



Chapitre 3.

DECOMPOSITION

THERMIQUE DES

SOLIDES

- 1 -

Sophie Duquesne

Unité Matériaux et Transformations (UMR CNRS 8207)

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Thomas Rogaume

Institut Pprime (UPR 3346 CNRS)

Université de Poitiers

1. Introduction

L'ingénierie de sécurité incendie connaît un essor important ces dernières années, renforcée par de récentes évolutions réglementaires et celles à venir. Cette approche performantielle repose en particulier sur l'utilisation d'outils de simulation numérique. L'évolution des codes de calcul en simulation des incendies afin de les rendre plus robustes et performants, dans les différentes configurations d'incendie possible revêt ainsi un caractère prioritaire, mobilisant fortement la communauté internationale de recherche en sciences de l'incendie.

Différentes familles d'outils numériques existent (codes à zones, codes à champs, etc.), ils se composent, notamment pour les modèles Computational Fluid Dynamics (CFD) de sous modèles, chacun ayant pour objectif de simuler numériquement une phénoménologie :

- a. Transferts de chaleur, rayonnement
- b. Ecoulement, mécanique des fluides
- c. Combustion
- d. Pyrolyse
- e.

Ces sous-modèles, sont alors regroupés et associés au sein de codes plus généraux, tels que Fire Dynamics Simulator [1], FireFoam [2], SAFIR [3], Saturne [4] ou ISIS [5] par exemple.

Parmi ces sous-modèles, celui de pyrolyse revêt une importance particulière. En effet, associé à d'autres, il représente le « terme source » d'un feu de solide (ou de liquide), en représentant la perte de masse du solide, donc la quantité de gaz alimentant la phase gazeuse. Il a alors une influence très conséquente sur l'inflammation (Critical Heat Flux, t_{ig}), la structure et caractéristiques de flamme (hauteur, structure du front, températures, Heat Release Rate, etc.), la propagation du feu, les émissions gazeuses et leur toxicité, etc. et donc la dynamique de naissance et de propagation du feu.

La représentation numérique de ce terme source est ainsi essentielle. Dans le cadre du présent module, nous allons définir ce qu'est un modèle de pyrolyse et expliquer comment représenter numériquement la décomposition thermique des solides en cas d'incendie. En effet, si le modèle de pyrolyse est essentiel à la représentation de la décomposition thermique, il doit être couplé à d'autres modèles, décrivant notamment les transferts de chaleur et les phénomènes diffusifs (transferts de masse), pour décrire le processus de décomposition thermique en tant que tel.

2. Définition de la « Décomposition thermique »

Tout d'abord, il est important de définir les termes *décomposition thermique*, *dégradation thermique* et *pyrolyse* [6] :

- La décomposition thermique décrit le mécanisme de modifications structurales irréversibles du réseau moléculaire d'un polymère sous l'effet de la chaleur.
- La dégradation thermique caractérise le processus qui modifie les propriétés physiques, chimiques, thermiques, mécaniques ou électriques d'un polymère sous l'effet de l'élévation de la température.
- La pyrolyse, quant à elle, est définie comme la décomposition chimique d'une substance provoquée par l'action de la chaleur.

Le processus de décomposition thermique dans le cadre plus global de la combustion d'un solide est présenté schématiquement sur la Figure 1, inspirée de [7]. Elle montre que la décomposition thermique corrèle la pyrolyse aux conditions environnantes, notamment l'échauffement du matériau solide et la diffusion d'oxygène.

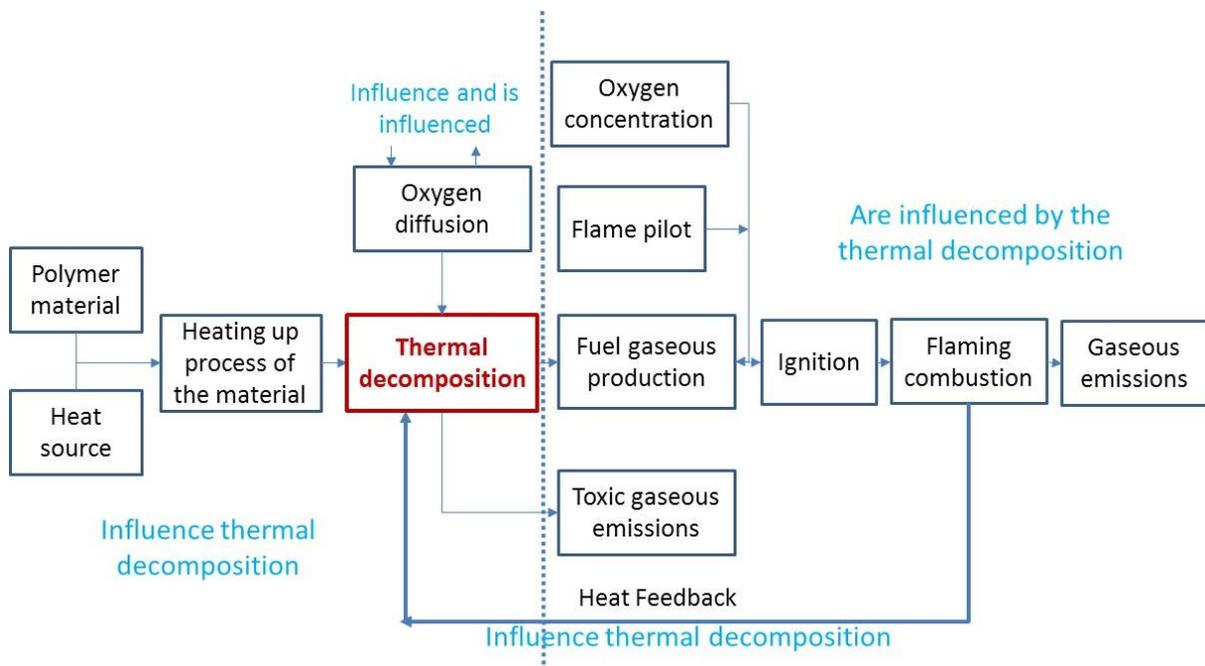


Figure 1 : Schéma du processus de décomposition thermique d'un polymère solide, inspiré de [7]

On y observe également un couplage très important entre les processus prenant place en phase gazeuse et ceux en phase solide (Figures 1 et 2). Ainsi, la décomposition thermique est dépendante de la structure et des propriétés du matériau étudié, mais également des conditions externes : concentration locale d'oxygène, flux de chaleur reçu, température locale, etc. Sa description requiert alors une représentation des phénomènes prenant place au sein de la phase solide, mais aussi des couplages avec la phase gazeuse, tel que le montre la Figure 2.

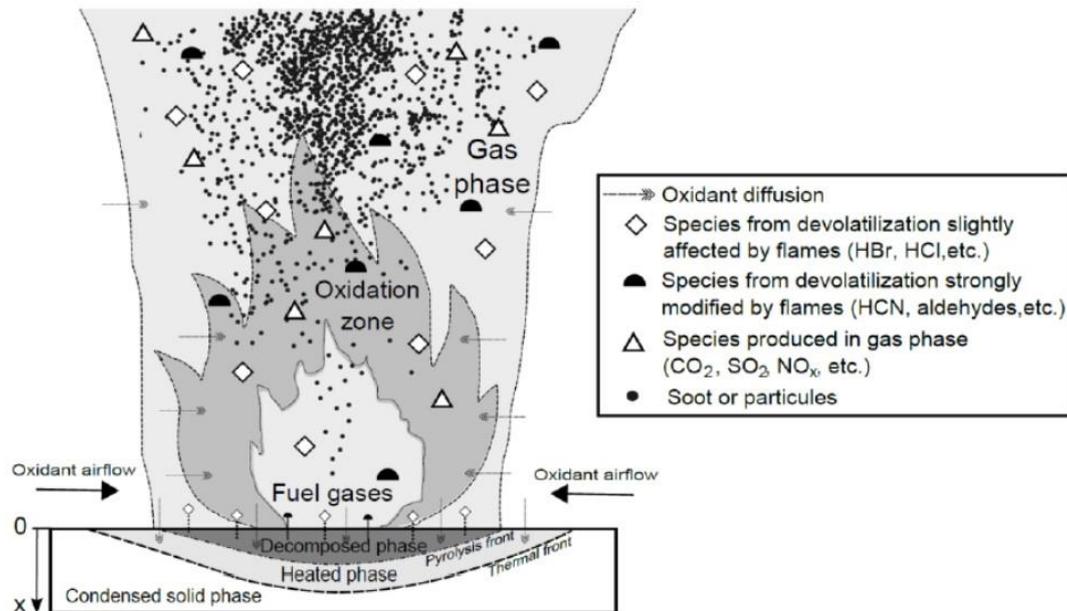


Figure 2 : Couplage des processus en phases condensée et gazeuse au cours du processus de combustion d'un solide

Toutefois face à la complexité des processus à décrire dans chacune des phases, il est courant de séparer l'étude des phénomènes prenant place au sein de la zone solide de manière décorrélée de celle des processus prenant place dans la zone gazeuse de combustion, et réciproquement.

S'intéressant alors à la phase condensée, dans le cas simplifié 1D d'un polymère d'épaisseur L soumis à un éclaircissement énergétique uniforme \dot{q}_i'' provenant d'une source de chaleur sur sa face $x=0$, les processus d'échauffement impliqués en surface sont de type convectif \dot{q}_{cv}'' et radiatif \dot{q}_r'' (Figure 3) [7] (le matériau est ici considéré opaque, de sorte à négliger le rayonnement au sein du matériau). La décomposition thermique du solide est liée à son échauffement, en profondeur principalement par des phénomènes de conduction thermique. L'augmentation de la température provoque progressivement la décomposition thermique du polymère, selon trois zones (Figure 3) :

- La zone de décomposition ($0 < x < \delta_p$).
- La zone affectée thermiquement ($\delta_p < x < \delta_t$), avec une évolution des propriétés physiques sans altération des propriétés chimiques.
- La zone condensée ($\delta_t < x < L$), non affectée thermiquement et physiquement.

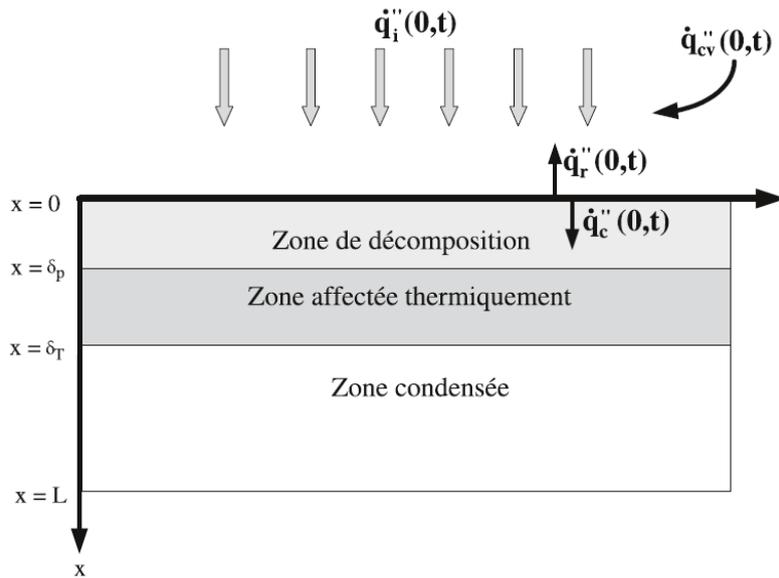


Figure 3 : Zone de décomposition dans un polymère solide [7]

Au cours de l'échauffement, ces deux premiers fronts (δ_t et δ_p) se propagent en profondeur jusqu'à la face du solide non exposée ($x = \delta_p = L$).

2.1. Problématique scientifique et phénoménologie de la décomposition thermique

Torero [8] propose une représentation plus détaillée des processus mis en œuvre (Figure 4 en 1D). Lorsqu'un solide est exposé à un niveau d'irradiance \dot{q}_i uniforme, l'évolution de la température en son sein est donnée par un bilan énergétique sur le volume de contrôle ($0 < x < L$). Cette exposition radiative génère une onde de chaleur ($x = \delta(t)$) qui se propage jusqu'à la face non exposée.

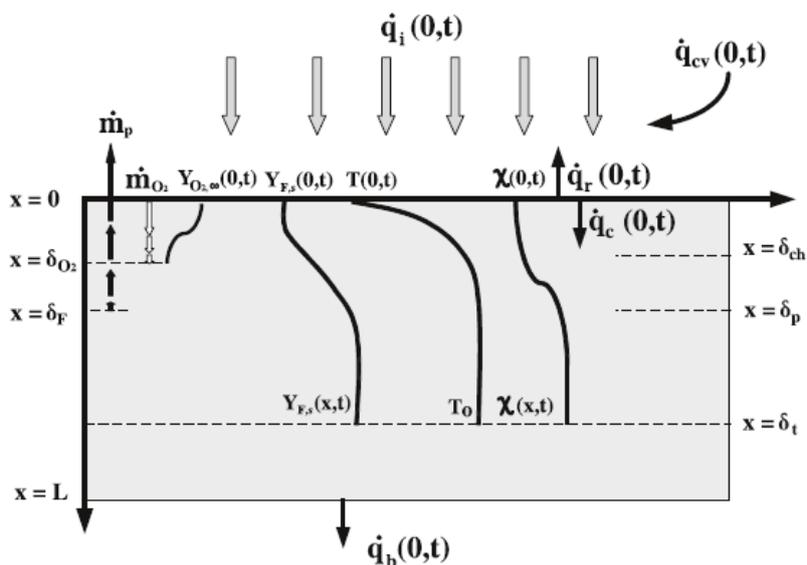


Figure 4 : Processus 1D de dégradation d'un polymère solide [8]

L'augmentation de température engendre une agitation moléculaire de plus en plus intense. Si l'énergie calorifique apportée est supérieure aux énergies de liaisons des molécules formant le solide, il y a rupture de ces liaisons et émissions de gaz issus de la décomposition thermique du polymère. Il est ainsi nécessaire pour initier la décomposition, d'apporter une énergie supérieure aux énergies de liaison, c'est ce que l'on appelle l'énergie d'activation de la réaction de décomposition.

Durant l'échauffement, si le taux de pyrolyse est faible devant la diffusion d'oxygène, l'oxygène peut diffuser en profondeur (δ_{O_2}) au sein du matériau suivant un gradient de fraction massique en O_2 , ($Y_{O_2,\infty}(x,t)$). Sa diffusion $\dot{m}_{O_2,\infty}(x,t)$ et celles des espèces gazeuses combustibles \dot{m}_p est alors contrôlée par la structure du solide. Elle dépend en particulier de la perméabilité du solide et indirectement, des gradients de températures. Ainsi, la décomposition thermique dépend des évolutions des gradients temporels de (processus simplifié en 1D) :

- Température $T(x,t)$.
- Fraction massique locale de combustible, $Y_s(x,t)$.
- Fraction massique locale d'oxygène, $Y_{O_2}(x,t)$.
- Fraction massique de solide résiduel, $Y_{F,s}(x,t)$.
- Perméabilité, $\chi(x,t)$.
- Epaisseur de diffusion d'oxygène dans le solide, $\delta_{O_2}(t)$.
- Epaisseur de la zone réactive, $\delta F(t)$.
- Paramètres cinétiques de chaque réaction de décomposition, A_i, n_i, m_i, E_i

La vitesse de perte de masse liée à la décomposition thermique s'exprime alors [8], localement par :

$$\dot{m}_p'''(x,t) = Y_{F,s}(x,t) \sum_{i=1}^N \left[A_i Y_{O_2}^{m_i}(x,t) Y_s^{n_i}(x,t) e^{-E_i/RT(x,t)} \right]$$

et par unité de surface, prenant en compte l'épaisseur et la perméabilité, donc pour élément de volume dV par:

$$\dot{m}_p''(x,t) = \int_0^L \chi(x,t) \left[Y_{F,s}(x,t) \sum_{i=1}^N \left(A_i Y_{O_2}^{m_i}(x,t) Y_s^{n_i}(x,t) e^{-E_i/RT(x,t)} \right) \right] dx$$

2.2. Description de la décomposition thermique

Afin de représenter numériquement la décomposition thermique d'un solide, il est nécessaire de définir un modèle de pyrolyse puis de le coupler à d'autres modèles afin de représenter les transferts de chaleur, les écoulements, la diffusion, etc. Il est également nécessaire de connaître les propriétés chimiques et thermo-physiques du matériau étudié. La Figure 5 présente schématiquement les processus à connaître et à décrire [9].

