



**HAL**  
open science

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

Camille Riera

► **To cite this version:**

Camille 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. Thermique [physics.class-ph]. Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2013. Français. NNT: . tel-02537862

**HAL Id: tel-02537862**

**<https://theses.hal.science/tel-02537862>**

Submitted on 9 Apr 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

---

# THÈSE DE DOCTORAT

présentée par

**Camille RIERA**

en vue de l'obtention du grade de

**Docteur de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen**

Discipline : *Sciences Physiques*

Spécialité : *Énergétique*

Formation doctorale : *SPMII*

Laboratoire d'accueil : *CORIA*

Directeur de thèse : *Pr Alexis COPPALLE*

Co-directeur de thèse : *Pr Jean-Pierre GARO*

---

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

---

*Version définitive soutenue le 20 décembre 2013 devant le jury composé de :*

Rapporteurs :

M. Serge BOURBIGOT

Professeur, Université de Lille 1

M. Guillermo REIN

Senior Lecturer, Imperial College, Londres

Examineurs :

M. Paul-Antoine SANTONI

Professeur, Université de Corse

M. Hervé BAZIN

Ingénieur, LCPP, Paris

M. Aurélien THIRY

Ingénieur-chercheur, LCPP, Paris

M. Alexis COPPALLE

Professeur, INSA de Rouen

M. Jean-Pierre GARO

Professeur, Institut PPRIME, Poitiers

Invités :

M. Pierre CARLOTTI

Directeur, LCPP, Paris

M. Serge LE-NEVE

Ingénieur, DGA TA, Toulouse



*A ma p'tite mémé, Claudette Riera,*



# REMERCIEMENTS

---

Je tiens à remercier en premier lieu Messieurs Serge Bourbigot et Guillermo Rein pour me faire l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Merci également à Paul-Antoine Santoni, au Lieutenant-colonel Fabrice Chauvin, à Serge Le-Nevé et à Pierre Carlotti pour avoir accepté de participer au jury.

J'adresse également un très grand merci à Alexis Coppalle et Jean-Pierre Garo pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ces trois ans de thèse. Merci également pour leur disponibilité et les très nombreux conseils et critiques particulièrement constructives. Je souhaite également remercier les personnes du CORIA, de l'INSA de Rouen et de l'Ecole Doctorale SPMII pour m'avoir facilité de nombreuses démarches administratives du fait de mon éloignement géographique.

Mes remerciements vont également à Bruno Fargette, Jean-Paul Ricetti, Pierre Carlotti, Robert Delorme, Patrick Pineau et Isabelle Chaussard pour avoir rendu cette thèse possible au sein du LCPP et plus particulièrement au sein de la section MPI IDF.

Un grand merci à Hervé Bazin pour m'avoir acceptée dans l'équipe et fait confiance malgré mes gros moments de moins bien et les quelques difficultés rencontrées au cours de ces trois ans.

Merci également à Axel pour les nombreuses discussions scientifiques ou non autour d'une tasse de thé ou de café !

Je voudrais également remercier le personnel du LCPP qui m'a accompagnée au cours de ces trois années. Un grand merci à Laure Mimouni, Patrick Le-Bars, Jean-Baptiste Clause, Philippe Benhaïem, Freddy Msika, Paula Leitao, Cécile Fernandes et encore bien d'autres.

Un grand merci plus particulier à Anne pour les lys du renouveau, qui même si j'étais bien sceptique à la base, se sont montrés particulièrement vrais (enfin plutôt la lettre psychédélique qui les accompagnaient) !! Merci également pour avoir pris de ton temps pour m'aider sur différents points professionnels ! Et promis, je passerai le jeu de la thèse au prochain thésard que je croise !

J'adresse également un très grand merci à :

Adissa pour l'organisation de tout plein de choses, pour les discussions de gym et bien d'autres choses

Nico pour avoir si bien rempli son rôle de quatrième fille du labo (surtout avec la perruque blonde, ne la perds pas !!)

Sylvie pour les « Camiiiiiiiiiiiille » qui réveillent toujours de bon matin

Delphine pour toujours tenir à jour le stock de coca, parfois très utile...

