

Essais interlaboratoires à l'analyseur thermogravimétrique

Mathieu SUZANNE

Aurélien THIRY

Laboratoire Central de la Préfecture de Police



MINISTÈRE DE L'INTÉRIEUR



PRÉFECTURE
DE POLICE



Plan de présentation

1. L'activité incendie au LCPP
2. L'analyse thermogravimétrique au LCPP
3. Contexte et objectifs des essais interlaboratoires
4. Equipements
5. Protocole expérimental ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
6. Résultats ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
 1. Mesures de masse
 2. Mesures de température
7. Conclusions ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
8. Protocole expérimental (PA 6,6)
9. Résultats (PA 6,6)
10. Conclusions (PA 6,6)



L'activité incendie au LCPP



L'activité incendie au LCPP



L'activité incendie au LCPP



MINISTÈRE DE L'INTÉRIEUR



PRÉFECTURE
DE POLICE



L'activité incendie au LCPP

Identifier les groupes et les directions des dommages (c.-à-d. « fire trends »)

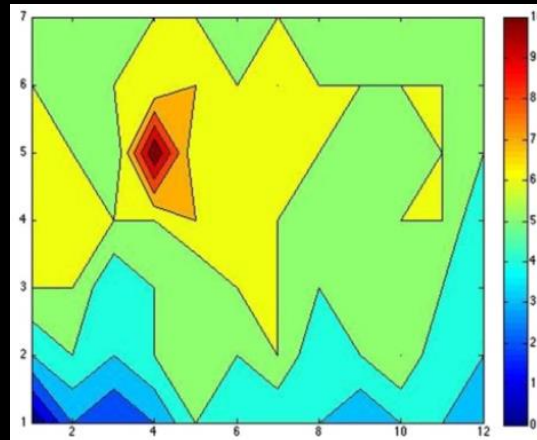


L'activité incendie au LCPP

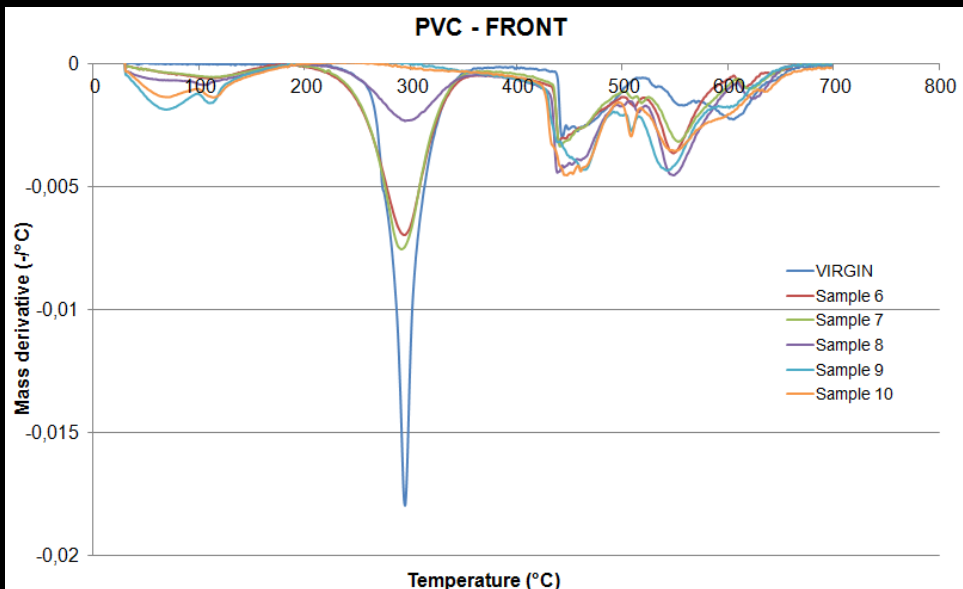
Évaluer les différents degrés de dommages causés par le feu le long des surfaces du compartiment et de son contenu (c.-à-d. les effets du feu).

Carbonisation des bois

Calcination du plâtre



L'analyse thermogravimétrique au LCPP

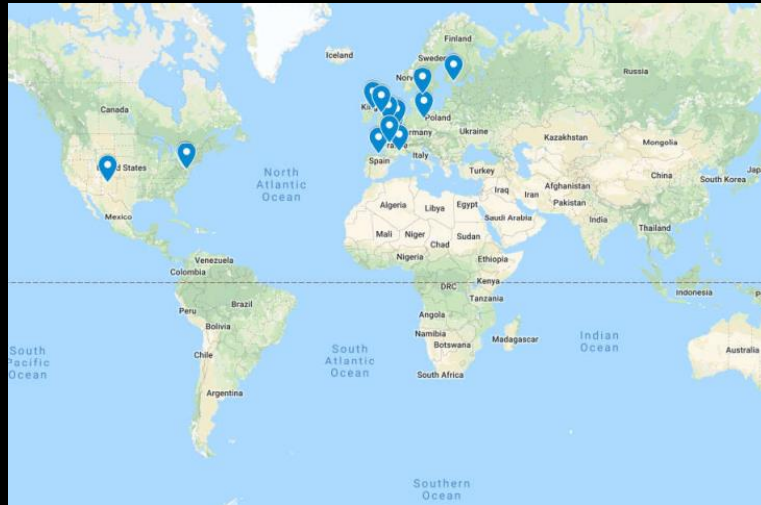


C. Riera, Modélisation des dégradations relevées après sinistre, couplage avec une campagne expérimentale pour la validation d'une méthodologie d'investigations post-incendie par simulation numérique.

Encadrée par Pr. Alexis Coppalle et Pr. Jean-Pierre Garo.

Contexte des essais interlaboratoires

- Commandé et supervisé par l'*International FORUM of fire research directors*
- Treize participants



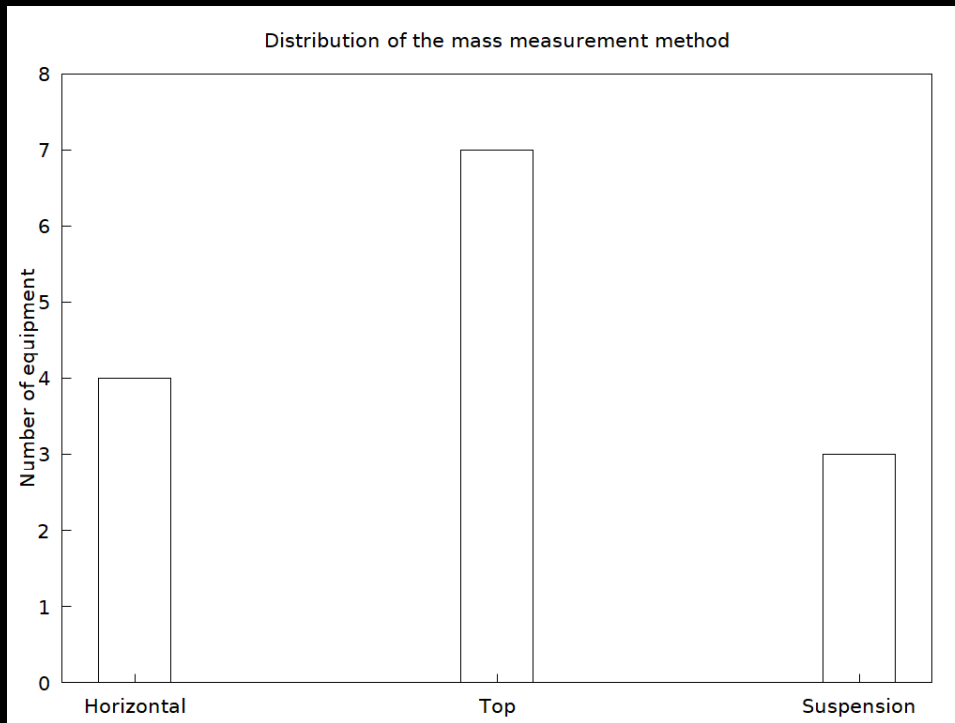
Objectifs des essais interlaboratoires

- Produire et récolter un ensemble de données statistiquement représentatif pour la détermination d'incertitudes et la validation de méthodes expérimentales.
- Améliorer les pratiques expérimentales.
- Deux phases :
 1. Protocole expérimental imposé pour la caractérisation d'oxalate de calcium ;
 2. Protocole expérimental laissé libre pour la détermination de paramètres cinétiques pour la décomposition de PA 6,6.