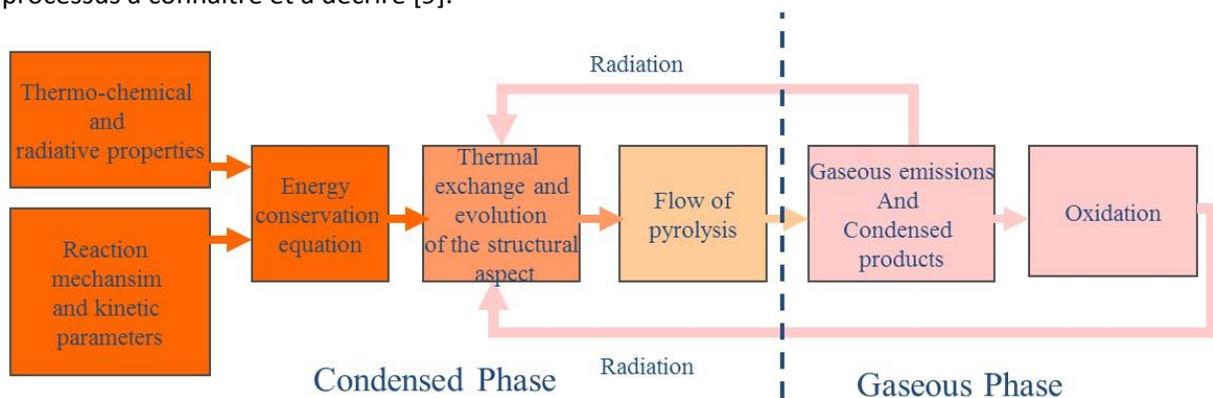


Figure 5 : Description schématique des processus à connaître et à décrire pour modéliser la décomposition thermique [9]

Les paramètres devant être connus (conditions initiales et aux limites) pour modéliser la décomposition thermique sont alors :

- les conditions ambiantes : température, humidité, écoulement (vitesse, pression...)
- les conditions de ventilation : conditions locales de Y_{O_2}
- le flux de chaleur reçu par le matériau
- les propriétés des matériaux : physiques, chimiques, thermiques (ρ , C_p , k , $\epsilon...$) de la phase condensée.
- la chaleur de chaque réaction et de combustion (ΔH_i)
- le mécanisme cinétique réactionnel de décomposition thermique du matériau
- les paramètres cinétiques de chaque réaction de décomposition : μ , A , E_a , n
- ...

2.3. Le modèle de pyrolyse

Le modèle de pyrolyse est une partie importante, mais non suffisante pour représenter la décomposition thermique. Il exprime la relation entre température, atmosphère et cinétique de décomposition thermique du matériau considéré. La modélisation de la pyrolyse s'applique à un élément de volume dV qui est considéré, à chaque instant, homogène en température et en composition. Il s'agit alors d'étudier et de caractériser les transformations chimiques et la dévolatilisation (ou gazéification) de cet élément en fonction de la température.

Le processus de dévolatilisation d'un solide est un phénomène hétérogène complexe, prenant place par de nombreuses réactions chimiques (plusieurs centaines), simultanées (parallèles) ou consécutives. Malgré les progrès des moyens d'investigation et des connaissances, il n'est actuellement pas possible de représenter l'ensemble de ces réactions. L'enjeu est alors d'établir une chimie approchée représentant avec une précision suffisante les phénomènes réactionnels. Ainsi, le mécanisme réactionnel proposé, classiquement composé de moins de dix réactions, a pour enjeu de représenter l'ensemble des processus. Chaque réaction de ce mécanisme « englobe » ainsi une à plusieurs dizaines de réactions effectives. Différentes approches sont alors possibles pour développer le modèle de pyrolyse :

- L'approche modélistique ou Model Fitting Method qui repose sur le développement d'un mécanisme réactionnel, multi-étapes (réaction). Chaque réaction a une cinétique définie par une loi d'Arrhenius modifiée. Il est alors nécessaire de déterminer les valeurs des constantes de vitesse de chaque réaction (facteur pré-exponentiel A , énergie d'activation E_a , ordre de la réaction n). Le mécanisme réactionnel est développé à partir des courbes de perte de masse et, parfois de vitesse de perte de masse, obtenues suite à des essais en analyse thermogravimétrique. Les valeurs inconnues des constantes de vitesse de chaque réaction sont déterminées à l'aide de méthodes inverses d'optimisation.
- La méthode isoconversionnelle [10-11] ou Free Model Method n'utilise pas de mécanisme réactionnel, mais ne considère qu'une seule réaction, elle aussi ayant une cinétique définie par une loi d'Arrhenius modifiée. La cinétique de décomposition thermique (évolution de la perte de masse ou de la vitesse de perte de masse) est alors représentée par une évolution de l'énergie d'activation E_a de la réaction en fonction de la température T et de son avancement α . Ce type d'approche donne des résultats satisfaisants dans le cas de décompositions thermiques simples, à 1 seule réaction, ou avec des réactions consécutives et décorréélées dans le temps, mais ne peut être utilisé dans le cas de réactions cocourantes.
- Une troisième approche est celle dite hybride, puisqu'il s'agit d'une combinaison des deux précédentes.

Dernièrement, grâce à l'amélioration conséquente des moyens de calcul, de nombreux groupes de recherche ont développé des modèles de pyrolyse plus performants. Cette démarche a été initiée par

Rein & al. [12], Lautenberger & al. [13-15], Stoliarov & al. [16], Matala & al. [17] et Rogaume & al. [18-21].

Une fois le modèle de pyrolyse établi, il est nécessaire de le coupler avec d'autres modèles physiques, représentant notamment les transferts thermiques et de masse afin d'appréhender au mieux les conditions aux limites de cet élément de volume, en particulier l'atmosphère dans laquelle a lieu la décomposition (température, concentration d'oxygène).

3. Les investigations expérimentales – la démarche multi-échelles

Représenter la décomposition thermique demande la connaissance des différentes propriétés des matériaux et ce en fonction de la température. Celles-ci sont ou peuvent être déterminées de manière expérimentale. Différents dispositifs sont alors mobilisés par la communauté, à différentes échelles. Le Tableau 1 présente les différentes échelles de travail et les dispositifs mobilisés.

| <i>Echelle</i> | <i>Propriétés des échantillons</i> | <i>Dispositifs utilisés</i> |
|----------------|------------------------------------|---|
| Matière | mm, mg | Analyses thermiques : analyse thermogravimétrique, analyse thermique différentielle, calorimétrie différentielle à balayage, micro-calorimétrie, etc. |
| Petite | cm, g | Cône calorimètre, Fire propagation apparatus, etc. |
| Produit | Dizaines de cm, m, kg | IMO-LIFT, Medium Burning Item, Single Burning Item, room corner test, etc. |
| Réelle | m, kg, t | Pièces, bâtiments, structures (avion, train, tunnel...), etc. |

Tableau 1 : Echelles expérimentales de travail, dispositifs mobilisés pour étudier la décomposition thermique.

Chaque échelle de travail permet l'étude de certains phénomènes. De manière classique, plus l'échelle est petite et plus les paramètres étudiés sont maîtrisés, imposés. Toutefois, dans ce cas, les conditions de décomposition thermique sont de manière générale non représentatives de celles rencontrées dans la réalité des feux. Inversement, plus l'échelle de travail est importante et plus la complexité est grande, les phénomènes mis en jeu nombreux et en interaction et les processus inconnus. Cependant, dans ce cas, les conditions sont plus représentatives des conditions réelles. Le Tableau 2 ci-dessous rassemble une présentation synthétique des conditions rencontrées à chaque échelle et des investigations possibles (paramètres caractérisés).

| Echelle | Matière | Petite | Produit | Réelle |
|---|---|---|---|---------------|
| Conditions de décomposition thermique | <ul style="list-style-type: none"> - 0Dimension - Pas de diffusion thermique - Pas de transferts de masse - « Parfait » contrôle des conditions aux limites - Conditions de décomposition thermiques connues, imposées par l'utilisateur | <ul style="list-style-type: none"> - 1Dimension - Transfert thermique 1D - Transfert de masse 1D - Pas de propagation de flamme (CC et FPA) - Essai de contrôles conditions aux limites et des essais | <ul style="list-style-type: none"> - 2D ou 3D - Transfert de chaleur - Propriétés radiatives - Transfert de masse, phénomènes diffusifs - Conditions aux limites et initiales mal contrôlées - Nombreux processus en jeu et en interaction | |
| Paramètres étudiés (selon les appareils) | <ul style="list-style-type: none"> - Perte de masse - Vitesse de perte de masse - Enthalpies de réaction - Chaleur spécifiques - Chaleur de combustion - Pouvoir calorifique | <ul style="list-style-type: none"> - Délais d'inflammation, extinction - Flux critique d'inflammation - Perte de masse - Vitesse de perte de masse - Heat Release rate - Températures, gradients de températures - Emissions gazeuses - Effusivité - Inertie thermique | <ul style="list-style-type: none"> - Délais d'inflammation, extinction, flashover - Perte de masse - Vitesse de perte de masse - Heat Release rate - Températures, gradients de températures - Emissions gazeuses - Vitesse de propagation de flamme | |
| Applications possibles - Utilisation | <ul style="list-style-type: none"> - Construction du mécanisme réactionnel - Caractérisation de propriétés intrinsèques du matériau | <ul style="list-style-type: none"> - Validation du modèle de pyrolyse avec notions simplifiés de transferts de masse et de chaleur - Détermination des propriétés d'inflammabilité et de combustibilité des matériaux | <ul style="list-style-type: none"> - Validation du modèle de pyrolyse à échelle croissante | |

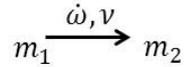
Tableau 2 : Conditions d'études et paramètres étudiées selon les échelles d'investigation expérimentale

4. Simulation numérique (modélisation) de la décomposition thermique

4.1. Développement du modèle de pyrolyse

Dans la suite de ce module, nous ne travaillerons que l'approche par modèle imposé. Dans ce cadre, la modélisation de la pyrolyse requiert :

- Un mécanisme réactionnel de décomposition thermique :



- Une loi cinétique (qui s'applique à chaque réaction du mécanisme). La vitesse de réaction de la phase solide est ainsi décrite par le produit de deux fonctions séparées : $k(T)$, la constante de vitesse et $f(\alpha)$, la fonction de conversion différentielle. La constante de vitesse est généralement définie par une loi d'Arrhenius du 1^{er} ordre, tandis que la fonction de conversion est le modèle réactionnel, de sorte que :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$$

avec T la température, α l'avancement, E l'énergie d'activation, A le facteur pré-exponentiel, R la constante des gaz parfaits.

Cette loi fait apparaître deux termes :

- a. Le terme de gauche, $k(T)$, est la constante de vitesse, définie par une loi d'Arrhenius.
- b. Et le terme de droite, $f(\alpha)$, la fonction de conversion différentielle.

Les paragraphes suivants vont présenter chacune de ces parties.

a. Le mécanisme réactionnel

La dégradation d'un échantillon solide fait généralement intervenir de nombreux mécanismes et constituants chimiques. Il est souvent difficile d'identifier l'ensemble des produits formés et des réactions chimiques décrivant la décomposition thermique d'un matériau. Trois approches simplifiées sont alors proposées pour décrire les phénomènes se déroulant lors de la pyrolyse des matériaux complexes :

- a. La première considère le matériau homogène et composé d'un seul élément. Cette approche dite paramétrique intégrée (LPA - Lumped Parameter Approach) procède à un classement en produits non condensables (goudrons), condensables (gaz) et solides (charbon). Par exemple, le bois est considéré comme un matériau, dont la décomposition thermique conduit à des gaz et différentes phases condensées selon l'avancement de la décomposition.
- b. La seconde consiste à étudier le comportement global du produit en prenant en compte la contribution de chacun des composés du matériau, séparément identifiés. Par exemple, la décomposition du bois est considérée comme la somme de celle de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine.
- c. Pour la troisième approche, la décomposition du solide est décrite en termes de groupements fonctionnels. Elle s'applique à des polymères pour lesquels les phases de décomposition sont bien connues.

L'approche la plus couramment utilisée est celle dite LPA. Elle consiste à ne pas distinguer tous les produits de la décomposition mais à les regrouper en « pseudo-espèces ». En se basant sur cette approche et à titre d'exemple, le mécanisme réactionnel de décomposition d'une mousse de polyuréthane peut être décrit de la manière suivante (Figure 6) [18].

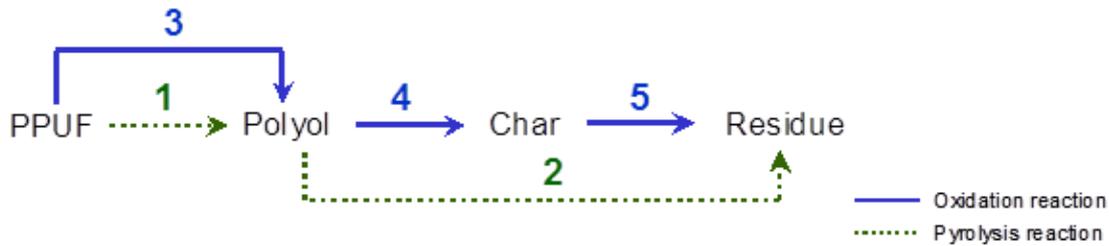


Figure 6 : Mécanisme de décomposition thermique d'une mousse de polyuréthane [18]

Le mécanisme réactionnel est développé à partir d'essais réalisés à l'échelle de la matière, principalement par analyse thermogravimétrique. Des échantillons de très petite taille (quelques mm et quelques mg) du matériau étudié sont alors dégradés, sous différentes atmosphères (principalement sous air et sous inerte), pour différentes vitesses de chauffe, classiquement comprises entre 2 et 20°C.min⁻¹. Dans cet appareil, les conditions de températures, la vitesse de chauffe, l'atmosphère et les phénomènes de transferts (de chaleur et diffusifs) sont normalement parfaitement contrôlés et maîtrisés. Les hypothèses liées aux essais dans ce dispositif (comme en DSC – analyse calorimétrique différentielle) sont :

- Les échantillons sont thermiquement fins
- La température et la concentration autour de la particule du matériau sont homogènes
- La décomposition est surfacique
- Il n'y a pas de transfert de masse, pas de phénomènes diffusifs
- La particule n'affecte pas l'écoulement (gaz vecteur)
- Il n'y a pas de transfert de chaleur : équilibre thermique entre la particule et le four
- Equilibre thermodynamique entre les phases gazeuses et solides
- Pas de gradient de pression.

Un schéma de principe de cette analyse est présenté en Figure 7.