Plus sérieusement, un grand merci à tous les quatre pour votre disponibilité, pour m'avoir faite rire pendant trois ans, pour m'avoir appris votre travail avec beaucoup de patience et surtout pour m'avoir accueillie avec toujours beaucoup d'enthousiasme lors des essais sur site malgré un côté un peu catastrophe parfois ! Bref, sans vous cette thèse aurait été bien plus triste et bien moins enrichissante !

Merci à Gothounet pour les innombrables café / thés mais aussi pour les discussions mailistiques qui ont parfois été très drôles ! Oui, bon, parfois seulement hein !!

Merci à Mathieu pour avoir supporté durant un an et demi, (presque) sans rien dire, mes chants et petites danses nécessaires à ma concentration (oui oui) ! Et, plus sérieusement, un grand merci pour avoir pris de ton temps, si précieux par moments, pour me conseiller sur certains points scientifiques ou non de ma thèse.

Et surtout, un immense merci à Aurélien Thiry pour tout ce qu'il a fait au cours de ces trois ans. Quel que soit le sujet concerné, tes conseils ont toujours été pertinents et je ne pense pas exagérer en disant que si ce manuscrit est maintenant prêt, tu y es pour beaucoup ! Donc, simplement merci !

Si l'encadrement au sein du labo a été primordial au cours de ces trois ans, les soutiens plus personnels m'ont également énormément apportés. Donc un très grand merci à Vivien, Gaga, Dédé, Pierre, Vince, Juju, Sacha et bien d'autres pour avoir été là dans les bons comme les mauvais moments ! Un merci particulier à Fifi, qui certainement sans le savoir, m'a beaucoup aidée à terminer ce travail de thèse. Et surtout un très grand merci à mon colloquinou, qui a toujours répondu présent, qui m'a accompagnée, soutenue, critiquée quand cela était nécessaire, bref qui m'a toujours soutenue quoi qu'il arrive, et sans langue de bois. MERCI !

Un très grand merci également à David pour m'avoir toujours encouragée, et poussée à continuer ce doctorat malgré de gros moments de doutes et pour avoir eu bien plus souvent confiance en moi que moi-même. Merci pour tout.

Merci à Erwan pour m'avoir supportée durant la rédaction de ce manuscrit ! Ca n'a pas toujours été simple !!

Enfin, un très très grand merci à mes parents et à ma famille pour m'avoir toujours soutenue, parfois malgré quelques désaccords initiaux, donné les moyens d'aller au bout de ce que j'entreprenais et pour avoir toujours été présents lorsque j'en avais besoin.

# LISTE DES SYMBOLES

---

## Lettres romaines

A	en $s^{-1}$	Facteur pré-exponentiel
$A_\alpha$	en $s^{-1}$	Facteur pré-exponentiel pour un état d'avancement donné
$A_{\text{sain}}$	en $s^{-1}$	Facteur pré-exponentiel pour le matériau sain
$c_p$	en $J.kg^{-1}.K^{-1}$	Capacité calorifique d'un matériau
E	en kJ/mol	Energie d'activation
$E_\alpha$	en kJ/mol	Energie d'activation pour un état d'avancement donné
$E_{\text{sain}}$	en kJ/mol	Energie d'activation pour le matériau sain
m	en kg	Masse d'un échantillon ou d'un élément
$m_0$	en kg	Masse initiale d'un échantillon lors d'un essai ATG
$m_\infty$	en kg	Masse finale d'un échantillon après essai ATG
n		Ordre de la réaction considérée
R		Coefficient de corrélation entre deux séries de données
$r_p$	en $K^{-1}$	Intensité du pic de perte de masse considéré pour le calcul des propriétés cinétiques
T	en K	Température
$T_p$	en K	Température auquel se trouve un extremum de vitesse de perte de masse considéré pour le calcul des propriétés cinétiques
$\dot{T}$	en $K.s^{-1}$	Vitesse de chauffage
$T_\infty$	en K	Température du milieu ambiant loin de l'échantillon considéré
Y		Proportion de matière réagissant au cours de la réaction considérée

## Lettres grecques

$\alpha$		Avancement de la réaction
$\alpha'$		Avancement modifié de la réaction pour la prise en compte de la dégradation initiale de l'échantillon
$\alpha_{\text{FEU}}$		Avancement atteint par l'échantillon au cours de la sollicitation thermique subie lors de l'incendie
$\alpha_{\text{FEU}_i}$		Différents états d'avancement potentiellement atteints par un échantillon lors d'un incendie.
$\beta$	en $K.s^{-1}$	Vitesse de chauffage
$\lambda$	en $W.m^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique d'un matériau
$\rho$	en $kg.m^{-3}$	Masse volumique d'un matériau