Equipements

- 5 constructeurs
- 8 références d'équipement
- Calibrations différentes (méthode, nombre de points et nature des matériaux)



Protocole expérimental – masse initiale

- « La masse des échantillons doit être supérieure à 10mg, sauf si le matériau n'est disponible qu'en petite quantité » [1,2]
- « At heating rates around 10K/min, a sample size around 5-10 mg is small enough to ensure that it is in thermal equilibrium with the apparatus » [3]

[1] ISO 11358:2014 , Plastiques — Thermogravimétrie (TG) des polymères — Principes généraux

[2] ASTM Standard E1131 — 08 standard test method for compositional analysis by thermogravimetry

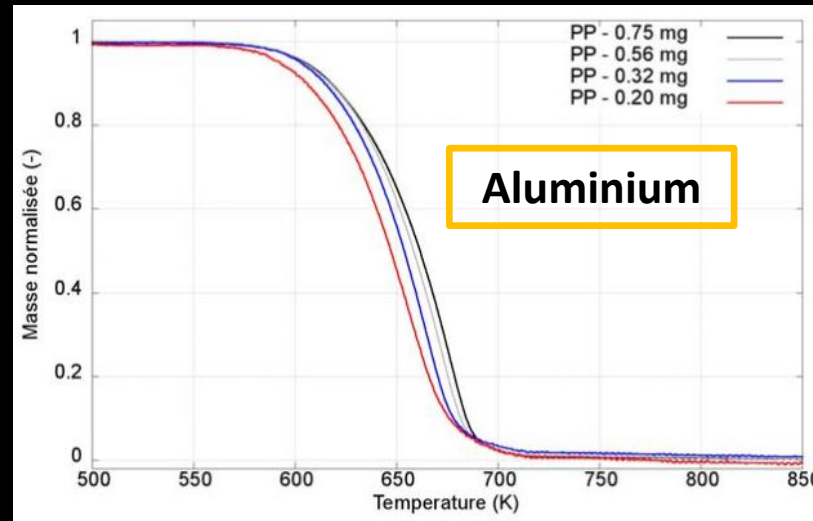
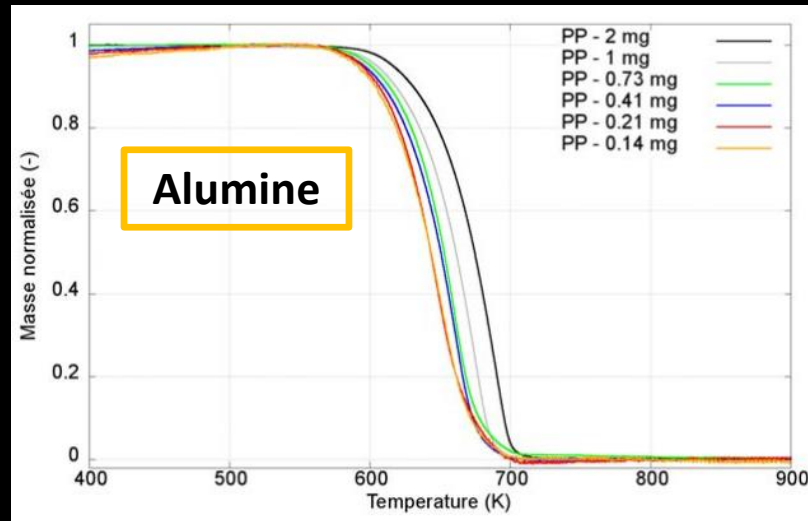
[3] Witkowski A, Stec AA, Hull TR. Chapter 7. Thermal decomposition of polymeric materials, SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 5th Edition.



Protocole expérimental – masse initiale

S. Vyazovkin et al. in *Thermochimica Acta* 590 (2014) 1–23

- Règle empirique : masse x vitesse de chauffage <math>< 100 \text{ mg}\cdot\text{K}\cdot\text{min}^{-1}</math>
- Etudes comparatives : même épaisseur de matériau pour conservation du taux de diffusion des produits volatils de décomposition



Protocole expérimental – masse initiale

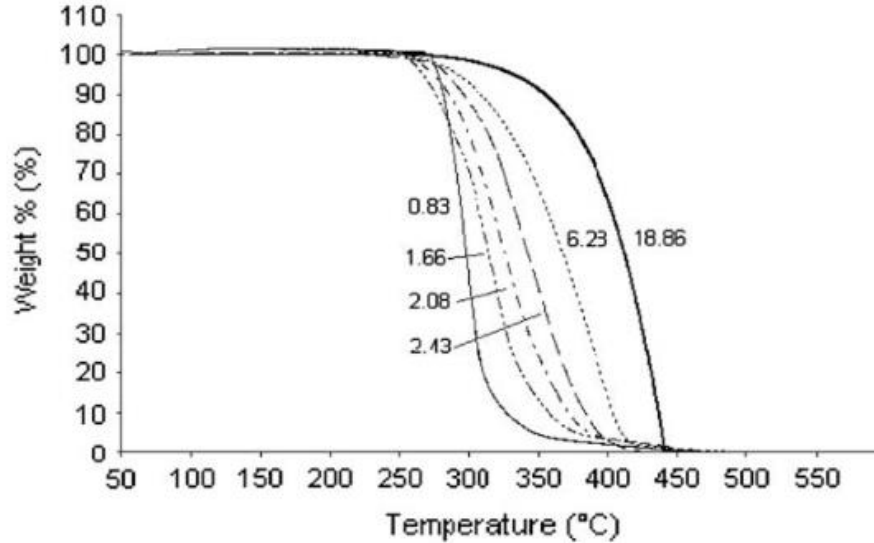


Fig. 1. Thermogravimetric curves of low viscosity polypropylene samples with different weights (mg) in air atmosphere at heating rate 15 °C/min.

Stawski D. The effect of sample weight in thermogravimetric analysis of low viscosity polypropylene in air atmosphere. Polym Test. 2009;28(2):223–5



Protocole expérimental

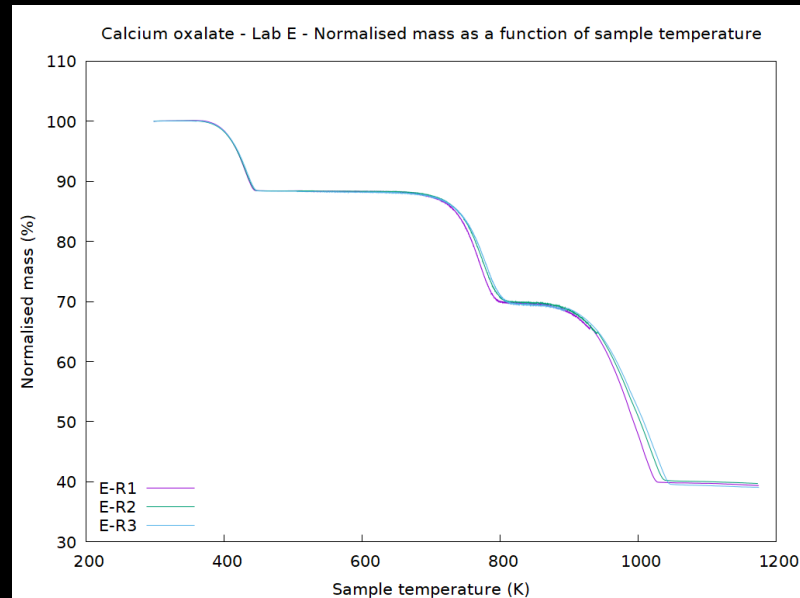
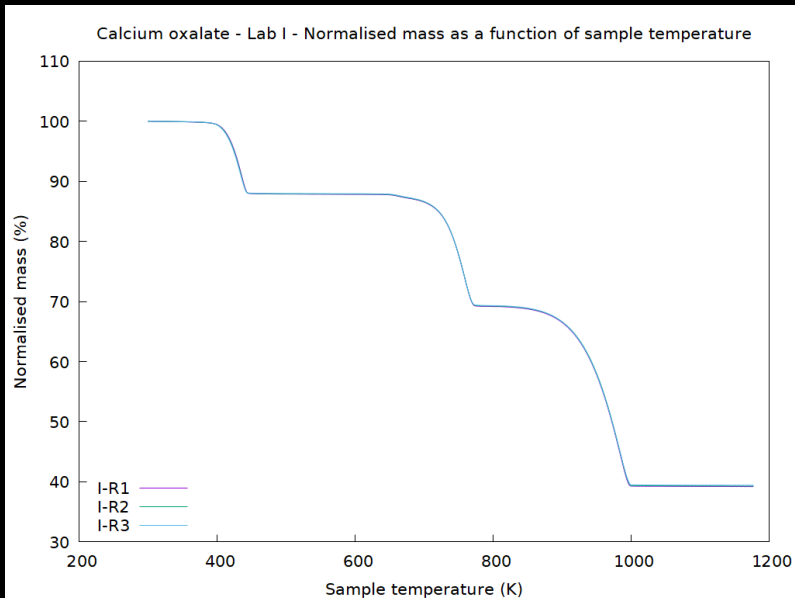
- ✓ Atmosphère inerte (azote et argon)
- ✓ Débit de gaz sans influence sur les mesures¹
- X Purge du système avant de démarrer la chauffe¹
- ✓ Creuset en alumine
- ✓ Vitesse de chauffage de 10 K/min
- ✓ Isothermes de 300 s au début et à la fin de l'essai¹
- ✓ Températures de 300 K à 1180 K
- X Echantillon de 5 mg ($\pm 5\%$)
- X Trois répétitions demandées mais non obligatoires
- X Conditionnement des matériaux

1 - Vyazovkin *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetics computations, *Thermochimica Acta* 590 (2014) : 1-23.