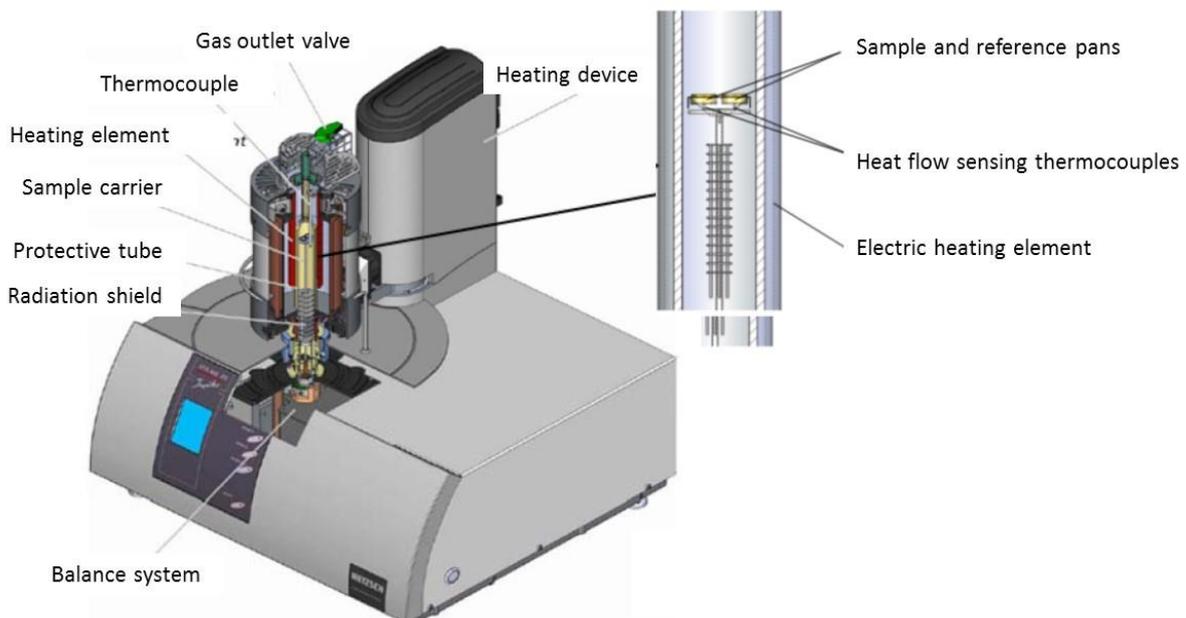


Figure 7 : Présentation du dispositif de l'analyse thermogravimétrique.

Au cours de ces essais, la perte de masse de l'échantillon est enregistrée au cours du temps et donc de la température, permettant dans un second temps, le tracé de la vitesse de perte de masse.

Dans diverses études, l'analyse thermogravimétrie (ATG) est couplée à des analyseurs de gaz, tels que des spectromètres infra-rouge à transformée de Fourier ou des chromatographes gazeux couplés à des spectromètres de masse [18-21].

b. La loi cinétique

Le mécanisme réactionnel étant établi, il convient de définir la vitesse de chaque réaction et ainsi l'avancement de la réaction de décomposition thermique.

La vitesse de chaque réaction est décrite par une loi de type Arrhenius de la forme [22] de sorte que la vitesse de la réaction est $\dot{\omega} = k(T) \cdot f(\alpha)$:

$$\dot{\omega} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} m^n$$

avec A le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T la température, m la masse et n l'ordre de la réaction.

L'approche modélistique s'exprime en un degré d'avancement, égal à 0 en début de l'essai et à 1 lorsque toute la masse du matériau est consommée (décomposée). Le degré de conversion (d'avancement) est défini par :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_i(t)}{m_0 - m_\infty}$$

où m_0 renvoie à la masse initiale du polymère, $m_i(t)$ la masse d'une espèce solide i à l'instant t et m_∞ est la masse obtenue en fin de dégradation thermique.

- 12 -

Lors d'un incendie et selon la vitesse de dévolatilisation du combustible, la décomposition thermique peut prendre place en absence ou en présence d'oxygène. La fonction de conversion $f(\alpha)$ doit alors prendre en compte un terme d'oxygène Y_{O_2} de sorte que :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n Y_{O_2}^\delta = Y_j^n Y_{O_2}^\delta$$

où Y_j est la fraction massique du réactif j de la réaction i , $Y_{O_2}^\delta$ est la fraction massique d'oxygène, δ est l'ordre de la réaction pour la fraction massique d'oxygène, n_i est l'ordre de la réaction et α le degré de conversion.

La vitesse de chaque réaction i , exprimée par $\dot{\omega}_i$ peut alors s'écrire : $\dot{\omega}_i = k_i Y_j^{n_i} Y_{O_2}^\delta$, avec la constante de vitesse $k(T)$ définie pour chaque réaction i par : $k_i = A_i e^{\frac{-E_i}{RT(t)}}$

avec, A_i le facteur pré-exponentiel, E_i l'énergie d'activation, n_i les ordres de la réaction, Y_j la fraction massique de réactif j de la réaction i , T la température, R la constante universelle des gaz parfaits, $Y_{O_2}^\delta$ la fraction massique d'oxygène et δ un indice pris égal à 1 pour les réactions oxydatives et à 0 pour les réactions de pyrolyse.

La vitesse de perte de masse de chaque espèce solide j peut alors être exprimée comme la différence entre la vitesse de production de l'espèce j et sa vitesse de consommation. En considérant qu'il y a M espèces et N réactions durant la décomposition thermique du solide, il est possible d'écrire :

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

où Y_r est la fraction massique résiduelle, H_j représente l'ensemble des réactions impliquant la production de l'espèce j et G_j , celles la consommant.

La masse totale de solide restante pour un élément de volume suffisamment faible à un temps donné t est donnée par la somme des masses des différents produits condensés solides et liquides correspondant à toutes les réactions, selon la formule :

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

Chacune des réactions du mécanisme réactionnel a ainsi une vitesse de réaction ω_i définie par une loi d'Arrhenius et qui ne peut pas être mesurée expérimentalement.

$$\omega_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \left(\frac{m_i}{m_o} \right)^{n_i} Y_{O_2}^\delta$$

Revenant à l'enjeu de la description de la perte de masse, on déduit des expressions précédentes que la vitesse de perte de masse totale du matériau étudié est la somme des vitesses de perte de masse engendrée par chaque réaction i du mécanisme réactionnel :

$$MLR_i = \frac{dm_i}{dt} = \nu_i \cdot \omega_i$$

L'évolution de la masse totale s'écrit alors :

$$\frac{dm_t}{dt} = \sum_{i=1}^l \frac{dm_i}{dt}$$

avec m_t la masse totale, m_i la masse des composés intermédiaires et i le nombre d'espèces intermédiaires.

soit

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{b=1}^i (\nu_b - 1) \omega_b$$

avec ν_b le coefficient stœchiométrique de la réaction i

c. La fonction de conversion

La fonction de conversion traduit l'avancement de la réaction de décomposition thermique. Différentes formes sont alors possibles pour cette fonction, comme présenté au sein du Tableau 3. Classiquement, la réaction de pyrolyse est du premier ordre, ainsi une fonction sous la forme $(1 - \alpha)$ est considérée.

| Model | | f(α) |
|------------------|-----------------------|----------------------------|
| Reactional Order | ordre 0 | 1 |
| | 1 ^{er} ordre | 1 - α |
| | 2 nd ordre | (1 - α) ² |
| | ordre 3 | (1 - α) ³ |
| | ordre n | (1 - α) ⁿ |
| Exponential law | | α |
| Power function | P = 3/2 | $\frac{3}{2}\alpha^{-1/2}$ |
| | P = 2 | $2\alpha^{-1/2}$ |
| | P = 3 | $3\alpha^{-2/3}$ |
| | P = 4 | $4\alpha^{-3/4}$ |
| | P = n | $n\alpha^{(1-1/n)}$ |

Tableau 3 : Différentes fonctions de conversion pouvant être utilisées

d. Détermination des paramètres cinétiques

Chaque réaction du mécanisme de décomposition thermique du matériau étudié a une vitesse $\dot{\omega}_i$ qui s'exprime selon la loi d'Arrhenius suivante :

$$\dot{\omega}_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) m_i^{n_i} y_{O_2}^{\delta}$$

Tandis que la variation de la masse du matériau au cours de la décomposition thermique est décrit par :

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{b=1}^i (v_b - 1)\omega_b$$

dans laquelle les paramètres A (facteur pré-exponentiel), E (énergie d'activation), n (ordre de la réaction) sont inconnus, pour chacune des i réaction. De plus, le coefficient stœchiométrique u de chaque réaction i est également inconnu. Ces 4 paramètres par réaction, donc (4 x i) paramètres ne peuvent être déterminés expérimentalement. Ils le sont à partir d'une méthode d'optimisation inverse, telle que les algorithmes génétique (AG) [24]. D'autres alternatives de solveurs itératifs peuvent être utilisées, par exemple les techniques GASA (*Genetic Algorithms Simulated Annealing*), SHC (*Stochastic Hill Climber*) ou SCE (*Shuffled Complex Evolution*) [25] ou encore particle swarm [26]. Une comparaison des différentes techniques d'optimisation est réalisée dans [27-28], dont les processus sont souvent assez proches : il s'agit de manière générale de choisir au hasard des valeurs de paramètres dans une gamme donnée, puis de les faire évoluer, par différentes approches d'optimisation, afin d'identifier les jeux de paramètres qui représentent le mieux la solution expérimentale. Le schéma de la Figure 8 permet de comprendre les algorithmes d'optimisation pour des résolutions complexes [29]. Il est toutefois à noter que d'autres types de méthodes pour lesquelles ce schéma n'est pas valable existent également, elles ne seront pas présentées ici.

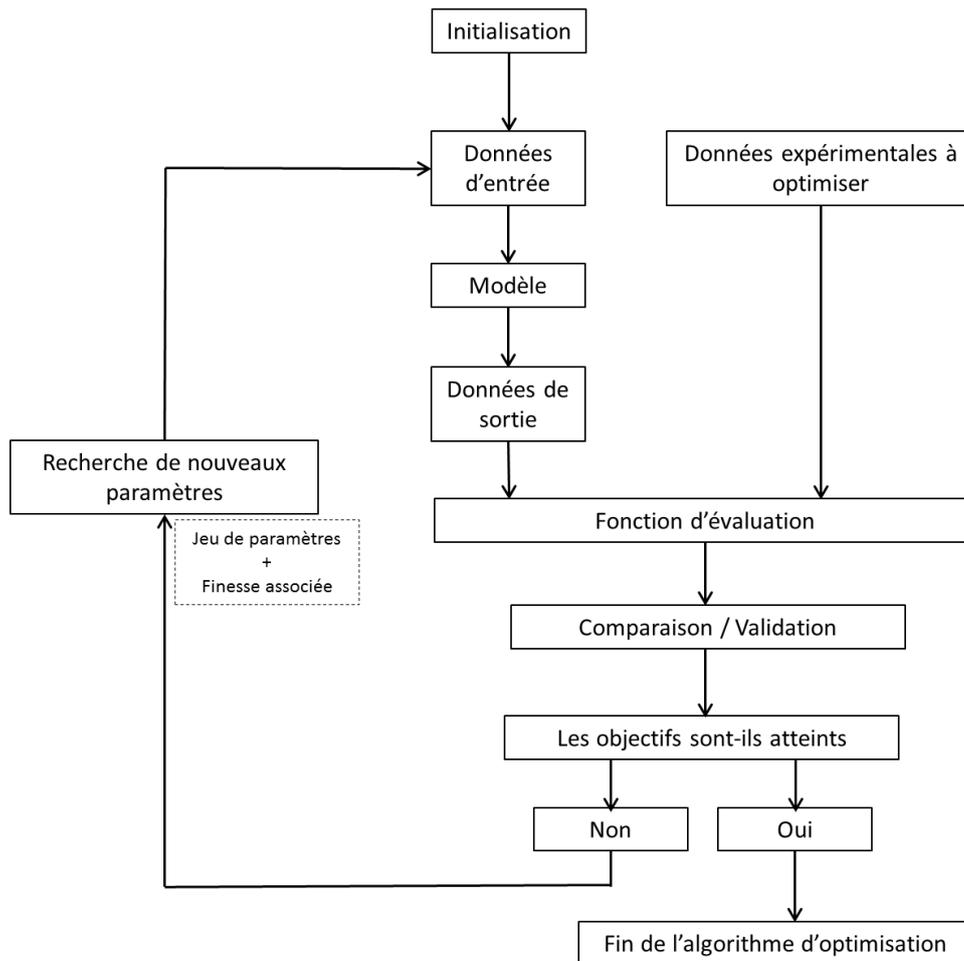


Figure 8: Schéma de fonctionnement général des algorithmes d'optimisation [29]

Ce processus d'optimisation inverse se fait sur la perte de masse, sur la vitesse de perte de masse, ou sur les deux. Elle utilise pour cela une fonction d'évaluation ϕ qui permet de déterminer la convergence entre les solutions du modèle numérique et les données expérimentales. Plusieurs fonctions d'évaluation peuvent être proposées, par exemple [12] :

$$\phi = \sum_{\beta=1}^c \left[\left(\int \left| \frac{dm}{dt}^{Calc} - \frac{dm}{dt}^{Exp} \right| dT \right)^{-1} + \psi \left(\int |m^{Calc} - m^{Exp}| dT \right)^{-1} \right]_{\beta}$$

ou [30] :

$$\phi = \sum_{\beta=1}^c \sum_{j=1}^k \left(\frac{dm_j^{Calc}}{dt} - \frac{dm_j^{Exp}}{dt} \right)^{-2}_{\beta}$$

tandis que Bustamante Valencia propose lui [31] :

$$\phi = \sum_{\beta=1}^c \left[\cos[\angle(\vec{x}, \vec{y})] \cdot \left[\frac{\|\vec{x} - \vec{y}\|}{\|\vec{x}\|} \right]^{-1} \right]_{\beta}$$

avec : $x = \frac{dm^{exp}}{dT}$ et $y = \frac{dm^{num}}{dT}$

Cette dernière fonction d'évaluation [31], calcule deux termes : la partie « cosinus » compare les décalages des deux courbes et l'autre partie compare les valeurs. Elle prend ainsi en considération la

différence entre les valeurs des données expérimentales et numériques et le déphasage entre les courbes expérimentales et numériques.

Les différentes études conduites dans le domaine du développement des modèles de pyrolyse montrent l'influence de la méthode d'optimisation et de la fonction d'évaluation choisie [29, 31] sur les solutions obtenues. Des problèmes de convergence des méthodes peuvent également prendre place et l'ensemble du domaine des solutions possibles non exploré. Une analyse comparative est en partie conduite dans les travaux de Batiot [29].

e. Exemple d'application

Les parties précédentes ont permis de présenter les différentes étapes permettant le développement d'un modèle de pyrolyse. Nous allons ici présenter un exemple d'application, issu des travaux de Bustamante Valencia [31]. Cette étude a été conduite sur de la mousse de polyuréthane (PU). Les résultats obtenus en analyse thermogravimétrique sont présentés en Figure 9 pour la perte de masse et en Figure 10 pour la vitesse de perte de masse, pour différentes vitesses de chauffe et atmosphères.

