitzer, H. Moulard, D. Dilhan, The simulation of the thermal behavior of energetic materials based on DSC and HFC signals, J Therm Anal Calorim. 93 (2008) 143–152. https://doi.org/10.1007/s10973-007-8864-3.
[265] N. Sbirrazzuoli, Y. Girault, L. Elégant, Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3 — Peak maximum evolution methods and isoconversional methods, Thermochimica Acta. 293 (1997) 25–37. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00023-3.
[266] J. Kwon, J.M. Ducéré, P. Alphonse, M. Bahrami, M. Petrantoni, J.-F. Veyan, C. Tenailleau, A. Estève, C. Rossi, Y.J. Chabal, Interfacial chemistry in Al/CuO reactive nanomaterial and its role in exothermic reaction, ACS Appl Mater Interfaces. 5 (2013) 605–613. https://doi.org/10.1021/am3019405.
[267] N. Jiang, J.C.H. Spence, Interpretation of Oxygen K pre-edge peak in complex oxides, Ultramicroscopy. 106 (2006) 215–219. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2005.07.004.
[268] M.A. Trunov, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminium particles, Combustion Theory and Modelling. 10 (2006) 603–623. https://doi.org/10.1080/13647830600578506.
[269] M. Schoenitz, B. Patel, O. Agboh, E.L. Dreizin, Oxidation of aluminum powders at high heating rates, Thermochimica Acta. 507–508 (2010) 115–122. https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.05.010.
[270] Toshihide Nabatame, Tetsuji Yasuda, Masayasu Nishizawa, Minoru Ikeda, Tsuyoshi Horikawa, Akira Toriumi, Comparative Studies on Oxygen Diffusion Coefficients for Amorphous and γ-Al2O3 Films using 18O Isotope, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 7205. https://doi.org/10.1143/JJAP.42.7205.
[271] T.W. Simpson, Q. Wen, N. Yu, D.R. Clarke, Kinetics of the Amorphous →γ→α Transformations in Aluminum Oxide: Effect of Crystallographic Orientation, Journal of the American Ceramic Society. 81 (1998) 61–66. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02296.x.
[272] L. Marín, C.E. Nanayakkara, J.-F. Veyan, B. Warot-Fonrose, S. Joulie, A. Estève, C. Tenailleau, Y.J. Chabal, C. Rossi, Enhancing the Reactivity of Al/CuO Nanolaminates by Cu Incorporation at the Interfaces, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 11713–11718. https://doi.org/10.1021/acsami.5b02653.
[273] S. Simões, A. Ramos, F. Viana, M. Vieira, M. Vieira, Joining of TiAl to Steel by Diffusion Bonding with Ni/Ti Reactive Multilayers, Metals. 6 (2016) 96. https://doi.org/10.3390/met6050096.
[274] Y. Jianglong, Z. Yupeng, H. Haichun, W. Xinxin, C. Hexin, D. Mingjiang, Characterization of Al/Ni Nanoscale Multilayer Used for Transient-Liquid-Phase Bonding of Copper and Al2O3

Ceramic, Rare Metal Materials and Engineering. 43 (2014) 2593–2596. https://doi.org/10.1016/S1875-5372(15)60008-X.
[275] Jianglong. Yi, Y. Zhang, X. Wang, C. Dong, H. Hu, Characterization of Al/Ti Nano Multilayer as a Jointing Material at the Interface between Cu and Al2O3;, MATERIALS TRANSACTIONS. 57 (2016) 1494–1497. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016126.
[276] S. Simões, F. Viana, M.F. Vieira, Reactive Commercial Ni/Al Nanolayers for Joining Lightweight Alloys, Journal of Materials Engineering and Performance. 23 (2014) 1536–1543. https://doi.org/10.1007/s11665-014-0923-x.
[277] R. Grieseler, T. Welker, J. Müller, P. Schaaf, Bonding of low temperature co-fired ceramics to copper and to ceramic blocks by reactive aluminum/nickel multilayers, Physica Status Solidi (a). 209 (2012) 512–518. https://doi.org/10.1002/pssa.201127470.