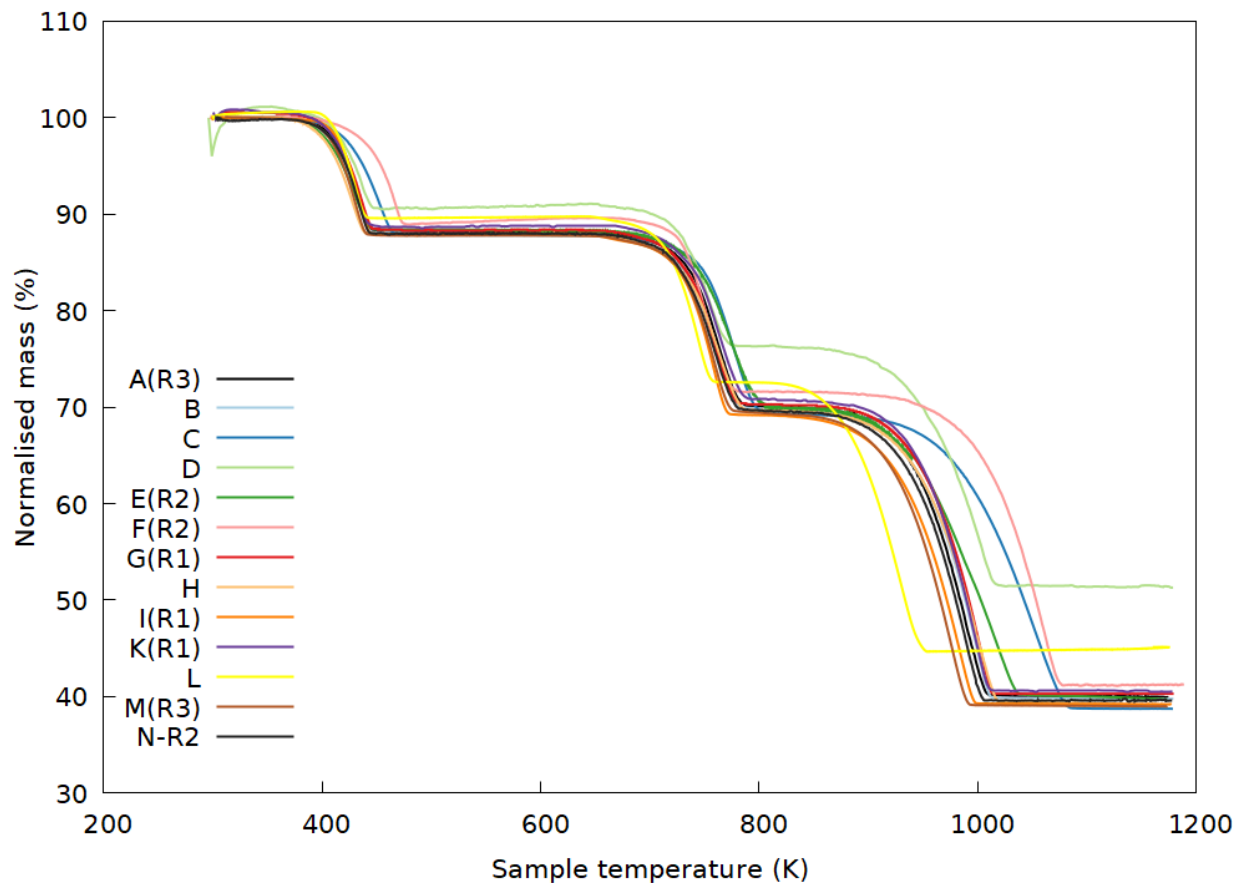
Résultats - Répétabilité

- 8/14 participants ont réalisé 3 répétitions
- Répétabilités non quantifiées



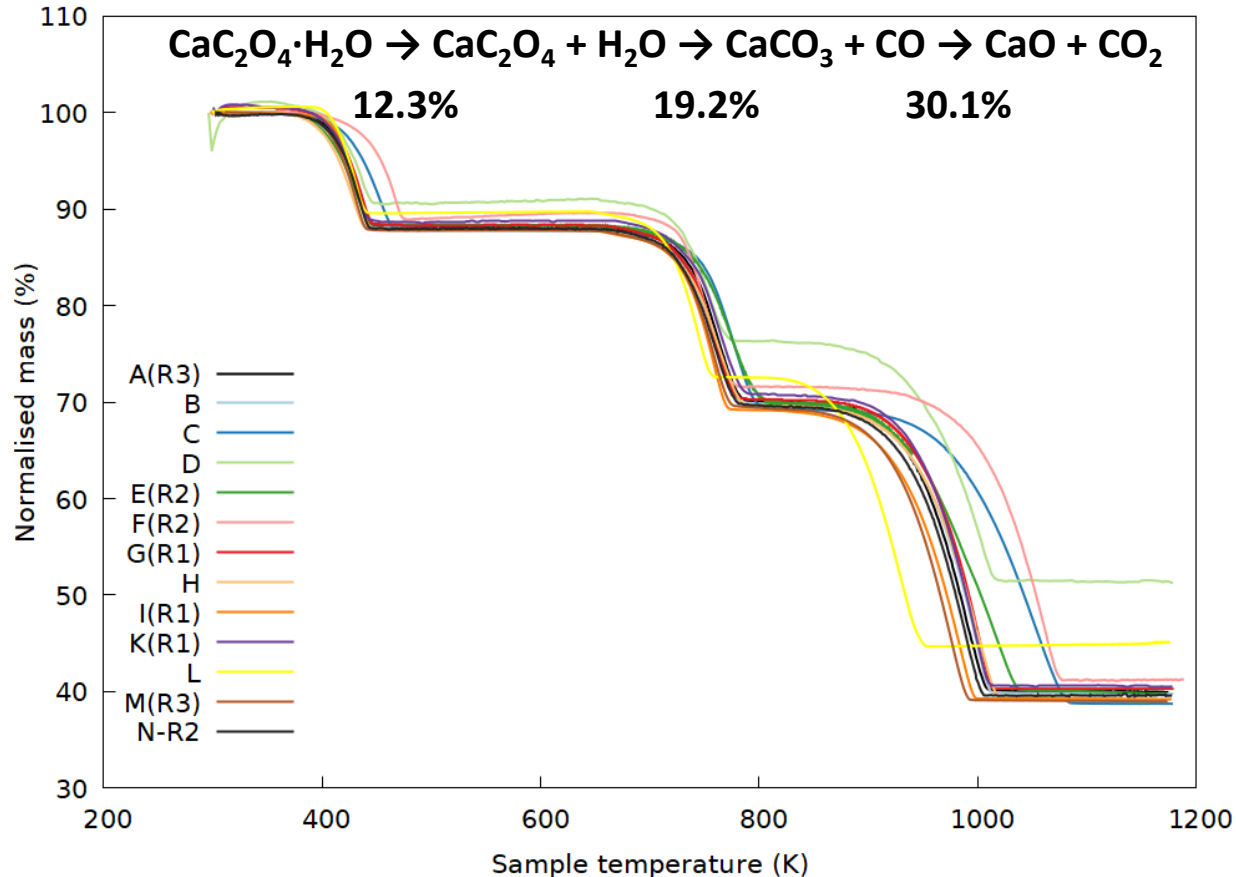
Résultats - Reproductibilité

Calcium oxalate - Normalised mass as a function of sample temperature



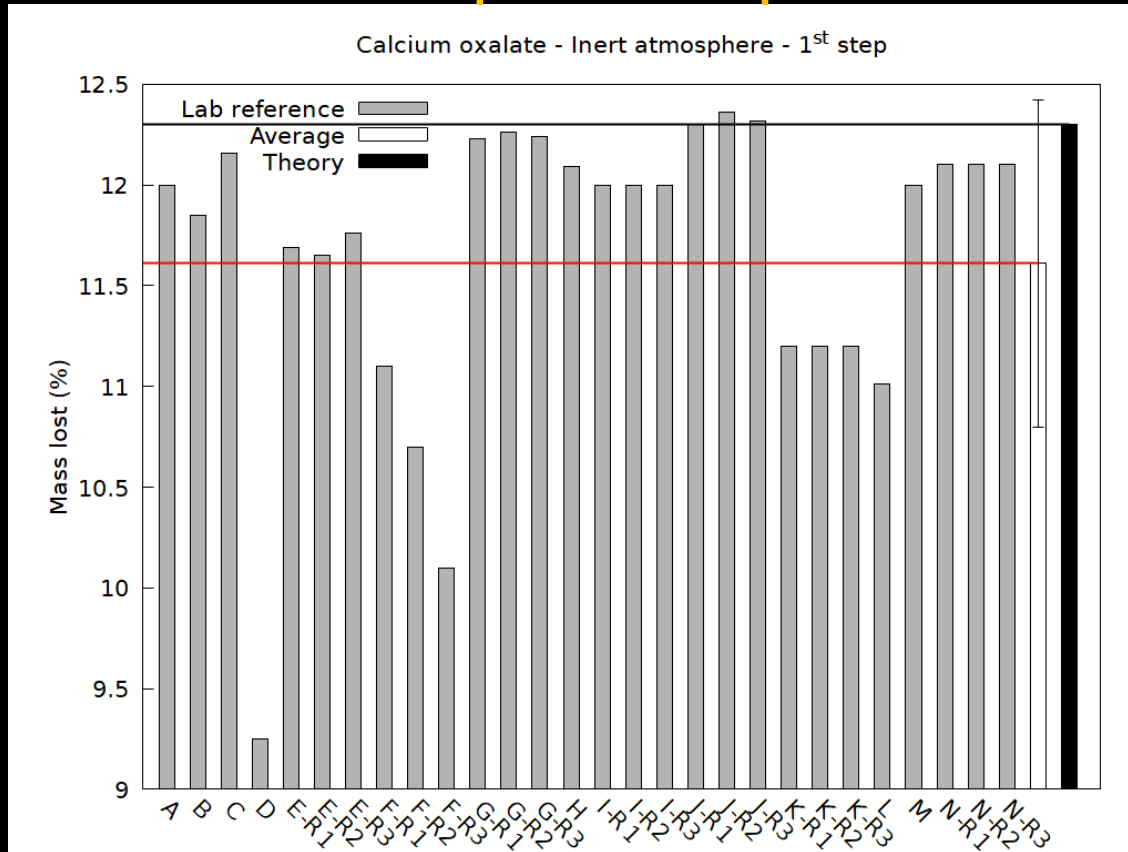
Résultats – Perte de masse