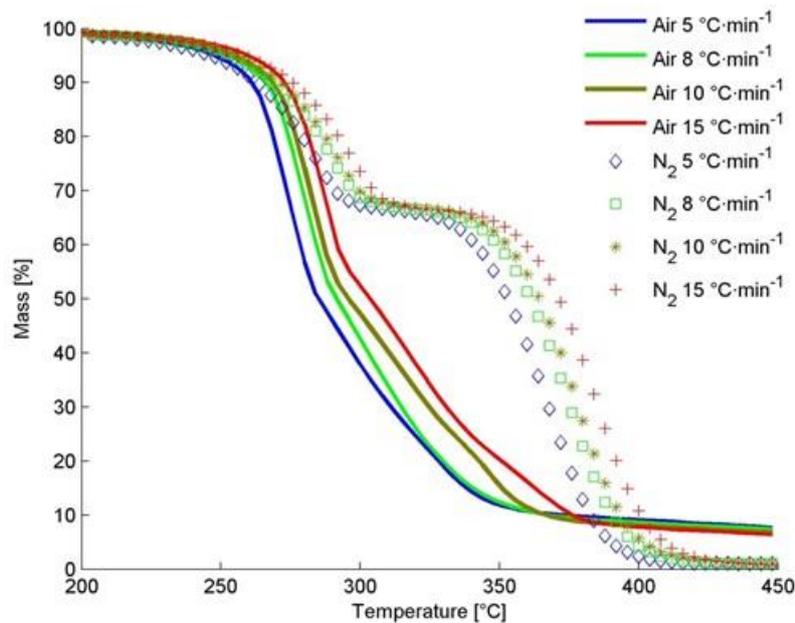


Figure 9 : Cinétique de perte de masse en fonction de la température lors de la décomposition thermique de la mousse PU en ATG [18]

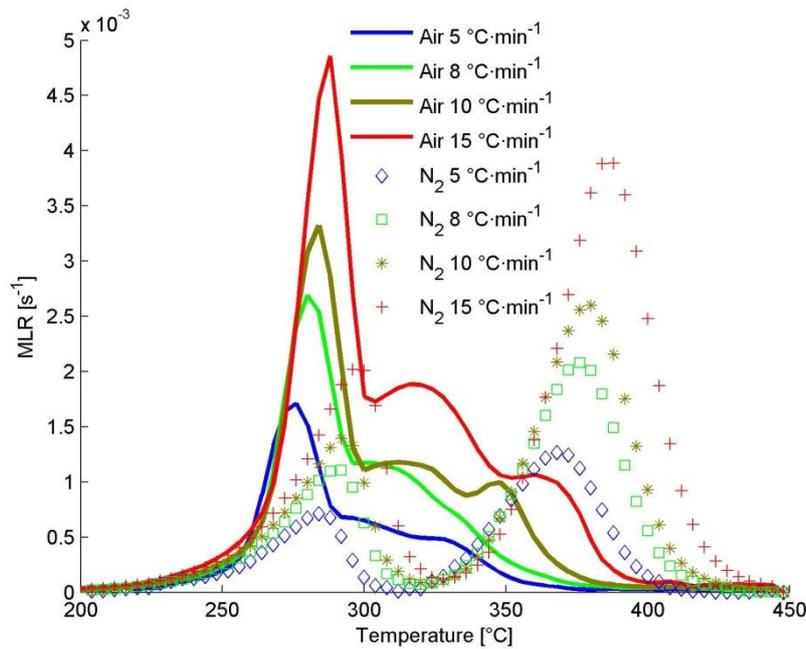


Figure 10 : Evolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température lors de la décomposition thermique de la mousse PU en ATG [18]

L'analyse des courbes des Figures 9 et 10 montre la présence de 5 réactions de décomposition thermique. De manière corrélée avec une analyse des gaz, les réactions alors identifiées sont rassemblées dans le Tableau 4 [18].

| No | Type of reaction | Temp. [°C] | Reactives | Products solid or liquid | Products gas |
|----|------------------|------------|-------------------------|--------------------------|---|
| 1 | Pyrolysis | 200 – 340 | PPUF | ν_1 · Polyol | τ_1 · [Isocyanate] |
| 2 | Pyrolysis | 340 – 450 | Polyol | ν_2 · Residue | τ_2 · [Polyol + H ₂ CO + H ₂ O + CH ₄] |
| 3 | Oxidation | 200 – 275 | PPUF + O ₂ | ν_3 · Polyol | τ_3 · [Polyol + CO ₂ + H ₂ O] |
| 4 | Oxidation | 220 – 300 | Polyol + O ₂ | ν_4 · Char | τ_4 · [Polyol + H ₂ CO + CH ₄ + CO + CO ₂ + H ₂ O] |
| 5 | Oxidation | 300 – 450 | Char + O ₂ | ν_5 · Residue | τ_5 · [Polyol + H ₂ CO + CH ₄ + CO + CO ₂ + H ₂ O] |

Tableau 4 : Réactions de décomposition thermique de la mousse de PU [18]

Ces résultats conduisent à la proposition du mécanisme réactionnel présenté en Figure 11 [18].

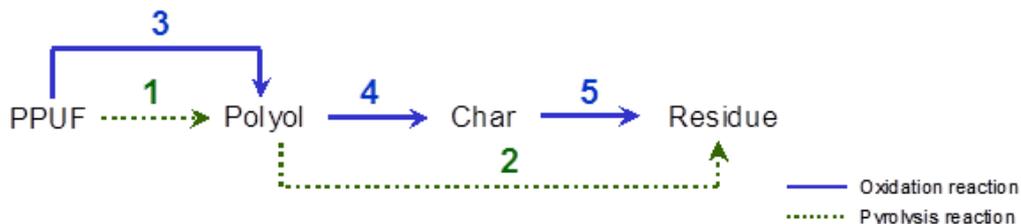


Figure 11: Mécanisme de décomposition thermique de la mousse de polyuréthane [18]

A partir de ce mécanisme réactionnel et tenant compte des lois cinétiques précédemment présentées, la vitesse de perte de masse de la mousse de PU s'exprime par :

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^4 MLR_i = \frac{dm_{PPUF}}{dt} + \frac{dm_{Polyol}}{dt} + \frac{dm_{Char}}{dt} + \frac{dm_{residue}}{dt}$$

Soit :

$$\frac{dm}{dt} = (v_1 - 1)\omega_1 + (v_2 - 1)\omega_2 + (v_3 - 1)\omega_3 + (v_4 - 1)\omega_4 + (v_5 - 1)\omega_5$$

en rappelant que la vitesse de chaque réaction est :

$$\dot{\omega}_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) m_i^{n_i} y_{O_2}^{\delta}$$

Les paramètres inconnus de la loi d'Arrhenius de chaque réaction ont alors été déterminés par optimisation inverse via la méthode des algorithmes génétiques. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 5 [18].

| Reaction | Parameter | Value | Range | | Units |
|--------------------|-----------|-----------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| | | | High | Low | |
| PPUF pyrolysis | E_1 | 169.9 | 190 | 150 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| | A_1 | 6.09×10^{13} | 1×10^{22} | 1×10^7 | s^{-1} |
| | n_1 | 0.91 | 1 | 0.1 | – |
| | ν_1 | 0.69 | 0.9 | 0.1 | $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| | τ_1 | – | 9×10^9 | 1.5×10^9 | – |
| Polyol pyrolysis | E_2 | 243.9 | 260 | 100 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| | A_2 | 4.42×10^{17} | 1×10^{19} | 1×10^7 | s^{-1} |
| | n_2 | 1.26 | 1.5 | 0.1 | – |
| | ν_2 | 0.10 | 0.81 | 0.1 | $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| | τ_2 | 4.9×10^9 | 9×10^9 | 1.5×10^9 | – |
| PPUF oxidization | E_3 | 214.1 | 240 | 161 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| | A_3 | 3.07×10^{18} | 1×10^{20} | 1×10^7 | s^{-1} |
| | n_3 | 0.48 | 3 | 0.2 | – |
| | ν_3 | 0.44 | 0.7 | 0.1 | $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| | τ_3 | 8.9×10^4 | 1.5×10^5 | 3×10^4 | – |
| Polyol oxidization | E_4 | 213.6 | 240 | 161 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| | A_4 | 1.26×10^{18} | 1×10^{22} | 1×10^7 | s^{-1} |
| | n_4 | 0.95 | 3 | 0.3 | – |
| | ν_4 | 0.56 | 0.7 | 0.1 | $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| | τ_4 | 8×10^5 | 2.2×10^6 | 2×10^4 | – |
| Char oxidization | E_5 | 160.8 | 240 | 160 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| | A_5 | 4.30×10^{12} | 3×10^{15} | 1×10^{11} | s^{-1} |
| | n_5 | 1.64 | 3 | 0.5 | – |
| | ν_5 | 0.25 | 0.8 | 0.1 | $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| | τ_5 | 3.4×10^6 | 9×10^6 | 1.7×10^5 | – |

Tableau 5 : Constantes cinétiques des réactions de décomposition thermique de la mousse PU [18]

La comparaison des résultats expérimentaux et numériques obtenus est présentée en Figure 12 [18].

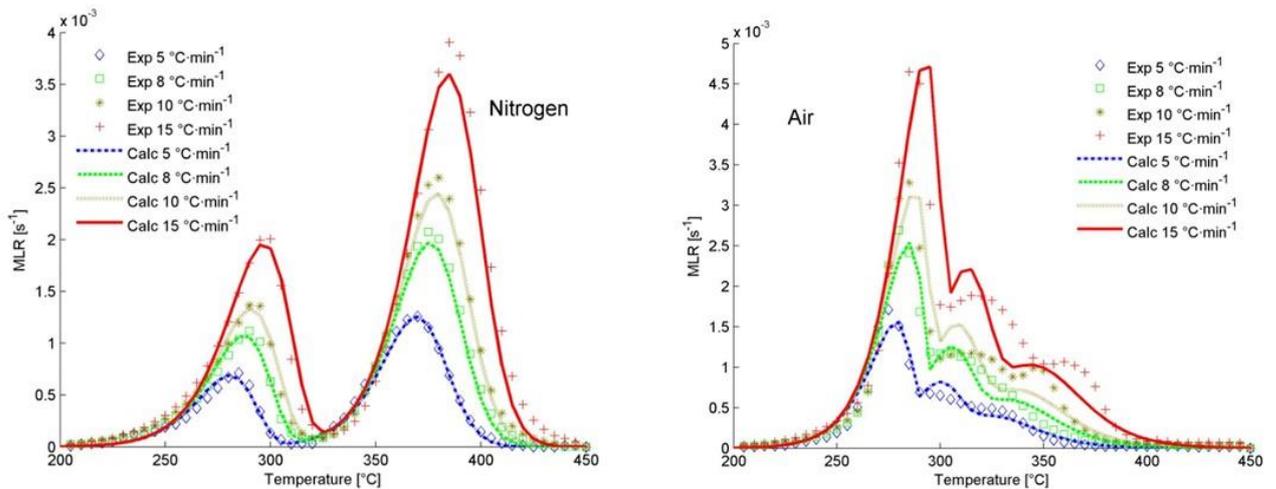


Figure 12 : Comparaison des vitesses de perte de masse de décomposition de la mousse PU sous azote et sous air [18]

Les résultats numériques et expérimentaux montrent un bon accord, ce qui permet de valider le modèle de pyrolyse développé à l'échelle de la matière. Deux enjeux apparaissent alors :

- (i) Déterminer les propriétés thermochimiques et radiatives du matériau initial et des matériaux formés au cours de la décomposition.
- (ii) Valider le modèle de pyrolyse à échelle supérieure, dans des conditions de décomposition plus représentatives d'un incendie (ce qui n'est pas le cas à l'échelle de la matière) et tenant compte des processus de transfert de chaleur et de masse.

4.2. Détermination des propriétés thermophysiques et radiatives

- 19 -

Afin de simuler numériquement la décomposition thermique, il est nécessaire dans un second temps, de déterminer les propriétés thermophysiques du matériau et notamment :

- f. la conductivité thermique k
- b. la masse volumique ρ
- c. la chaleur spécifique C_p
- d. les enthalpies des réactions de décomposition ΔH
- e. les propriétés radiatives (émissivité, absorptivité)
- f. la chaleur de combustion

Il est à noter que ces propriétés doivent être déterminées pour le matériau initial mais également pour chaque « matériau intermédiaire » formé au cours de la décomposition thermique du matériau initial, donc après chaque réaction.

Il peut également être nécessaire d'avoir des renseignements sur :

- g. la composition élémentaire
- h. les liaisons atomiques
- i. le pouvoir calorifique
- j. etc.

Actuellement, ces propriétés sont déterminées par deux voies complémentaires :

- (i) expérimentalement lorsque c'est si possible ;
- (ii) ou numériquement, par l'utilisation de méthodes d'optimisation inverse, par exemple comme cela est fait dans le code Gpyro [14].

a. Investigations expérimentales

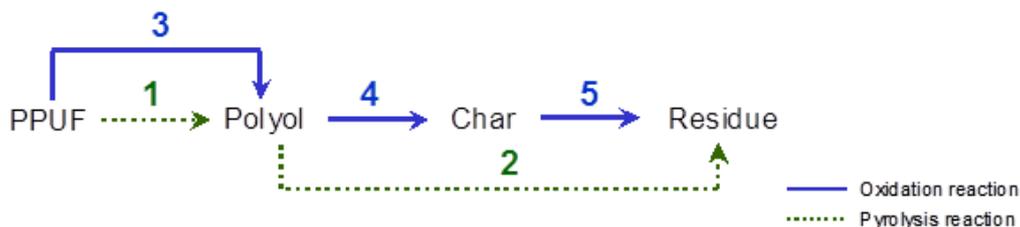
Les méthodes expérimentales qui peuvent être mises en œuvre pour la détermination des propriétés sont :

- Conductivité thermique k : en particulier méthode des plaques chaudes gardées ou méthodes par laser flash
- Chaleur spécifique C_p : calorimétrie différentielle à balayage
- Enthalpies des réactions de décomposition ΔH
- Propriétés radiatives : en particulier caméras thermiques et infrarouge
- La composition élémentaire : analyseurs dédiés
- Liaisons atomiques : en particulier résonance magnétique nucléaire
- Pouvoir calorifique : bombe calorimétrique

Le lecteur est invité à se tourner vers des ouvrages spécifiques pour plus de détail. D'autres paramètres ne sont pas déterminables expérimentalement et doivent l'être par des méthodes inverses d'optimisation.

b. Les limites actuelles

Nous remarquons que la détermination des paramètres physiques et thermiques pose problème. En effet, tous ne sont pas déterminables expérimentalement. De plus, la simulation numérique de la décomposition thermique demande à ce que ces paramètres soient connus sur toute la gamme de température de cette décomposition et pour toutes les phases condensées mises en jeu. Si l'on prend l'exemple de la mousse de PU dont le schéma réactionnel est :



Cela conduit à devoir déterminer :

- Les conductivités thermiques, masses volumiques, chaleurs spécifiques, propriétés radiatives pour toutes les phases condensées, c'est-à-dire dans ce cas : PPUF, Polyol, Char et Residue.
- Les enthalpies de chacune des 5 réactions de décomposition.

Et c'est là un problème majeur. En effet, de manière générale, pour tous ces paramètres :

- Il est très difficile d'isoler et d'extraire les espèces condensées intermédiaires formées au cours de la décomposition thermique pour réaliser ces mesures (elles se superposent, se chevauchent dans des gammes de température similaires, etc.). Une solution, si elle est possible, serait alors de dégrader le matériau jusqu'à la température correspondant à sa formation et d'arrêter l'essai. Toutefois, au cours du refroidissement du matériau pour pouvoir mener les analyses nécessaires, la structure du matériau va évoluer et ainsi les mesures des propriétés (k , ρ , C_p , radiatives) vont se faire sur une matrice non représentative de la réalité.
- Les dispositifs expérimentaux mobilisables (plaques chaudes gardées, calorimètre différentiel à balayage...) ne peuvent être mis en œuvre que sur des gammes modérées de température, avant le seuil de début de la décomposition thermique. En effet, les gaz émis au cours de la décomposition thermique affectent fortement les dispositifs et peuvent conduire à leur

détérioration. Ainsi, k , ρ , C_p des solides intermédiaires tout comme l'enthalpie ΔH des réactions ne peuvent être déterminées.

- Enfin, pour certaines mesures, par exemple la conductivité thermique, la porosité du matériau perturbe fortement la qualité de la mesure.

Plus spécifiquement, dans le cadre des mesures de C_p et des enthalpies de réaction ΔH , une solution mise en place par certains auteurs est l'utilisation d'un dispositif d'analyse thermogravimétrique équipée d'une tête de mesure de type calorimètre différentiel à balayage. Il est alors très important de noter que la sensibilité du four de mesure n'est alors pas suffisante pour assurer une mesure correcte de ces deux paramètres et que la valeur du C_p doit être corrigée par la perte de masse. Toutefois, des travaux sont en cours afin d'améliorer ce type d'investigation.

Dans d'autres études (cf travaux de Stoliarov & al. par exemple), un microcalorimètre est mis en œuvre et permet l'identification des enthalpies de réaction et chaleur de combustion. Toutefois, cela ne s'applique que dans le cas de mécanismes de décomposition thermique simples, à 1 seule étape.