[278] A.H. Kinsey, K. Slusarski, K. Woll, D. Gibbins, T.P. Weihs, Effect of dilution on reaction properties and bonds formed using mechanically processed dilute thermite foils, Journal of Materials Science. 51 (2016) 5738–5749. https://doi.org/10.1007/s10853-016-9876-9.
[279] S.W. Kuk, J. Yu, H.J. Ryu, Stationary self-propagation combustion with variations in the total layer thickness of compression-bonded Ni-sputtered Al foil multilayers, Journal of Alloys and Compounds. 626 (2015) 16–19. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.164.
[280] R.-G. Xu, M.L. Falk, T.P. Weihs, Interdiffusion of Ni-Al multilayers: A continuum and molecular dynamics study, Journal of Applied Physics. 114 (2013) 163511. https://doi.org/10.1063/1.4826527.
[281] F. Rizzi, M. Salloum, Y.M. Marzouk, R.-G. Xu, M.L. Falk, T.P. Weihs, G. Fritz, O.M. Knio, Bayesian Inference of Atomic Diffusivity in a Binary Ni/Al System Based on Molecular Dynamics, Multiscale Modeling & Simulation. 9 (2011) 486–512. https://doi.org/10.1137/10080590X.
[282] N.S. Weingarten, W.D. Mattson, A.D. Yau, T.P. Weihs, B.M. Rice, A molecular dynamics study of the role of pressure on the response of reactive materials to thermal initiation, Journal of Applied Physics. 107 (2010) 093517. https://doi.org/10.1063/1.3340965.
[283] R. Masser, J. Braeuer, T. Gessner, Modelling the reaction behavior in reactive multilayer systems on substrates used for wafer bonding, Journal of Applied Physics. 115 (2014) 244311. https://doi.org/10.1063/1.4885457.
[284] A. Hemeryck, J.-M. Ducéré, C. Lanthony, A. Estève, C. Rossi, M. Djafari-Rouhani, D. Estève, Bottom-up modeling of Al/Ni multilayer combustion: Effect of intermixing and role of vacancy defects on the ignition process, Journal of Applied Physics. 113 (2013) 204301. https://doi.org/10.1063/1.4807164.
[285] J. Li, G. Vizkelethy, P. Revesz, J.W. Mayer, K.N. Tu, Oxidation and reduction of copper oxide thin films, Journal of Applied Physics. 69 (1991) 1020–1029. https://doi.org/10.1063/1.347417.
[286] N. Manesh, Heat Transfer In Multi-layer Energetic Nanofilm On Composites Substrate, Electronic Theses and Dissertations. (2010). http://stars.library.ucf.edu/etd/1585.
[287] B.E. Deal, A.S. Grove, General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon, Journal of Applied Physics. 36 (1965) 3770–3778. https://doi.org/10.1063/1.1713945.
[288] M.L. Narula, V.B. Tare, W.L. Worrell, Diffusivity and solubility of oxygen in solid copper using potentiostatic and potentiometric techniques, MTB. 14 (1983) 673–677. https://doi.org/10.1007/BF02653953.
[289] G.C. Egan, E.J. Mily, J.-P. Maria, M.R. Zachariah, Probing the Reaction Dynamics of Thermite Nanolaminates, The Journal of Physical Chemistry C. 119 (2015) 20401–20408. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04117.
[290] N.O. of D. and Informatics, WebBook de Chimie NIST, (n.d.). https://doi.org/10.18434/T4D303.
[291] M. Bahrami, G. Taton, V. Conédéra, L. Salvagnac, C. Tenailleau, P. Alphonse, C. Rossi, Magnetron Sputtered Al-CuO Nanolaminates: Effect of Stoichiometry and Layers Thickness on Energy Release and Burning Rate, Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 39 (2014) 365–373. https://doi.org/10.1002/prep.201300080.

[292] A.H. Kinsey, K. Slusarski, S. Sosa, T.P. Weihs, Gas Suppression via Copper Interlayers in Magnetron Sputtered Al–Cu2O Multilayers, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 22026–22036. https://doi.org/10.1021/acsami.7b03071.