Calcium oxalate - Normalised mass as a function of sample temperature



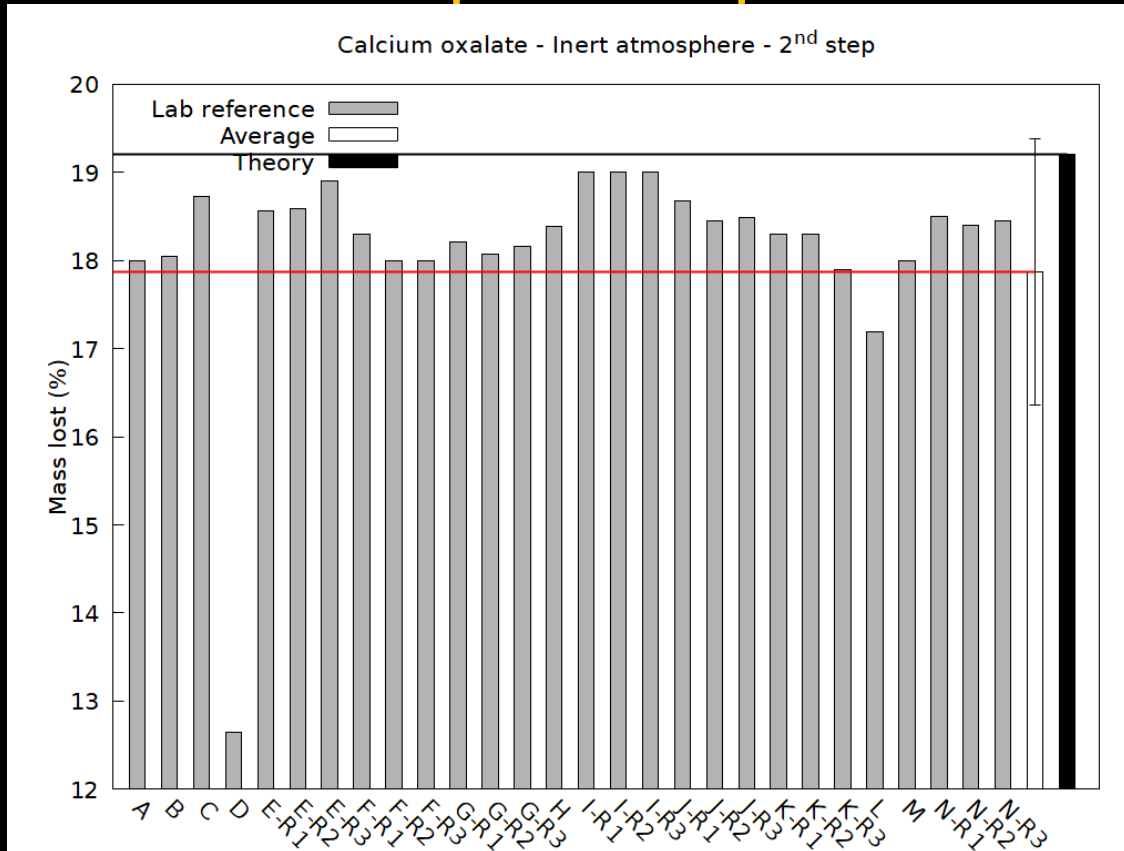
Résultats – Perte de masse

Première étape de décomposition



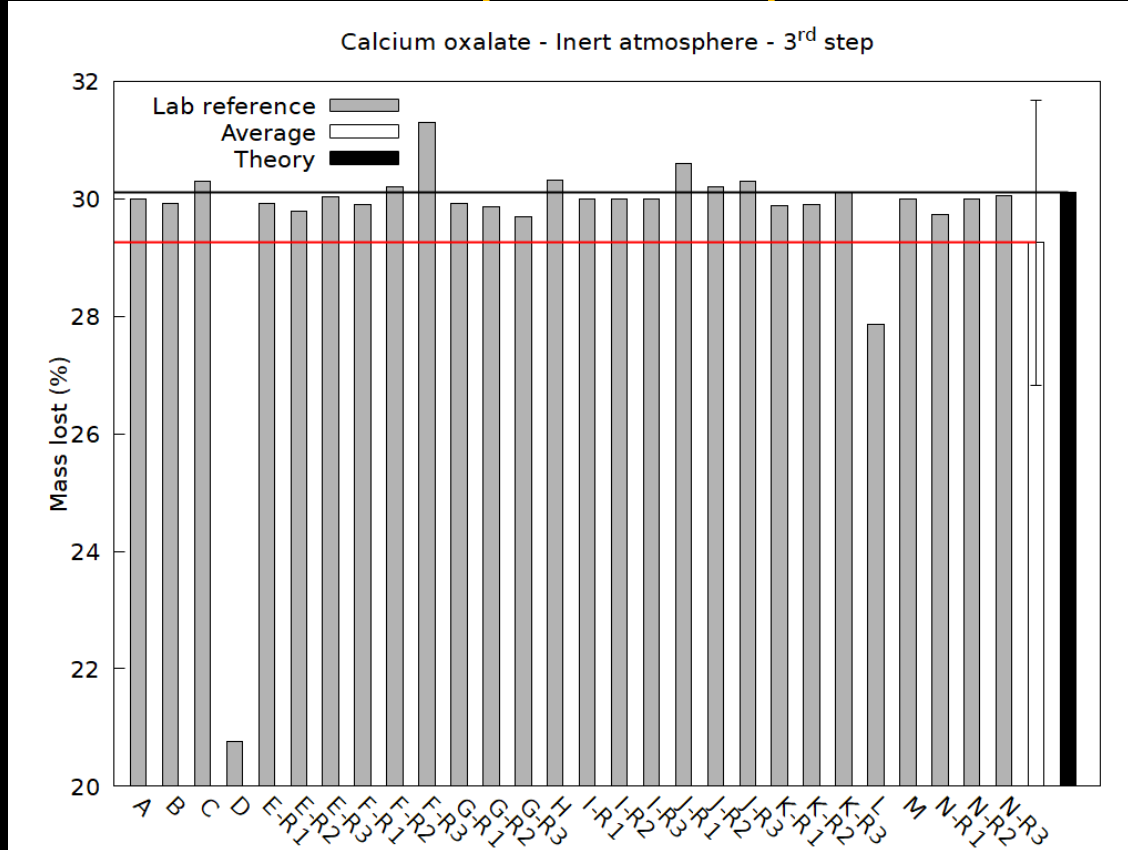
Résultats – Perte de masse

Seconde étape de décomposition

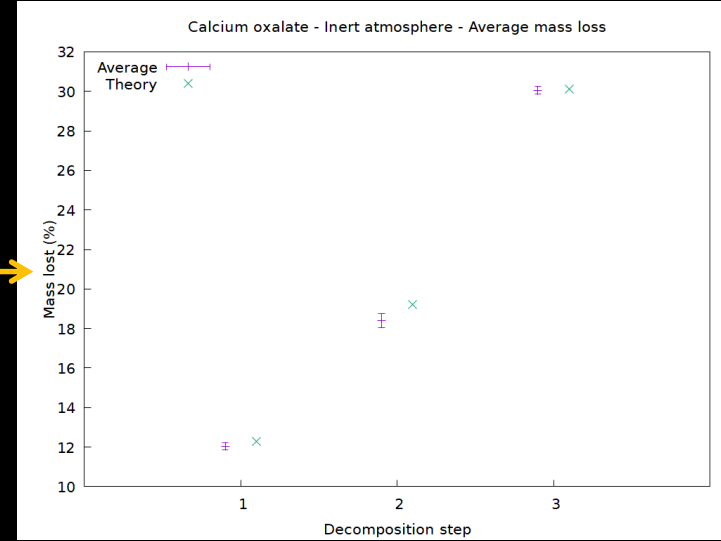
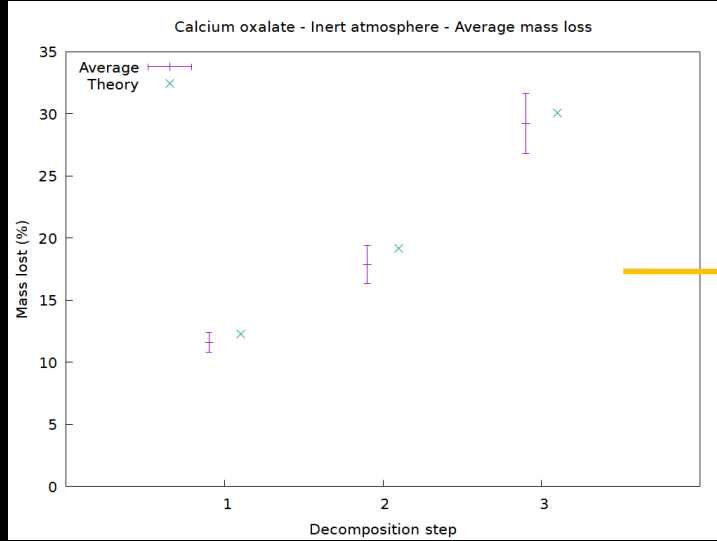