Face à ces problèmes expérimentaux, une solution intermédiaire consiste en l'utilisation des mêmes méthodes d'optimisation inverse que celles mises en œuvre pour la détermination des paramètres cinétiques. Toutefois, cela ne peut être jugé satisfaisant, notamment du fait que :

- C'est comme ajouter des « degrés de liberté » supplémentaires au modèle pour reproduire les données expérimentales.
- Les résultats obtenus ne sont que du fittage mathématique et peuvent n'avoir aucun sens physique.
- Un processus de compensation peut être induit, le nombre d'inconnus étant très important.

c. Approches actuelles

- 21 -

Face aux difficultés expérimentales, du fait des biais engendrés par les méthodes d'optimisation inverse sur autant de paramètres (paramètres cinétiques et thermophysiques), la communauté internationale travaillant sur ce sujet utilise de manière classique une notion de « loi de mélange » permettant de moyenniser les valeurs des propriétés, entre celles du matériau vierge et celles du matériau final, celles-ci étant facilement déterminables expérimentalement. Deux approches sont alors possibles :

- (i) Des propriétés équivalentes sont prises pour toutes les phases condensées et les réactions. Ceci consiste en la définition d'un « matériau équivalent » et d'une « réaction équivalente ».
- (ii) Une régression linéaire est réalisée pour chaque propriété, entre la valeur du matériau initial et celle du matériau final.

Précisons juste que cela ne reste que peu satisfaisant et présente de nombreuses limites.

4.3. Couplage phases condensée – gazeuse. Transfert de chaleur et diffusion d'oxygène. Validation multi-échelles du modèle de décomposition thermique

Le travail conduit nous a permis d'acquérir les données nécessaires à la simulation numérique de la décomposition thermique, avec la détermination du modèle de pyrolyse du matériau étudié ainsi que de ses propriétés thermophysiques.

Un enjeu consiste alors à valider ce modèle à échelle croissante, afin de se rapprocher de conditions plus réalistes, en termes de chauffage, mais aussi et surtout en prenant en compte les phénomènes diffusifs et de transfert de chaleur. Pour cela une démarche multi-échelle est mise en œuvre, ajoutant

au fur et à mesure de la complexité [32]. Les données alors nécessaires à l'initialisation des simulations numériques et à la validation des modèles sont acquises expérimentalement.

a. Obtention des données nécessaires – Investigations expérimentales

Les dispositifs qui peuvent être mis en œuvre, à échelle croissante, sont présentés au sein du Tableau 6. Le lecteur est également invité à se reporter aux Tableaux 1 et 2, précédemment présentés.

| Echelle de travail | Dispositifs utilisés | Paramètres mesurables (en lien avec la décomposition thermique) | Avantages - Limites |
|--------------------|--|--|---|
| Petite | <ul style="list-style-type: none"> • Cône calorimètre • Fire propagation apparatus | <ul style="list-style-type: none"> • Perte de masse • Vitesse de perte de masse • Epaisseur de régression de la surface • Heat Release Rate • Gradients de températures (zones gazeuses et solides) • Flux de chaleur reçus par le matériau • Emissions gazeuses • Structure de flamme • Délais d'inflammation et d'extinction • Propriétés radiatives | <ul style="list-style-type: none"> • Processus 1D • Couplage 1D entre flamme et solide • Flux de chaleur imposé par l'utilisateur • Atmosphère contrôlable • Pas de propagation de flamme • De nombreux paramètres inconnus : perméabilité, concentrations locales d'oxygène, gradients de températures, vitesse de chauffage, etc. |
| Produit | <ul style="list-style-type: none"> • IMO-LIFT • Panneau radiant • Medium Burning Item • Single Burning Item | <ul style="list-style-type: none"> • Perte de masse (pas IMO-LIFT) • Vitesse de Perte de masse (pas IMO-LIFT) • Heat Release Rate • Gradients de températures (zones gazeuses et solides) • Flux de chaleur reçus par le matériau • Emissions gazeuses • Structure de flamme • Délais d'inflammation et d'extinction • Propriétés radiatives | <ul style="list-style-type: none"> • Processus 2D et/ou 3D • Flux de chaleur (LIFT et panneau radiant) ou puissance du brûleur contrôlée (MBI, SBI) • Essais sous air • Propagation de flamme • De nombreux paramètres inconnus : perméabilité, concentrations locales d'oxygène, gradients de températures, vitesse de chauffage, etc. |
| Réelle | <ul style="list-style-type: none"> • Caisson • Pièces • Bâtiments réels • Structure réelle : wagon, avion, etc. • Dispositifs normatifs (ex. LEPIR) | <ul style="list-style-type: none"> • Pertes de masse (parfois) • Vitesses de perte de masse (parfois) • Heat release rate (parfois) • Champs de température • Flux de chaleur • Stratification des fumées • Propagation de flamme | <ul style="list-style-type: none"> • Processus 3D • Conditions réelles d'incendies • Conditions initiales et aux limites mal connues et maîtrisées • De nombreux paramètres inconnus : températures du |

| | | | |
|--|--|--|--|
| | | | solide, vitesse de chauffage, concentration locale d'oxygène, etc. |
|--|--|--|--|

Tableau 6 : Dispositifs expérimentaux multi-échelle utilisés pour l'initialisation et la validation des modèles

Des présentations sommaires des dispositifs sont rassemblées sur les Figures 13 à 18.

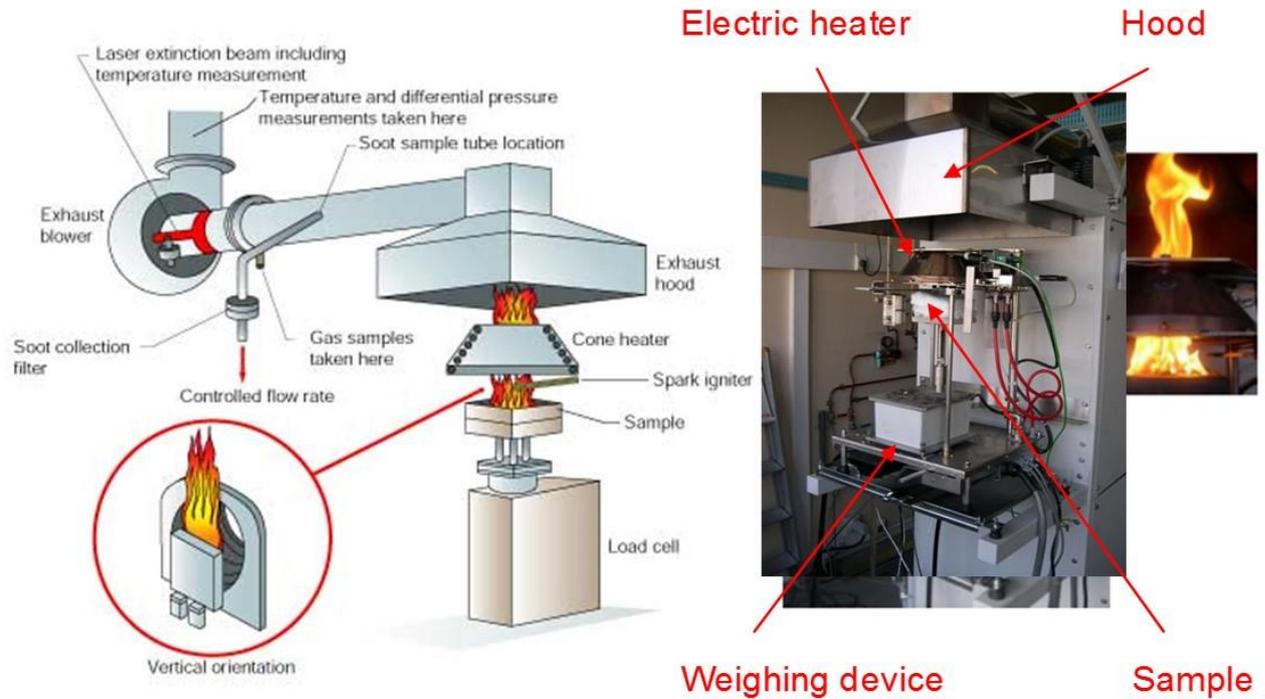


Figure 13 : Dispositif du cône calorimètre selon la norme ISO 5660 [33]

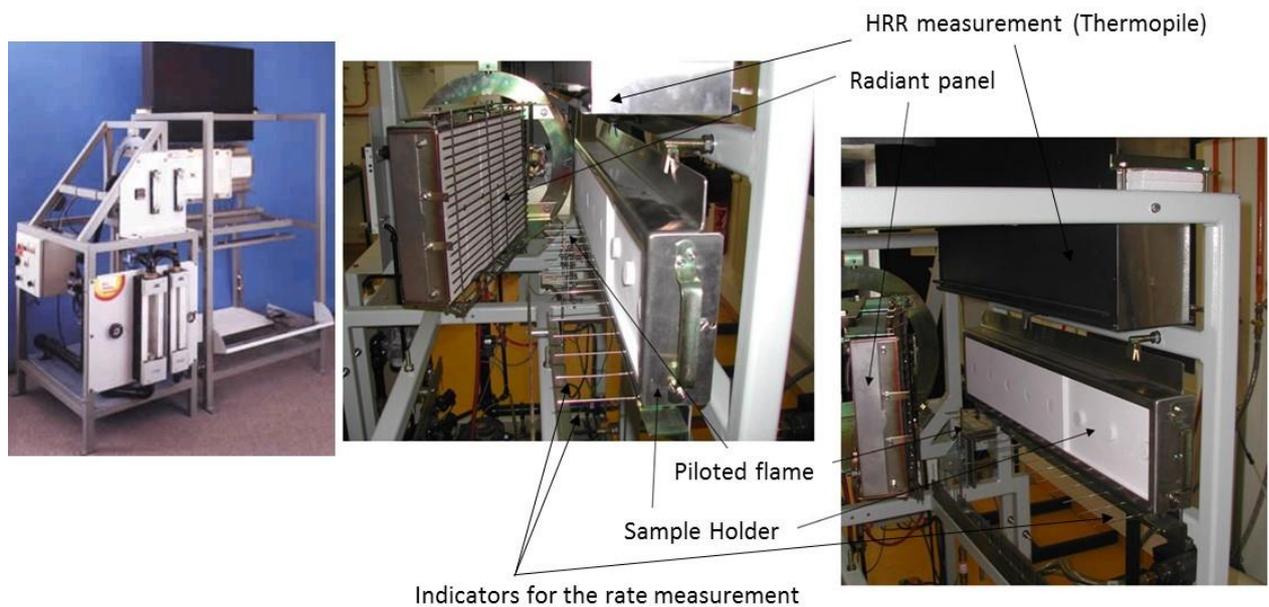


Figure 14 : Dispositif de propagation latérale de flamme IMO-LIFT selon la norme ISO 5658 [34]



Figure 15: Dispositif du medium burning item [7, 35]

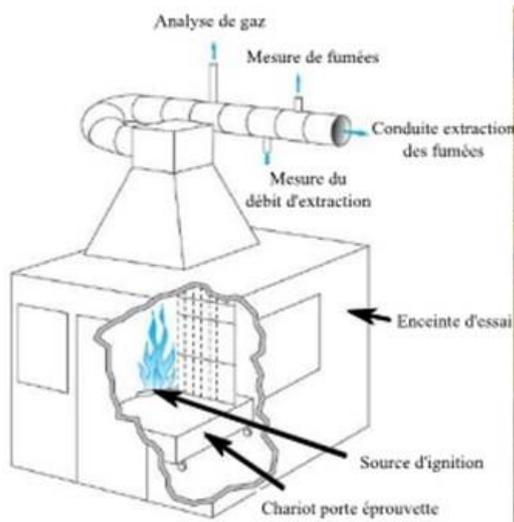


Figure 16 : Dispositif du single burning item [36]



Figure 17 : Essais réels dans un salon – tests Dalmarnock [37]

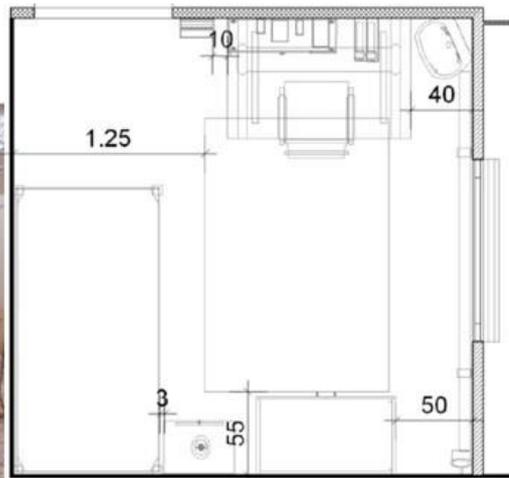
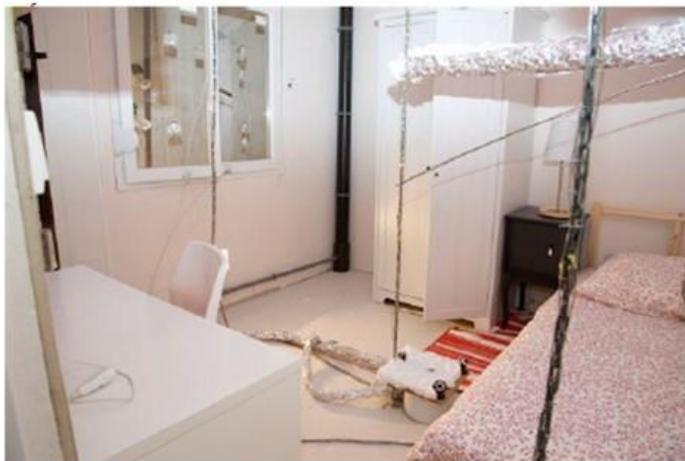


Figure 18 : Exemple d'essais à échelle réelle – tests dans une chambre [38]

b. Validation du modèle de pyrolyse et des transferts – simulation de la décomposition thermique

Les essais expérimentaux, conduits à échelle croissante, permettent de fournir au modélisateur des cas tests à simuler, pour la validation du modèle de pyrolyse, des transferts de chaleur et de masse. Pour cela, le modèle de pyrolyse et les propriétés thermo physiques sont implémentés dans un code de calcul, tels que, couramment, FDS ou Firefoam [1-2]. Les cas tests sont alors modélisés et les résultats numériques et expérimentaux comparés.

Par exemple, Camillo & al. [39], travaillant sur la simulation numérique de la décomposition thermique d'un siège de véhicule ferroviaire, compare les données du heat release rate expérimental et numérique, par simulations à l'aide du code FDS, modifié en y implémentant les modèles développés et les propriétés mesurées. Dans un premier temps, sont simulés les essais réalisés en cône calorimètre (Figure 19).

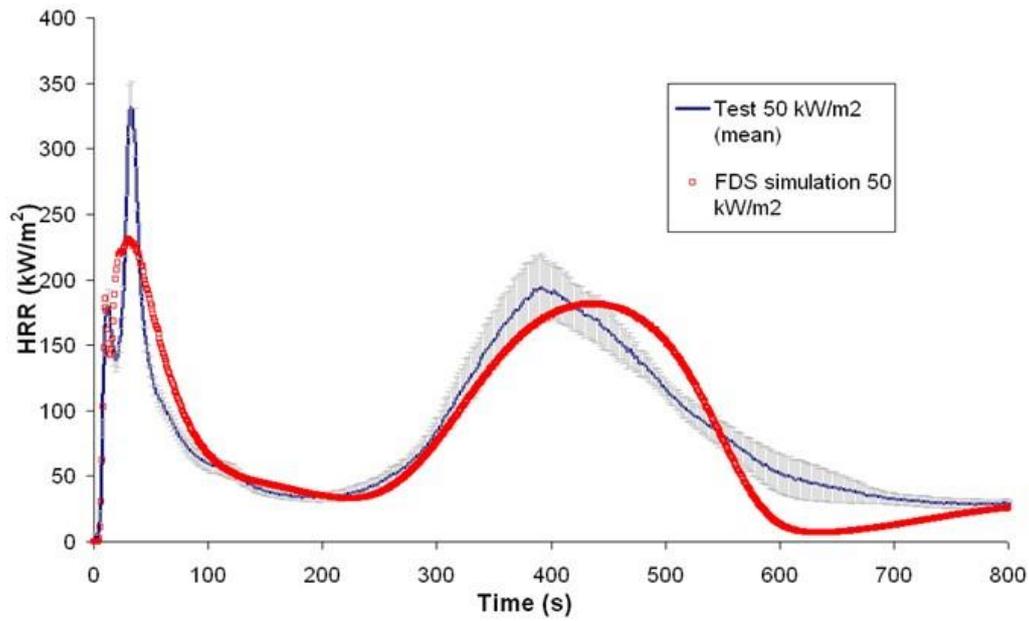


Figure 19 : Simulation numérique du HRR à l'aide du cône calorimètre [39]

Pour les résultats ayant un accord satisfaisant, des simulations à plus grande échelle sont réalisées. Pour cela, les essais en SBI sont simulés numériquement (Figure 20).

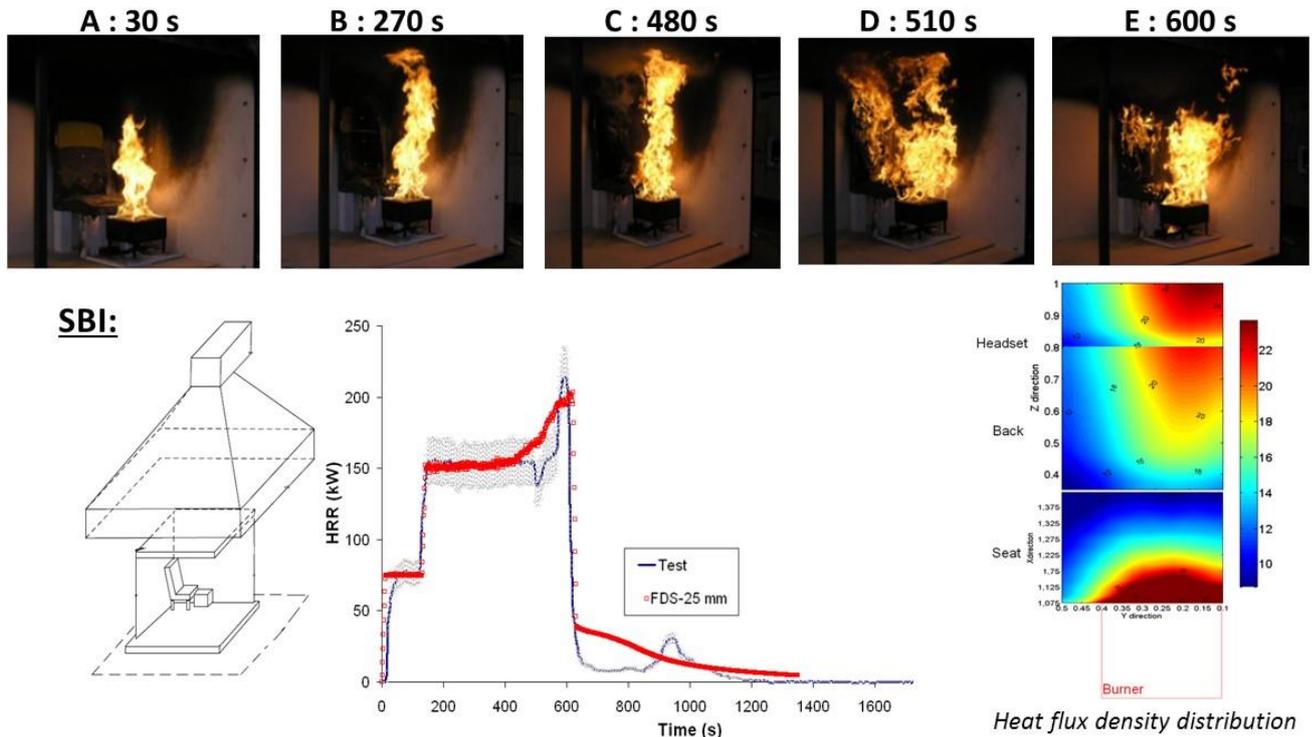


Figure 20 : Simulation numérique du HRR à l'aide du Single Burning Item [40]

Là aussi l'accord obtenu entre les résultats expérimentaux et numériques est satisfaisant, permettant de valider le modèle de décomposition thermique.

5. Stratégies d'ignifugation des polymères et conséquences sur les modèles de pyrolyse

Les approches de modélisation de la pyrolyse des matériaux telles que décrits précédemment ont à ce jour principalement été appliquée à des matériaux polymères vierges, par exemple le polyméthacrylate de méthyle. Hors, la législation incendie implique dans la plupart des cas l'utilisation de matériaux ignifugés et la modélisation de leur comportement complexe reste peu étudiée à ce jour. Dans cette partie du module, nous présenterons dans un premier temps les différentes stratégies d'ignifugation ainsi que les paramètres alors à prendre en compte dans les modèles de pyrolyse. Un exemple d'application dans le domaine de la câblerie sera utilisé pour illustrer cette problématique.

5.1. Les différentes stratégies d'ignifugation des polymères

a. *Principes caractéristiques du comportement au feu*

Le processus de combustion des matériaux polymères est un processus complexe, comportant de nombreuses étapes (Figure 21).

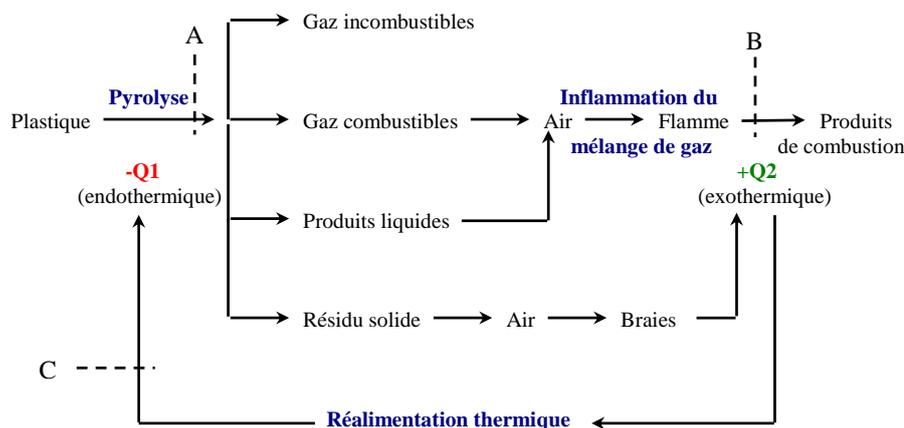


Figure 21: Différentes étapes de la combustion des polymères

Dans le cas général de l'incendie, on distingue principalement quatre étapes successives :

- b. L'échauffement : l'application d'une source extérieure de chaleur, comme par exemple un rayonnement ou une flamme, va avoir pour première conséquence l'échauffement ou l'augmentation de température du matériau polymère. Dans cette phase initiale, les thermoplastiques vont avoir tendance à se ramollir ou à fondre ce qui n'est pas le cas des polymères thermodurcissables, qui ont une structure moléculaire réticulée tri-dimensionnelle. L'évolution de température au sein du matériau, sera plus ou moins rapide selon l'intensité de la source de chaleur et également selon les propriétés du matériau, en particulier selon sa conductivité thermique et sa chaleur spécifique.
- c. La décomposition : les matériaux polymères se décomposent et libèrent des produits gazeux par volatilisation. Cette décomposition ne pourra se produire, comme décrit précédemment, que si l'énergie fournie au polymère est suffisante pour surmonter les énergies de liaison élevées qui existent entre les atomes dans le matériau et pour fournir l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction de décomposition. Il y aura alors formation de radicaux par coupure de liaisons. Le

processus de combustion des polymères est un processus radicalaire en chaîne qui se fait en général via la formation d'hydroperoxydes dont la décomposition mène à la formation d'espèces très réactives telles que H[•] et OH[•] qui sont à l'origine de la formation et de la propagation de flamme. La composition des produits de dégradation va dépendre de la nature chimique du polymère et de la composition en oxygène du milieu. Même si les produits de décomposition varient d'un polymère à l'autre, les plages de température ne varient que dans certaines limites.

- d. L'inflammation : cette étape va dépendre de nombreuses variables telles que la concentration en oxygène présente, la température ou encore les propriétés physiques et chimiques du polymère. Lorsque la vitesse de dégagement des produits volatils atteint une valeur suffisante pour que le mélange produit gazeux – air soit inflammable, il y a alors apparition (si conditions favorables) d'une flamme. La combustion sera maintenue tant qu'il y aura suffisamment d'énergie transférée à la surface et dans la masse du polymère pour entretenir sa décomposition thermique qui génère la production des gaz combustibles. Dans ces conditions, le mécanisme de la combustion devient auto-alimenté et la flamme va donc se propager.
- e. La propagation : la propagation de l'incendie se fait via des transferts de chaleur qui peuvent être conductifs, convectifs ou encore radiatifs. Ces trois modes de transferts coexistent et interagissent au cours de l'incendie. Selon les conditions ambiantes et selon le moment du développement du feu, l'un ou l'autre des modes peut être prédominant.

- 28 - Ignifuger un matériau consiste alors à le traiter de façon à ce que la boucle schématisée dans la Figure 20 soit perturbée. Plusieurs démarches peuvent être suivies par l'homme de l'art:

- L'utilisation de polymères, tels que certaines résines thermodurcissables (résine phénol / formaldéhyde) ou certains thermoplastiques (polyphénylène sulfone, polyaramides, poly(bis-maléimides)) qui sont intrinsèquement résistants à la chaleur et/ou qui présente des propriétés retardatrices de flamme (FR). Ces systèmes sont néanmoins particulièrement coûteux.
- Le greffage de groupements retardateurs de flamme (FR) sur la chaîne macromoléculaire (ou à sa surface) ou la fonctionnalisation des monomères (éventuellement copolymérisation avec des monomères fonctionnalisés). Il s'agit de techniques difficiles à mettre en œuvre et relativement coûteuses en comparaison avec les techniques présentées ci-après.
- L'emploi d'un revêtement ignifugeant (coating) qui permet la concentration des propriétés retard au feu à la surface du polymère. Cette approche évite la modification des propriétés en masse du polymère.
- L'ajout d'additifs FR lors de la synthèse ou lors de la mise en œuvre du polymère. C'est la voie la plus utilisée dans l'industrie. Les additifs FR constituent en effet la seconde famille d'additifs pour les matières plastiques derrière les plastifiants. Les additifs retardateurs de flamme peuvent présenter un mode d'action en phase gaz. Dans ce cas, l'action inhibitrice s'exercera au niveau de la flamme ou un mode d'action en phase condensée en perturbant la dégradation thermique du matériau. Le Tableau 7 présente un schéma simplifié des modes d'actions que l'on a pu inventorier et des additifs pouvant agir suivant ces modes.

| Action en phase condensée | |
|---|---|
| Mode d'action | Ignifugeants |
| 1. Dégradation endothermique de l'agent retardateur de flamme | Hydroxydes métalliques Charges inertes |

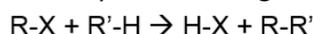
| | |
|--|---|
| 2. Dilution 3. Formation d'un bouclier thermique limitant l'apport d'énergie par la flamme | Systèmes intumescents |
| Action en phase gazeuse | |
| Mode d'action | Ignifugeants |
| 1. Inhibition radicalaire 2. Dilution provoquant une diminution de l'inflammabilité des produits de décomposition | Dérivés halogénés Produits libérant de l'eau, du dioxyde de carbone... |

Tableau 7 : Principaux modes d'action des ignifugeants

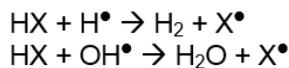
b. Modes d'action des principaux additifs retardateurs de flamme

Les dérivés halogénés

Les dérivés halogénés présentent principalement un mode d'action en phase gaz qui consiste à inhiber les réactions radicalaires soit par des réactions de transferts ou encore par des réactions de recombinaison. Il y a dans une première étape réaction entre l'additif retardateur de flamme et le polymère, ce qui conduit à la libération de l'hydracide halogéné (HX).



Le rôle inhibiteur sera joué par cet acide qui transformera les radicaux H^\bullet et OH^\bullet , qui sont des radicaux conducteurs de chaînes, en radicaux X^\bullet moins réactifs. En dissipant l'énergie des radicaux OH^\bullet par ce type de piégeage, le bilan thermique sera donc modifié ce qui conduira à une diminution significative de la vitesse de combustion.



- 29 -

Les dérivés bromés sont les plus efficaces. Cette efficacité est liée à leur facilité à libérer HBr. Dans cette hypothèse, les dérivés les plus efficaces seront les dérivés bromés organiques et en particulier ceux possédant les plus faibles énergies de liaison C-Br. L'addition de trioxyde d'antimoine ou d'hydroxystanate de zinc ou encore de borate de zinc avec les composés halogénés peut conduire à des effets de synergie.

Les hydroxydes métalliques

Une grande classe de retardateurs de flamme est constituée par les hydroxydes métalliques : l'hydroxyde d'aluminium (ATH, $Al(OH)_3$) et de l'hydroxyde de magnésium (MDH, $Mg(OH)_2$). La demande pour de tels composés qui permettent l'élaboration de matériaux à tenue au feu améliorée en répondant au double critère « pas d'halogène, peu de fumées » tout en maintenant des coûts de production acceptable, a considérablement augmenté à cause de l'évolution de la législation internationale. Les hydroxydes minéraux doivent cependant être incorporés en grande quantité (de l'ordre de 60% pondéral) pour montrer une réelle efficacité, ce qui entraîne généralement une diminution des performances mécaniques des matériaux. Afin de pallier à cet inconvénient, ils peuvent être traités en surface, par exemple par des silanes ou des dérivés d'acides gras, pour assurer une meilleure cohésion entre le polymère et la charge.

Ces additifs présentent, dans les conditions d'un feu, une dégradation endothermique ($\Delta H = 1050$ J/g pour $Al(OH)_3$ et $\Delta H = 1350$ J/g pour $Mg(OH)_2$) avec dégagement d'eau. Cette dégradation conduit au retard de l'inflammation mais n'assure pas la protection du substrat. Cependant, cette déshydratation conduit à la formation d'oxyde (oxyde de magnésium ou d'aluminium) qui forme une céramique

protectrice à la surface du composite qui constitue une barrière protégeant le matériau et ralentissant sa dégradation.

Les systèmes intumescents

Les additifs intumescents agissent principalement en phase condensée (solide) en affectant la dégradation pyrolytique du polymère. Sous l'action d'un flux de chaleur externe, ils forment un résidu expansé appelé char (ou bouclier) isolant thermiquement qui limite le transfert de chaleur de la source de chaleur vers le matériau (Figure 22).

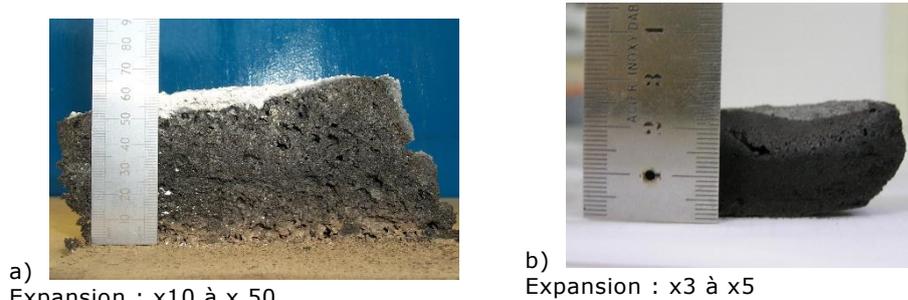


Figure 22: Exemple de char développé à partir de peintures intumescentes (a : peinture à base acrylique ; b : peinture à base époxy).