Résultats – Perte de masse

Troisième étape de décomposition



Résultats – Perte de masse



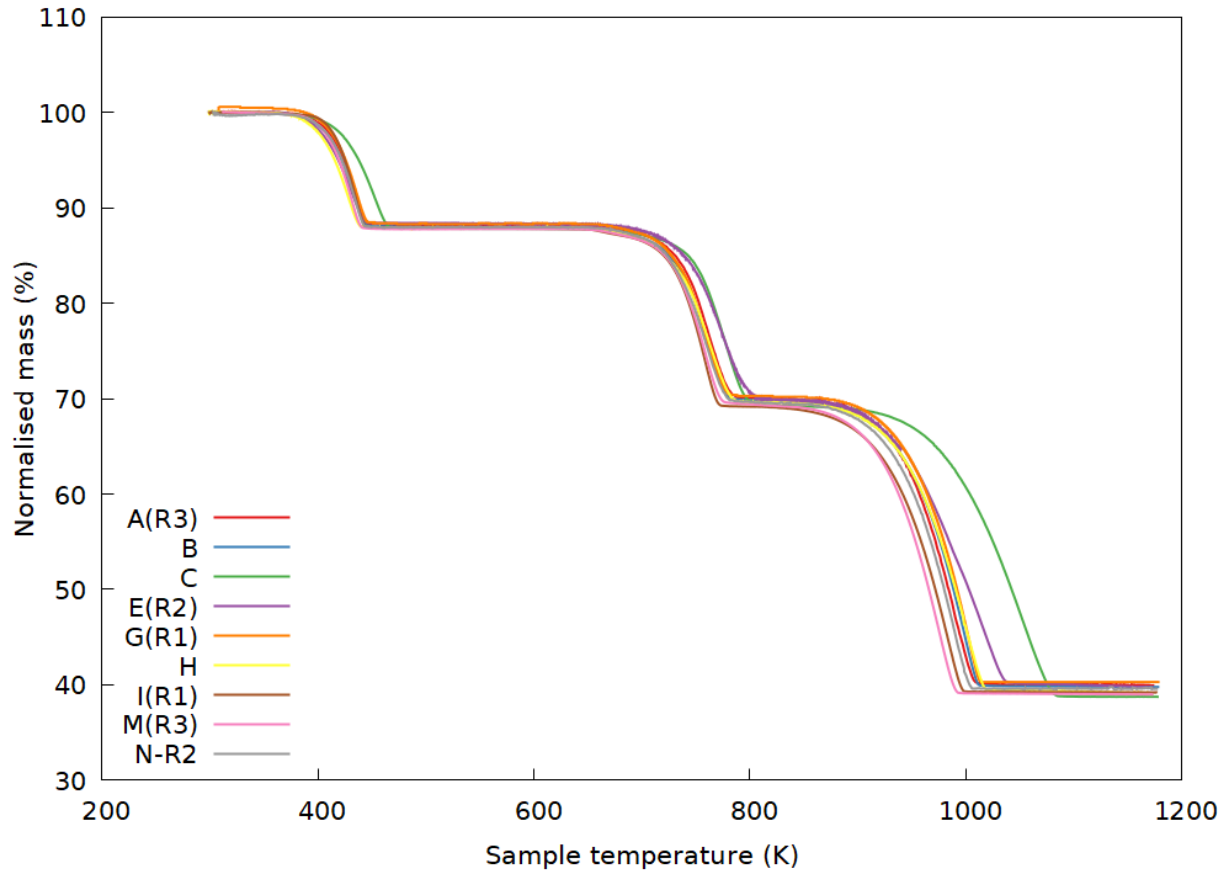
Decomposition step	Theory	Average	Standard deviation
1 st	12.3	11.6	0.8
2 nd	19.2	17.9	1.5
3 rd	30.1	29.3	2.4

Decomposition step	Theory	Average	Standard deviation
1 st	12.3	12.0	0.18
2 nd	19.2	18.4	0.35
3 rd	30.1	30.1	0.19