Cela entraîne une diminution de la dégradation du polymère et par conséquent une réduction des gaz de pyrolyse qui alimentent la flamme. Il s'agit donc d'un processus physique, même si le développement du char est provoqué par des réactions chimiques se produisant en phase condensée. Les formulations intumescentes sont constituées, en général, de trois additifs actifs. La source du char est un matériau organique riche en carbone possédant des groupements fonctionnels (hydroxyles par exemple) mais il peut s'agir du polymère lui-même s'il possède les groupements fonctionnels appropriés. Le promoteur du char est un composé qui, en se dégradant, va libérer des acides minéraux (acide phosphorique par exemple). Les gaz libérés lors de la formation du char et lors de la dégradation thermique d'additifs de type amine ou amide assurent l'expansion de la structure du char. En résumé, les formulations intumescentes contiennent :

- une source acide
- une source de carbone
- un agent moussant

Le Tableau 8 fournit quelques exemples des matériaux constitutifs des formulations intumescentes.

| |
|---|
| Source acide Acides phosphorique, sulfurique, borique, Sels d'ammonium phosphates, polyphosphates, sulfates phosphates d'amide ou d'amide phosphate de mélamine, produits de réaction de l'urée avec des acides phosphoriques |
| Composés polyhydriques Sorbitol, dextrine, pentaerythritol |
| Amines ou amides Urée, mélamine |

Tableau 8 : Exemples de composants de formulations intumescentes

Dans une 1ère étape ($T < 280^{\circ}\text{C}$)¹, les espèces acides réagissent avec l'agent carbonisant pour former un mélange d'esters. Puis débute le processus de carbonisation mettant en jeu des réactions de

¹ Remarque : ces domaines de températures donnés à titre indicatif sont caractéristiques du système abondamment étudié PP-APP-PER (Pentaerythritol)

Friedel – Crafts et des processus radicalaires. Dans une seconde étape (entre 280 et 350°C), l'agent gonflant se décompose en produits gazeux provoquant l'expansion de la structure carbonnée. Au-delà de 350°C, le matériau intumescent ainsi formé se décompose et perd sa structure mousseuse autour de 430°C. L'action du matériau formé au cours de la seconde étape dans le processus retard au feu est double :

- Il contient des espèces radicalaires libres qui vont réagir avec les espèces gazeuses radicalaires produites durant la dégradation du polymère.
- Il sert de support aux espèces acides catalytiques qui réagissent avec les produits oxydés formés pendant la dégradation thermo-oxydante du matériau.

Les additifs phosphorés

Il existe un grand nombre d'additifs phosphorés permettant d'améliorer le comportement au feu des matériaux polymères incluant entre autre les phosphinates, les phosphonates, les phosphates ou encore le phosphore rouge. Ces additifs présentent une action en phase condensée et/ou en phase gazeuse.

En phase condensée, ils vont conduire à promouvoir la formation en phase condensée d'un résidu (char) notamment lorsqu'ils sont combinés à des polymères contenant des hétéroatomes tels que l'oxygène ou l'azote. En effet, au cours de leur décomposition, ils sont susceptibles de conduire à la formation d'acide phosphorique qui va condenser à plus haute température en acide polyphosphorique. Ces acides peuvent avoir un rôle dans les mécanismes d'oxydation des résidus solides de dégradation.

En phase gazeuse, ces additifs peuvent avoir un rôle de piègeur de radicaux (Figure 23) de la même manière que précédemment décrit dans le cas des additifs halogénés.

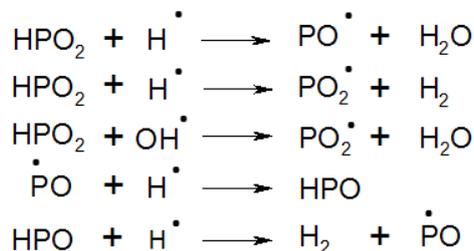


Figure 23 : Mécanisme d'action en phase gazeuse des dérivés phosphorés

5.2. Modèle de pyrolyse de matériaux complexes : les limites

Comme nous venons de le décrire, les matériaux ignifugés sont des matériaux complexes dans lesquelles des additifs interagissent avec la matrice polymère soit au niveau de la phase condensée, soit au niveau de la phase gazeuse pour limiter le développement d'un incendie. Si nous reprenons à titre d'exemple le modèle de pyrolyse établi dans le cas de la mousse de polyuréthane (Tableau 4), pour le cas de matériaux ignifugés, les mécanismes de décomposition deviennent, dans la plupart des cas, tellement complexes, qu'il n'est plus possible de décrire de manière simple le processus de pyrolyse. L'approche généralement suivie consiste donc à considérer pour chacune des étapes de décomposition du matériau (A) une loi cinétique globale de décomposition considérant :

$$\text{A}_{\text{solid}} \rightarrow \text{B}_{\text{solid or liquid}} + \text{C}_{\text{gas}} \quad \text{et} \quad \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$$

A titre d'exemple, la cinétique de décomposition d'un revêtement intumescent (résine époxy contenant de l'acide borique et du polyphosphate d'ammonium) peut être décrite de manière satisfaisante en utilisant un modèle cinétique constitué de 4 étapes principales (Figure 24 et Tableau 9).

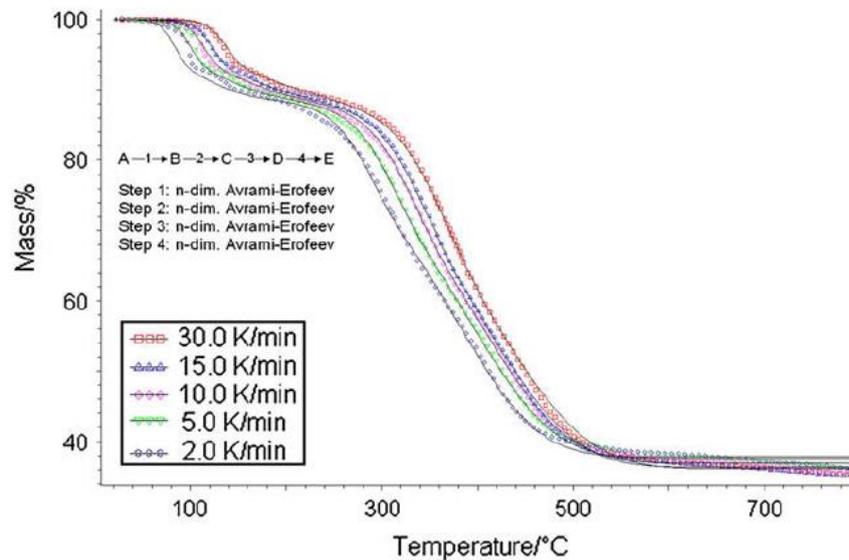


Figure 24 : Mécanisme d'action en phase gazeuse des dérivés phosphorés

| Step n | $\log(A)$ ($A: s^{-1}$) | E (kJ/mol) | Dimension n |
|----------|---------------------------|--------------|---------------|
| 1 | 5.3 | 54.5 | 1.85 |
| 2 | 3.7 | 49.6 | 0.55 |
| 3 | 6.3 | 97.9 | 1.02 |
| 4 | 14.7 | 221.9 | 0.23 |

Tableau 9 : Constantes cinétiques des réactions de décomposition thermique d'un revêtement intumescent [41]

D'autre part, les propriétés thermophysiques et radiatives nécessaires pour décrire de manière satisfaisante le comportement d'un matériau au cours d'un incendie sont également largement affectées par la présence de retardateurs de flamme. Hors, comme décrit précédemment, la détermination expérimentale de ces paramètres n'est pas chose aisée et l'utilisation de lois de mélange s'avère encore plus délicate dans le cas de matériaux complexes tels que les matériaux ignifugés.

A titre d'exemple, la détermination de la conductivité thermique du matériau est un critère important. Hors, comme indiqué précédemment, la porosité du matériau perturbe fortement la qualité de cette mesure et cette porosité est liée à la fois à la formulation mais également au mode d'échauffement du matériau et à sa vitesse de chauffe. Dans le cas où cette propriété est déterminée expérimentalement, il s'agit donc d'être particulièrement vigilant sur ce point. Afin d'illustrer ces propos, les Figures 25 et 26 comparent le développement de la force de compression d'un bouclier intumescent issu d'un mélange Polyuréthane (PU) + Polyphosphate d'ammonium (APP) obtenu après exposition à une température de 500°C pour deux vitesses de chauffage différentes (trempe et 10°C/min). Le bouclier obtenu dans le cas de la rampe de température présente une résistance mécanique bien supérieure à celle obtenue pour le matériau issu de la trempe. Ceci met clairement en évidence que les mécanismes

de décomposition sont largement affectés par la sollicitation thermique qu'a subi le matériau et ce paramètre doit donc être pris en compte lors de la détermination expérimentale des propriétés thermophysiques des matériaux.

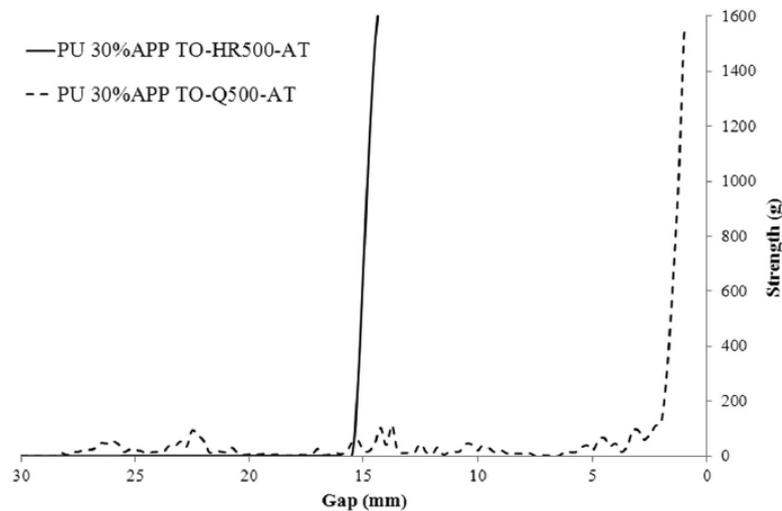


Figure 25 : Force de compression d'un mélange PU/APP exposé à 500°C (HR : heating rampe, 10°C/min – Q : Quench) [42]



Figure 26 : Photos des échantillons TO-HR500-AT (heating rampe (gauche) et TO-Q500-AT (trempé, (droite)) après essai de compression. [42]

5.3. Exemple d'application

Dans le domaine de la câblerie, la modélisation du comportement au feu des matériaux est un enjeu important lié au fait que ces derniers sont généralement considérés comme étant à l'origine des incendies d'habitation et qu'ils sont de plus susceptibles de contribuer à sa propagation. Dans ce cadre, l'exemple sélectionné ici concerne une formulation à base d'EVA (copolymère éthylène – acétate de vinyle) ignifugée par de l'ATH.

Le mécanisme de décomposition thermique de l'EVA/ATH est décrit en Figure 27. La détermination de ce mécanisme permet de mettre en évidence les différents constituants de la phase gazeuse et de la phase condensée en fonction de la température. A partir de ces données, une caractérisation complète des propriétés thermophysiques et radiatives de ces différentes phases a été réalisée ainsi que l'étude de la cinétique de décomposition (l'ensemble des résultats est décrit dans les articles référencés 43 et 44 et nous conseillons au lecteur de s'y référer pour plus d'informations sur les techniques utilisées). Il faut cependant noter que, même si il s'agit d'un matériau ignifugé, le mécanisme de

décomposition reste relativement simple car dans le cas de l'ATH, il existe peu d'interactions entre la matrice et l'additif FR. Dans d'autres systèmes et en particulier dans le cas des systèmes intumescents, le mécanisme de décomposition est souvent complexe et une cinétique globale de pyrolyse est alors considérée.

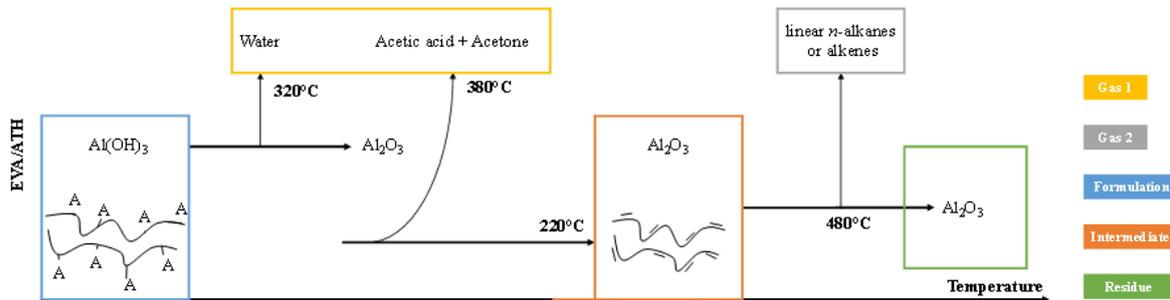


Figure 27 : Mécanisme de décomposition des mélanges EVA/ATH et EVA/ATH/NC [43-44]

Afin de valider les paramètres obtenus, une première étape a consisté à modéliser une expérience de gazéification (Mass Loss Cone réalisée sous N₂) en considérant l'équation suivante :

$$\frac{\partial m_r^i}{\partial t} = \nu^i \cdot A_r \cdot \exp\left(\frac{-E_r}{R \cdot T}\right) f(m) + \frac{\partial \left(D_{\text{gas}}^i \frac{\partial m_i}{\partial x} \right)}{\partial x}$$

avec m_r^i , la masse de l'espèce i ; t , le temps ; ν^i , le coefficient stœchiométrique ; A_r , le facteur pré-exponentiel ; E_r , l'énergie d'activation ; R , la constante des gaz parfaits ; T , la température ; $f(m)$, la fonction de dégradation ; D_{gas}^i , le coefficient de diffusion des gaz ; m_i , la masse de gaz ; x , la distance dans l'échantillon.

Les résultats sont présentés en Figure 28. Lors de la modélisation de la pyrolyse, le coefficient de diffusion (D_{gas}^i) est couramment fixé à $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [45-46], traduisant une diffusion rapide ou instantanée des gaz de décomposition dans le matériau. L'utilisation d'un tel coefficient de diffusion ne permet pas de traduire correctement le comportement du matériau ignifugé EVA/ATH pour les raisons précédemment exposées. Ainsi, une approche consistant à « fitter » la valeur de D_{gas}^i a permis de déterminer qu'un coefficient variant entre $21 \cdot 10^{-9}$ and $18 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le Gaz 1 et entre $5 \cdot 10^{-9}$ and $7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le Gaz 2 permet d'obtenir un bon accord entre les données du modèle et l'expérience. Ce faible coefficient D_{gas}^i a été attribué d'une part à la formation d' Al_2O_3 en surface qui va jouer dans le mécanisme de protection au feu le rôle de barrière ainsi qu'au phénomène d'adsorption puis de transformation de l'acide acétique dégagé lors de la décomposition de l'ATH sur Al_2O_3 conduisant à la formation d'acétone [47-48], ce phénomène entraînant une diminution importante de la diffusion des gaz dans le résidu final et/ou intermédiaire.

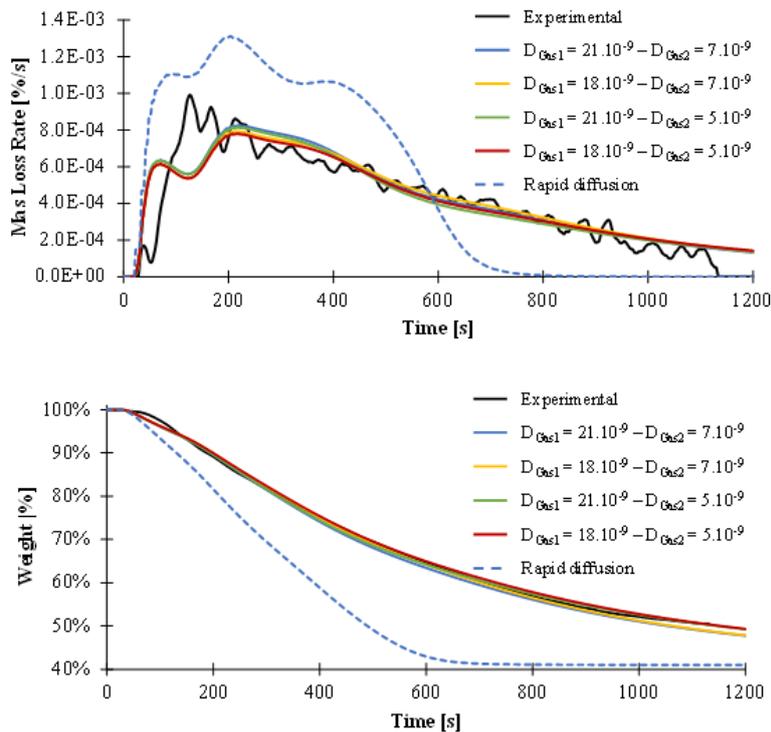


Figure 28 : Modélisation de l'expérience de gazéification de l'EVA/ATH [43-44]

Après validation des propriétés thermophysiques et radiatives des différents constituants présents lors de la décomposition de l'EVA/ATH, une expérience en Mass Loss Calorimètre a été modélisée (perte de masse et vitesse de perte de masse et température au dos de l'échantillon). Les résultats sont présentés en Figure 29. L'approche suivie dans cette étude a consisté à considérer un flux massique critique (CMF, Critical Mass Flux) pour l'ignition ainsi qu'un flux additionnel dû à la flamme après ignition. Une étude paramétrique a permis de déterminer une valeur de CMF de 1,6 g/m²/s pour l'EVA/ATH. A l'exception du maximum de vitesse de perte de masse et du temps d'extinction, les données expérimentales et les données issues de la modélisation sont proches.

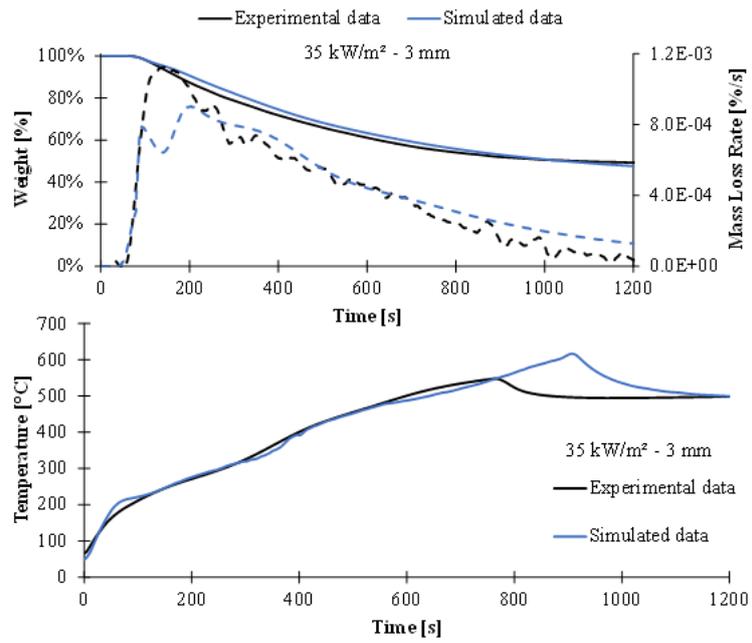


Figure 29 : Modélisation de l'expérience de Mass Loss Calorimètre (MLC) de l'EVA/ATH [43-44]

6. Conclusion

Dans le domaine de l'ingénierie de sécurité incendie, les outils de simulation numérique sont largement utilisés dans le but de prédire le comportement au feu des matériaux à différentes échelles. Ceci conduit à différents challenges auxquels est confrontée la communauté internationale de recherche en sciences de l'incendie, et parmi eux, rendre les codes de calcul plus robustes et plus performants, mais également développer des outils expérimentaux permettant de déterminer les propriétés thermo-physiques et radiatives des matériaux et de ses constituants au cours de l'incendie. Dans ce cadre, la simulation numérique de la décomposition thermique revêt une importance particulière, demandant tant le développement d'approches numériques spécifiques que d'investigations expérimentales. En effet, la décomposition représente le terme source du feu : caractérisant la perte de masse, elle représente le combustible alimentant la combustion et donc influence toute la combustion.

Dans le but de décrire et prévoir le plus précisément possible le comportement d'un matériau en cas d'incendie, l'approche consiste dans un premier temps à établir un modèle de pyrolyse à l'échelle du matériau (mm ou mg). Cette étape présente l'avantage de travailler dans des conditions aux limites « parfaitement » contrôlées et conduit à l'obtention d'un certain nombre de paramètres expérimentaux nécessaires à la construction du modèle de pyrolyse qui sera utilisé à plus grande échelle (cinétique de décomposition, enthalpies de réaction, chaleurs spécifiques, chaleur de combustion, pouvoir calorifique) pour décrire la source du feu. Cette étape de l'étude permet également de construire un mécanisme réactionnel de décomposition thermique des matériaux.

A l'échelle suivante (petite échelle, cm ou g), différents phénomènes supplémentaires (transfert de chaleur, de matière...) doivent être pris en compte et nécessite la détermination d'un certain nombre de propriétés thermophysiques et radiatives qui sont, pour certaines, difficilement accessibles expérimentalement. Face à ces problèmes, une solution consiste en l'utilisation de méthodes d'optimisation inverse sans que cette approche ne soit totalement satisfaisante. La communauté internationale travaillant sur ce sujet utilise également de manière classique une notion de « loi de mélange » permettant de moyenniser les valeurs des propriétés, entre les celles du matériau vierge et celles du matériau final, celles-ci étant plus facilement déterminables expérimentalement. Enfin à plus grande échelle (produit et réelle), il s'agira d'essayer de valider des données acquises expérimentalement sur des tests tels que le SBI (échelle du produit) ou LEPIR (échelle réelle) en prenant en compte les phénomènes diffusifs et de transfert de chaleur.

D'autre part, un des enjeux actuels de la communauté scientifique travaillant dans le domaine du comportement au feu des matériaux polymères consiste à essayer de mieux modéliser le comportement des matériaux ignifugés, qui représentent une classe de matériaux complexes.

7. BIBLIOGRAPHIE

- [1] FDS – Fire Dynamics Simulator and Smokeview. NIST, 100 Bureau Drive, Gaithersburg, MD, USA <http://www.fire.nist.gov/FDS>
- [2] FireFOAM (bibliothèques complémentaires pour OpenFOAM. <http://www.openfoam.org/>. FM Global, <http://code.google.com/p/firefoam-dev/>
- [3] Larini M., Giroud F., Porterie B., Loraud J.C. « A multiphase formulation for fire propagation in heterogeneous combustible media ». *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 41, Issues 6-7, 1998, Pages 881-897, 1998.
- [4] Code_Saturne : a finite volume code for the computation of turbulent incompressible flows. *Industrial Applications, International Journal on Finite Volumes*, vol. 1, 2004.
- [5] Suard S., Audouin L., Babik F., Rigollet L., Latchée J.C. – Verification and validation of the ISIS CFD code for fire simulation. *ISO/TC92/SC4 Workshop on Assessment of Calculation Methods in FSE*, Southwest Research Institute, USA, 2006.
- [6] ISO 13943 2008 Sécurité incendie. Vocabulaire
- [7] Marquis D. Caractérisation et modélisation multi-échelle du comportement au feu d'un composite pour son utilisation en construction navale. Thèse de doctorat, Université e Nantes, Ecole des Mines de Nantes, 2010
- [8] Torero J.L., *Flaming ignition of solids fuels*, SFPE Handbook of fire protection Engineering 4th edition, National fire protection association, 2.260–2.276, 2008
- [9] Marquis D. & al. Impact de la connaissance des propriétés matériaux dans les simulations incendies – GDR Feux, LEMTA Nancy 2011
- [10] Kissinger H.E. – Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, vol. 29(11), p. 1702-1706, 1957.
- [11] Friedman H. – Kinetics of thermal degradation of char forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer science, Part C*, vol. 6, p. 183-195 (1963).
- [12] Rein G., Lautenberger C., Fernandez Pello A.C., Torero J.L., Urban D.L. – Application of genetic algorithms and thermogravimetry to determine the kinetics of polyurethane foam in smoldering combustion. *Combustion and Flame*, 146, p. 95-108 (2006)
- [13] Lautenberger C., Rein G., Fernandez-Pello A.C. – The application of a genetic algorithm to estimate material properties for fire modeling from Bench-Scale Fire Test Data. *Fire Safety Journal*, vol. 41, p. 204- 214 (2006)
- [14] Lautenberger C. – Gpyro – A generalized pyrolysis model for combustible solids. Users' Guide (2009) <http://code.google.com/p/gpyro/>
- [15] Lautenberger C., Fernandez-Pello A.C. Generalized Pyrolysis Model for Combustible Solids. *Fire Safety Journal*, vol. 44, pp. 819–839, 2009.
- [16] Stoliarov S., Crowley S., Walters R.N., Lyon R.E. – Prediction of the burning rates of charring polymers. *Combustion and Flame*, vol. 157, n o 11, p. 2024-2034 (2010).
- [17] Matala A. Estimation of solid phase reaction parameters for fire simulation (Master's thesis). Helsinki University of Technology, Finland, 2008.
- [18] Rogaume T., Bustamante Valencia L., Guillaume E., Richard F., Luche J., Rein G., Development of the thermal decomposition mechanism of polyether polyurethane foam using both condensed and gas phase release data. *Combustion Science and Technology*, vol. 183, pp. 627-644, 2011.
- [19] Fateh T. Rogaume T., Luche J., F. Richard, Jabouille F. Kinetic and mechanism of the thermal degradation of a plywood by using thermogravimetry and Fourier-transformed infrared spectroscopy analysis in nitrogen and air atmosphere. *Fire Safety Journal*, vol. 58, pp. 25-37, 2013

- [20] Fateh T., Rogaume T., Luche J., F. Richard, Jabouille F. Modeling of the thermal decomposition of a treated plywood from thermo-gravimetry and Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy experimental analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 101, pp. 35-44, 2013.
- [21] Fateh T., Rogaume T., Richard F., Joseph P. Experimental and modelling studies on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of poly (methyl methacrylate) in nitrogen and air. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.120, pp. 423-433, 2016.
- [22] Batiot B., Collin A., Richard F., Rogaume T. Sensitivity and uncertainty analysis of Arrhenius parameters in order to describe the kinetic of solid thermal degradation during fire phenomena. *Fire Safety journal*, vol. 82, pp. 76-90, 2016.
- [23] Guillaume E. Modélisation de la décomposition thermique des matériaux en cas d'incendie. *Techniques de l'Ingénieur*, SE 2066, 2013.
- [24] Houck C., Joines J., A genetic algorithm for function optimization: a matlab implementation. North Carolina State University Edward P. Fitts Department of Industrial and Systems Engineering Report NCSU IE TR 95-09, 1995
- [25] Duan Q.Y., Gupta V.K., Sorooshian S., Shuffled Complex Evolution Approach for Effective and Efficient Global Minimization. *Journal of Optimization Theory and Applications*, Vol. 76:501-521, 1993.
- [26] Eberhart R., Kennedy J. A new optimizer using Particle Swarm Theory. Sixth international Symposium on Micro Machine and Human Science, 1995.
- [27] Lautenberger C., Fernandez-Pello C., Optimization Algorithms for Material Pyrolysis Property Estimation, *Proceedings of 11th IAFSS*, 2011
- [28] Siarry P., Dréo J., Pétrowski A., Taillard E. Métaheuristiques pour l'optimisation difficile. Ed Eyrolles, ISBN13 : 978-2-212-11368-6, 2003
- [29] B. Batiot. Etude et modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides. Application à la dégradation du bois en cas d'incendie. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2014
- [30] Esperanza M., Garcia A., Font R., Conesa J. Pyrolysis of varnish based on a polyurethane. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 52: 151-166, 1997.
- [31] Bustamante Valencia L. « Étude expérimentale et numérique de la décomposition thermique des matériaux à trois échelles : Application à une mousse polyéther polyuréthane utilisée dans les meubles rembourrés ». Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2009.
- [32] Torero J. Scaling up fire. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34:99-124, 2013.
- [33] ISO 5 660-1:2002 Reaction to fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1 Heat release rate (cone calorimeter method). Second edition 2002.
- [34] ISO 5658-2, 2007 Essais de réaction au feu, Propagation du feu, Partie 2 : propagation latérale sur les produits de bâtiment et de transport en position verticale, www.afnor.fr.
- [35] ISO 21367:2007 Plastiques -- Réaction au feu -- Méthode d'essai de propagation de flamme et de dégagement de produits de combustion à partir d'éprouvettes orientées verticalement
- [36] NF EN 13823, 2002 Essais de réaction au feu des produits de construction, Produits de construction à l'exclusion des revêtements de sol exposés à une sollicitation thermique provoquée par un objet isolé en feu.
- [37] The Dalmarnock Fire Tests: experiments and modelling, (Eds.) G. Rein, C. Abecassis Empis, R. Carvel, University of Edinburgh, November, 2007, ISBN 978-0-9557497-0-4.
- [38] Guillaume E., Didieux F., Thiry A., Belivier A., Real-scale Fire Tests of One Bedroom Apartments with Regard to Tenability Assessment, *Fire safety journal*, 2015

[39] Camillo A., Etude multi-échelle du comportement au feu d'un siège et d'une paroi types issus d'un système de transport ferroviaire européen. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2013.

[40] Guillaume E. & al. Application and Limitations of a Method Based on Pyrolysis Models to Simulate Railway Rolling Stock Fire Scenarios. *Fire Technology*, 50, pp. 317-348, 2014.

[41] Jimenez, M., Duquesne, S., Bourbigot, S. Kinetic analysis of the thermal degradation of an epoxy-based intumescent coating, 2009, *Polymer Degradation and Stability*, 94(3), 404-409

[42] Muller, M., Bourbigot, S., Duquesne, S., Klein, R.A., Giannini, G., Lindsay, C.I. Measurement and investigation of intumescent char strength: Application to polyurethanes, 2013, *Journal of Fire Sciences*, 31(4), 293-308

[43] Girardin, B.; Fontaine, G.; Duquesne, S.; Försth, M.; Bourbigot, S. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for flame retarded materials: Application to EVA/ATH/NC, 2017, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, pp. 130-148.

[44] Girardin, B., Fontaine, G., Duquesne, S., Försth, M., Bourbigot, S. Characterization of thermo-physical properties of EVA/ATH: Application to gasification experiments and pyrolysis modelling, 2015, *Materials*, 8(11), 7837-7863.

[45] Stoliarov, S. I.; Crowley, S.; Walters, R. N.; Lyon, R. E. Prediction of the burning rates of charring polymers. *Combust. Flame* 2010, 157, 2024–2034.

[46] Stoliarov, S. I.; Crowley, S.; Lyon, R. E.; Linteris, G. T. Prediction of the burning rates of non-charring polymers. *Combust. Flame* 2009, 156, 1068–1083.

[47] Martinez, R. Ketonization of acetic acid on titania-functionalized silica monoliths. *J. Catal.* 2004, 222, 404–409.

[48] Hasan, M. A.; Zaki, M. I.; Pasupulety, L. Oxide-catalyzed conversion of acetic acid into acetone: an FTIR spectroscopic investigation. *Appl. Catal. A Gen.* 2003, 243, 81–92.

Autres lectures conseillées (non référencées avant) :

Doctorats :

Rein G. *Computational Model of Forward and Opposed Smoldering Combustion with Improved Chemical Kinetics*. PhD. Thesis of the University of California, Berkeley, San Francisco, US, 2005.

Lautenberger C. A Generalized pyrolysis model for combustible solids. A dissertation for the degree of Doctor of Philosophy, Combustion processes Laboratories, Fire science, University of California, Berkeley. <http://repositories.cdlib.org/cpl/fs/lautenberger> PhD, 2007.

Bustamante L. Etude expérimentale et numérique de la décomposition thermique des matériaux à 3 échelles : application à la mousse polyéther polyuréthane utilisée dans les meubles rembourrés. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2009.

Fateh T. Etude expérimentale et numérique de la cinétique de décomposition thermique de contre plaqué en bois. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Ecole National Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2011.

Bal N. Uncertainty and complexity in pyrolysis modeling. Thèse de doctorat, university of Edinburgh, 2012.

Girardin B. Numerical modelling and small scale testing of fire performances for halogen-free cable. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2016

Articles

Di Blasi C., Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, vol.19, pp. 71-104, 1993.

Kashiwagi T. Polymer combustion and flammability role of the condensed phase. Proceedings of the 25th International Symposium of Combustion, pp. 1423-1437, 1994.

Di Blasi C. The state of the art of transport models for charring solid degradation. Polymer international, vol. 49, pp. 1133-1146, 2000.

Lyon RE & Janssens M.L. Polymer flammability. DOT/FAA/AR-05/14, 2005.