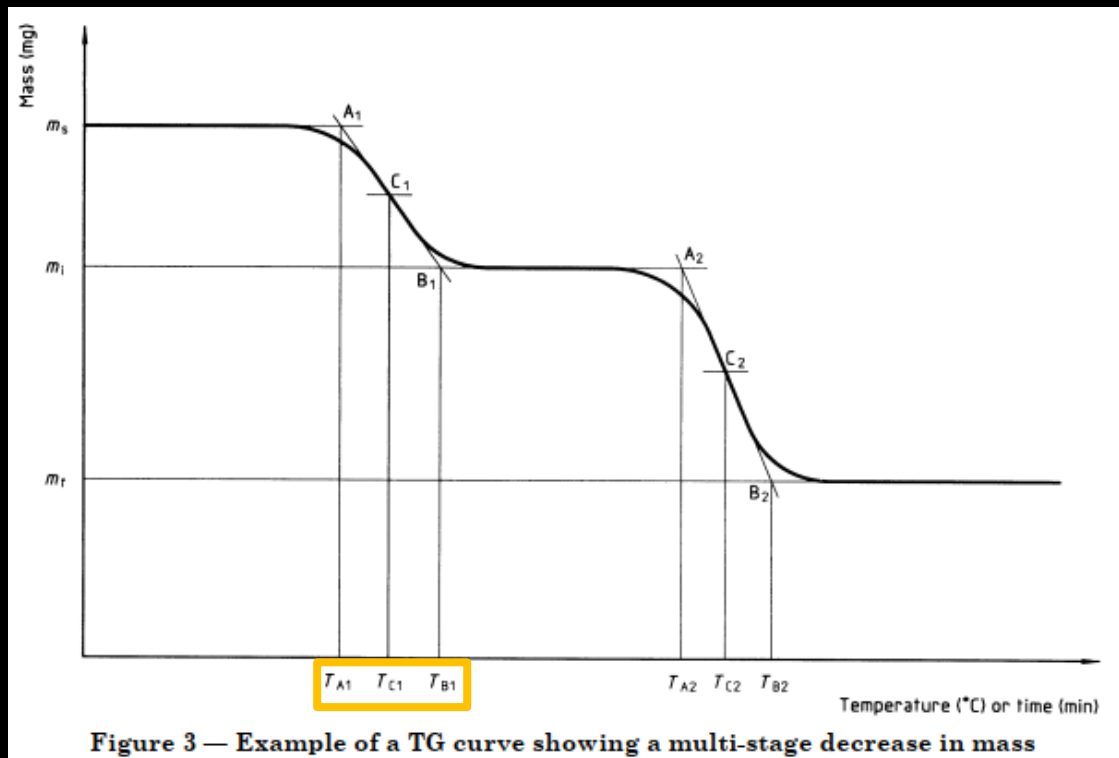
Résultats – Perte de masse

Calcium oxalate - Normalised mass as a function of sample temperature

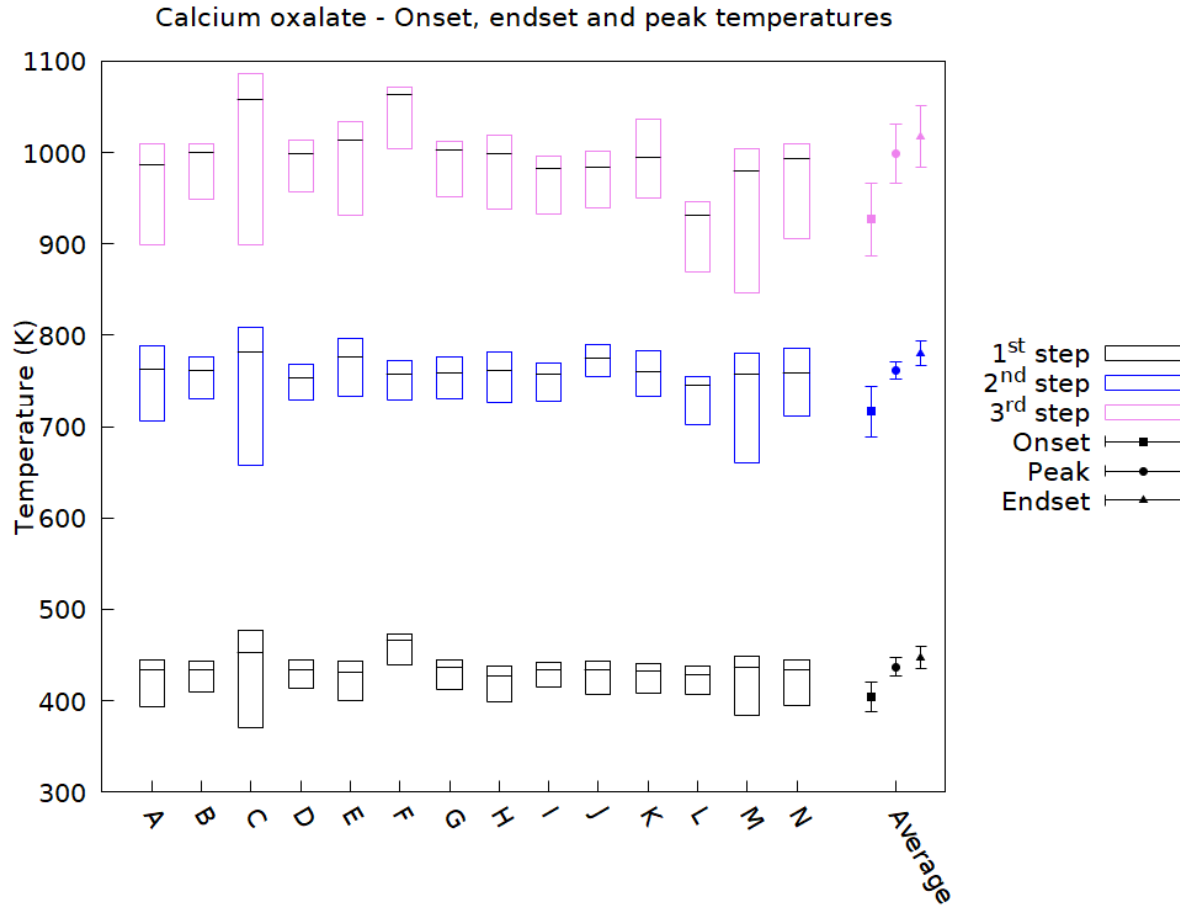


Résultats – Températures de décomposition

- Correction des valeurs aberrantes



Résultats – Températures de décomposition

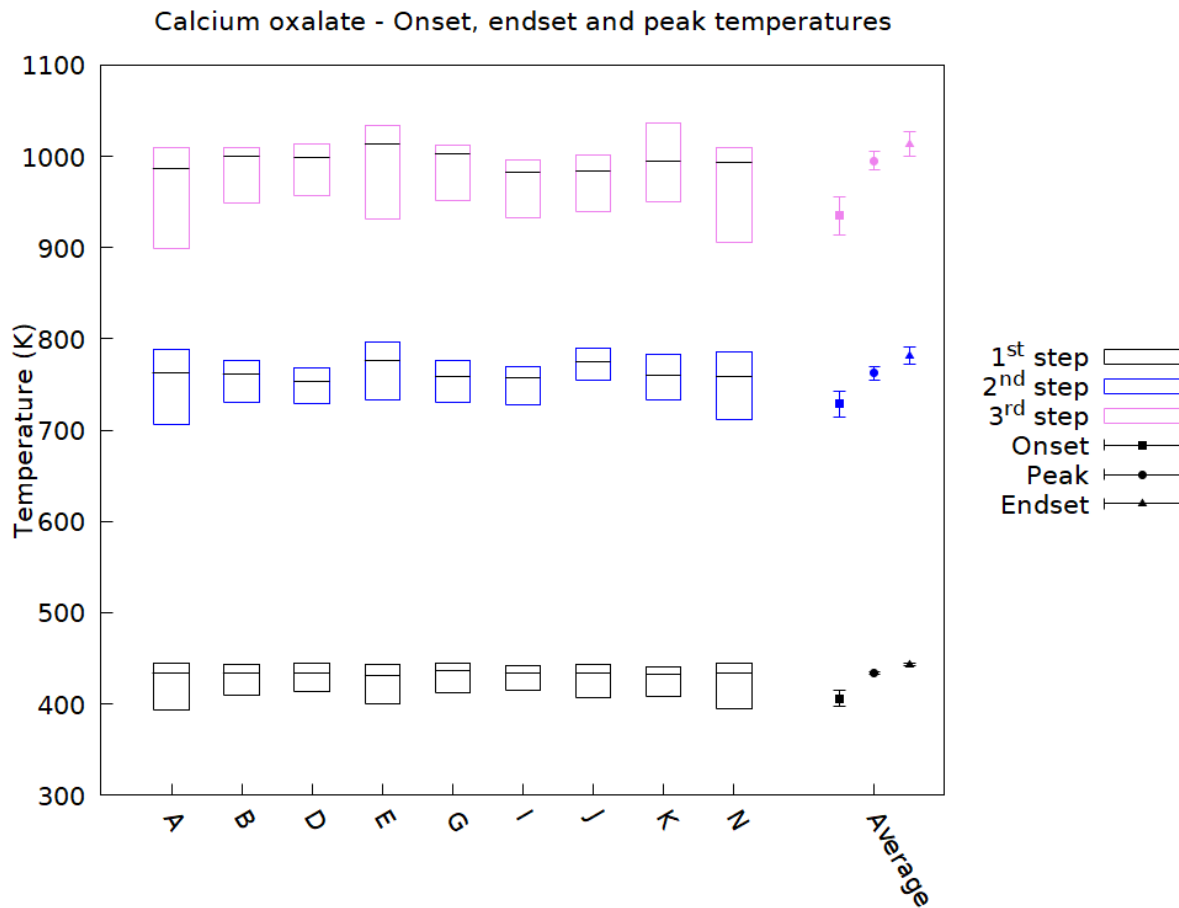


Résultats – Températures de décomposition

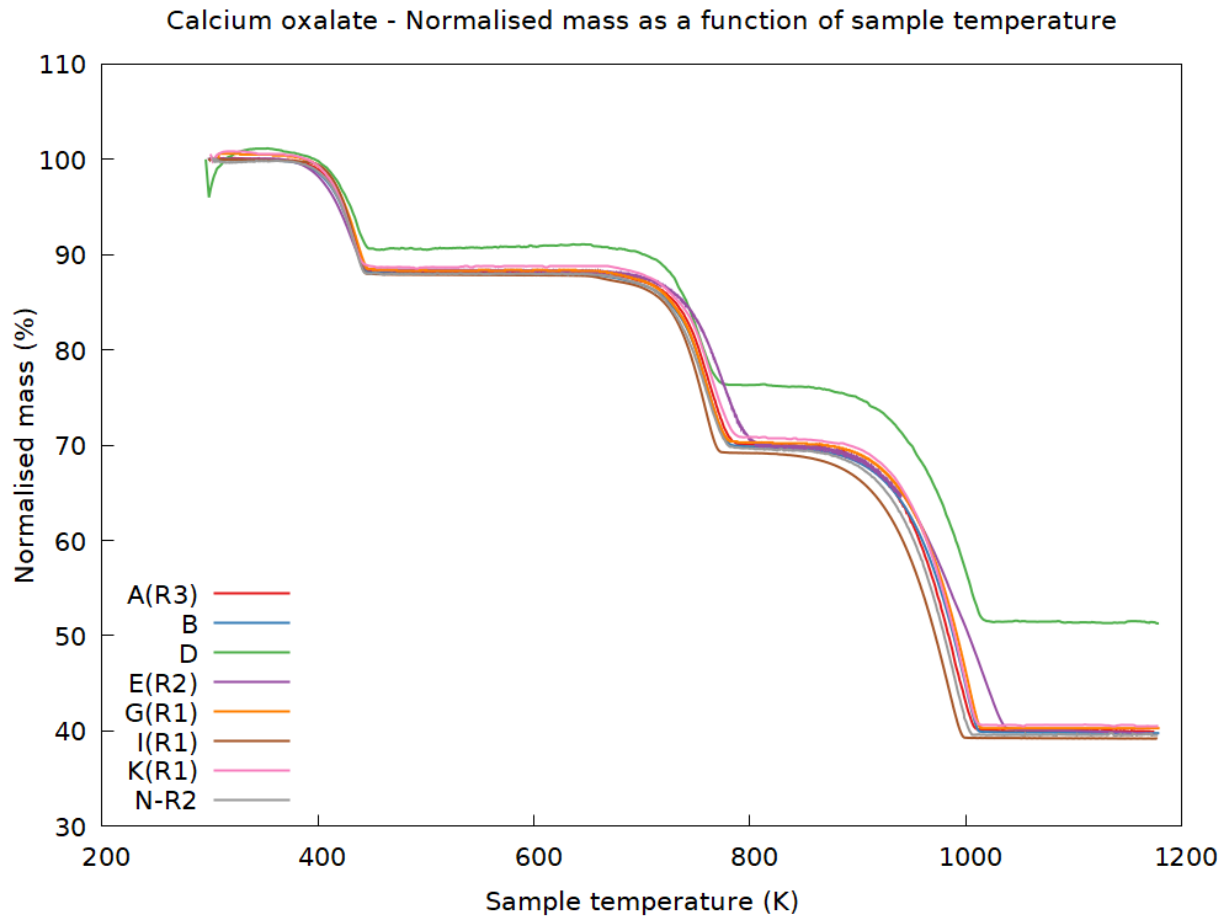
- Test de Grubbs appliqué à chaque étape de décomposition séparément.
- Valeur aberrante d'un participant sur une valeur de pic.
- Entraîne l'exclusion de 4 autres participants pour une ou plusieurs valeurs aberrantes.



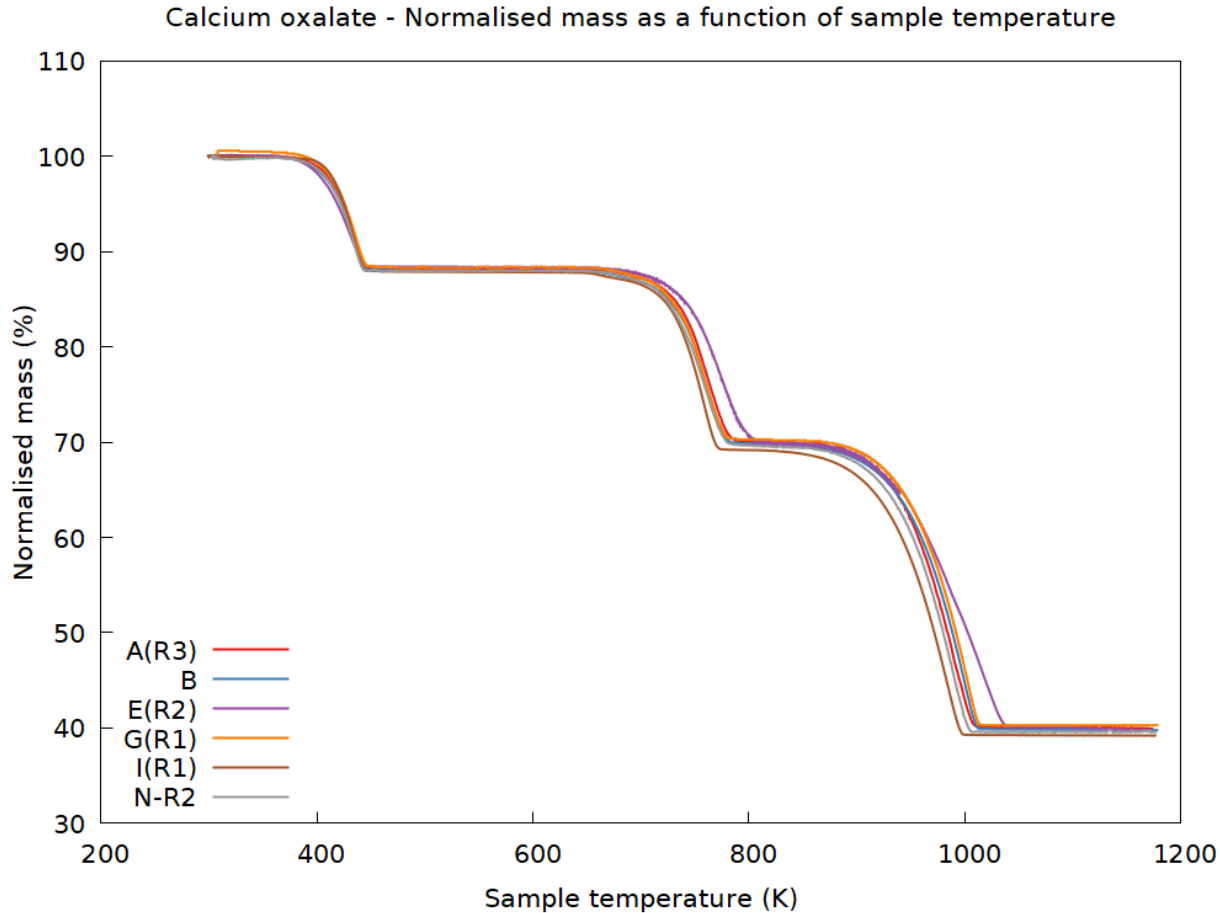
Résultats – Températures de décomposition



Résultats – Températures de décomposition



Conclusions ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)



Protocole expérimental

Objectif de la mesure : détermination des paramètres cinétiques pour la décomposition du PA 6,6

- Loi d'Arrhénius d'ordre 1
- Loi cinétique de leur choix

$$\frac{dm}{dt} = -k(T) \cdot m = -A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) m$$

✓ Atmosphère inerte imposée (azote et argon)

- 5 mg pour 11 participants
- 10 mg pour 2 participants
- 18 mg pour 1 participant



Protocole expérimental

- 5 K/min et 10 K/min – vitesses de chauffage plus utilisées
- Amplitude de 0,5 à 40 K/min
- 1 unique vitesse de chauffage pour 4 participants
- 3 et 4 vitesses pour 3 participants
- 5 vitesses pour 6 participants



MINISTÈRE DE L'INTÉRIEUR

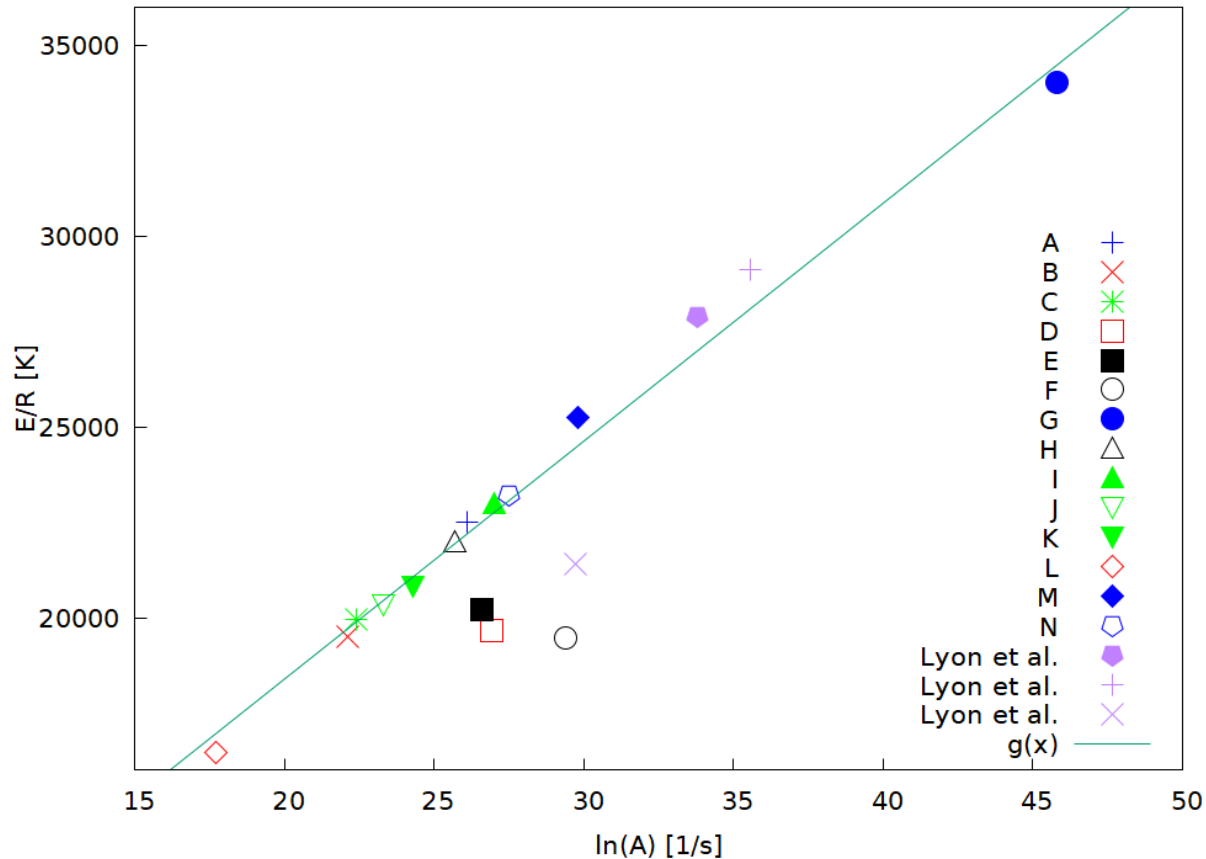


PRÉFECTURE
DE POLICE



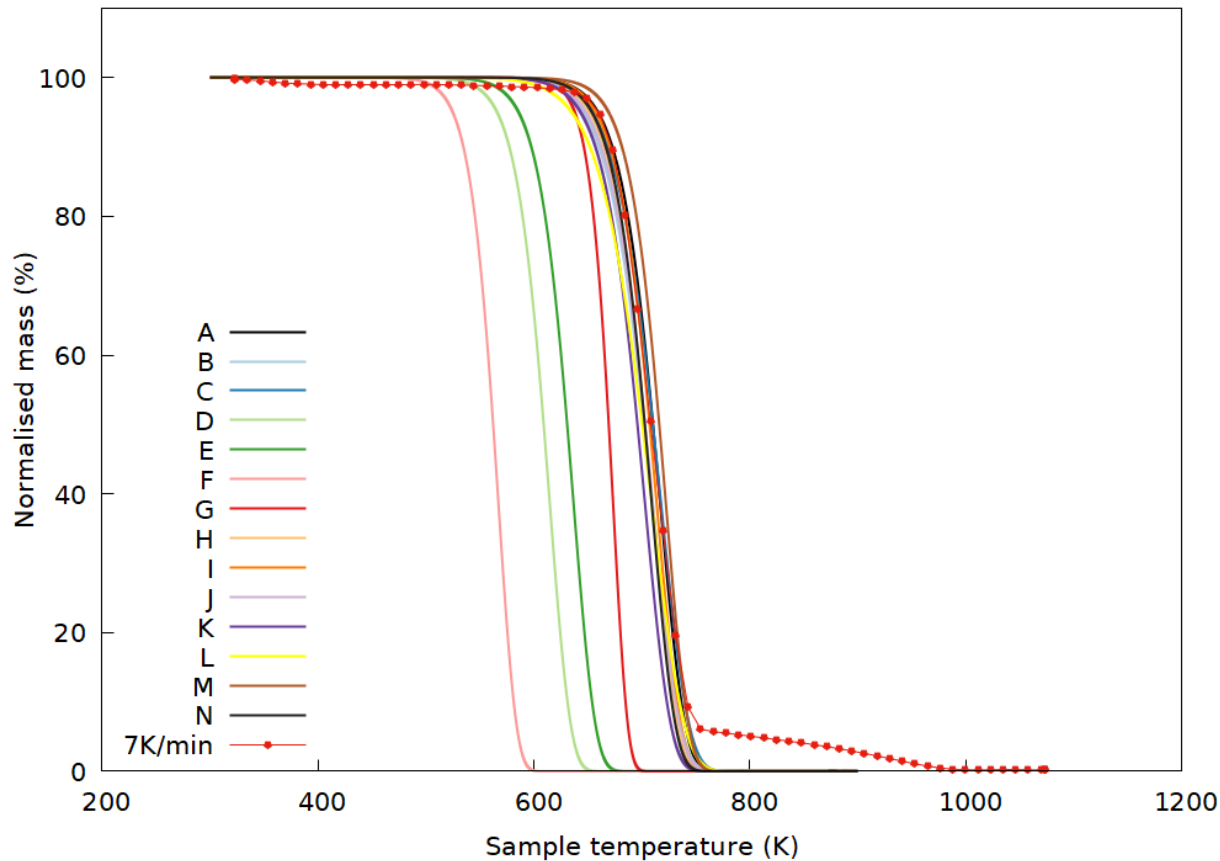
Résultats – Paramètres cinétiques

PA 6,6 - Kinetics parameters - 1st Order Arrhenius Law



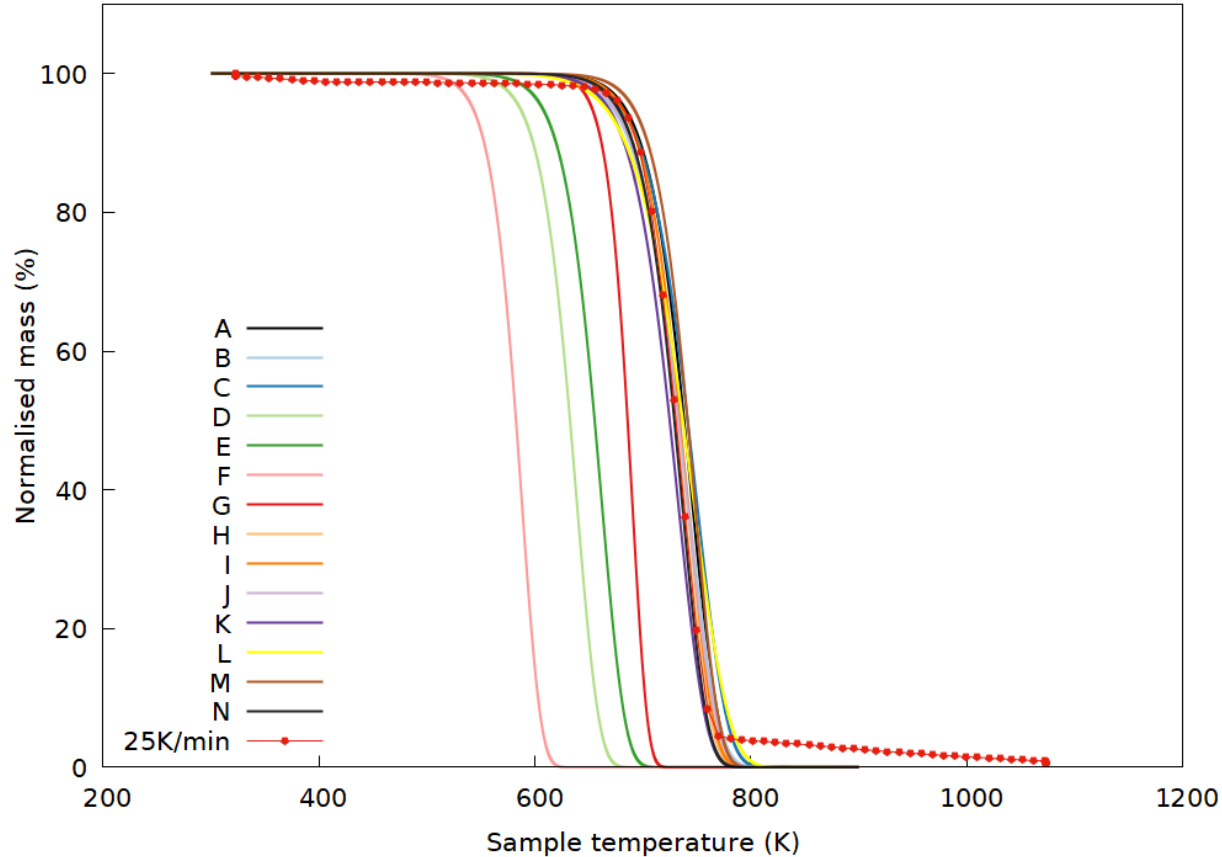
Résultats – Prédictions – 7K/min

PA 6,6 - Predicted and measured normalised mass as a function of sample temperature



Résultats – Prédictions – 25K/min

PA 6,6 - Predicted and measured normalised mass as a function of sample temperature



Conclusions

- Résultats à consolider
- Intégration des autres lois cinétiques de décomposition
- Convergence des résultats pour la majorité des laboratoires malgré l'amplitude des couplets de paramètres cinétiques



Remerciements