## Constantes physiques

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Constante de Boltzmann

$$\sigma = 5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$$

Constante de Stefan-Boltzmann

## Abréviations

ABS	Acrylonitrile Butadiène Styène
AKTS	Advanced Kinetics Thermal Software
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyseur Thermogravimétrique
BSPP	Brigade des Sapeurs Pompiers de Paris
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
FDS	Fire Dynamics Simulator
LCPP	Laboratoire Central de la Préfecture de Police
LIFT	Lateral Ignition and Flame Spread
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PMMA	Polyméthacrylate de Méthyle
PVC	Polychlorure de Vinyle

# TABLE DES MATIERES

---

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPITRE 1. CONTEXTE : LES MATERIAUX ET OUTILS NUMERIQUES DANS L'INVESTIGATION</b> .....	5
1.1 Préambule .....	5
1.1.1 L'allumage d'une flamme d'incendie.....	5
1.1.2 Les transferts thermiques dans le matériau.....	9
1.1.3 Comportement thermique d'un solide.....	10
1.1.3.1 Comportement thermiquement mince .....	11
1.1.3.2 Comportement thermiquement épais .....	12
1.1.4 Bilan.....	13
1.2 L'outil numérique dans l'investigation.....	13
1.2.1 Les codes à zone .....	14
1.2.2 Les codes à champs .....	16
1.2.3 Applications à l'investigation incendie .....	18
1.2.4 Introduction de la notion de points de comparaison.....	20
1.3 La décomposition thermique .....	21
1.3.1 Généralités sur les polymères.....	21
1.3.2 Décomposition et dégradation thermique.....	22
1.3.2.1 Définitions .....	22
1.3.2.2 L'échauffement et la décomposition d'un corps.....	22
1.3.3 Aspects chimiques de la décomposition thermique des polymères.....	23
1.3.4 Aspects physiques de la décomposition thermique des polymères .....	24
1.3.5 Aspects physico-chimiques de la décomposition thermique des polymères.....	25
1.3.6 Moyens expérimentaux mis en œuvre pour l'étude de la décomposition thermique de solides.....	27
1.4 Recherches bibliographiques sur l'utilisation des matériaux dans l'investigation incendie.....	31
1.4.1 Les suies.....	31
1.4.2 Le bois .....	33
1.4.3 Le béton.....	36
1.4.4 Le plâtre.....	38
1.4.5 Les vitrages.....	40
1.4.6 Les matières textiles.....	41

1.4.7	Les plastiques .....	43
1.4.8	Les métaux .....	46
1.5	Conclusions sur l'utilisation des matériaux pour l'investigation post-incendie .....	48
1.6	Conclusions .....	50
<b>CHAPITRE 2.</b>	<b>MODELISATION DE LA PYROLYSE .....</b>	<b>51</b>
2.1	Préambule .....	51
2.1.1	Généralités.....	52
2.1.2	Origines de la loi d'Arrhénius.....	53
2.1.3	Modèles de pyrolyse .....	54
2.1.3.1	Modèles semi-empiriques .....	54
2.1.3.2	Modèles mathématiques .....	55
2.2	Méthode par <i>model-fitting</i> .....	56
2.2.1	Description des modèles .....	56
2.2.2	Détermination des paramètres cinétiques .....	59
2.2.2.1	Détermination à partir de données expérimentales .....	59
2.2.2.1.1	Méthode.....	59
2.2.2.1.2	Limites de cette approche .....	60
2.2.2.2	Optimisation par algorithmes génétiques.....	61
2.2.2.2.1	Methodologie .....	61
2.2.2.2.2	Limites de l'optimisation par algorithmes génétiques .....	62
2.2.3	Conclusions .....	62
2.3	Approche isoconversionnelle .....	63
2.3.1	Modélisation de la pyrolyse selon l'approche isoconversionnelle.....	64
2.3.1.1	Méthode de Kissinger.....	64
2.3.1.2	Méthode différentielle : méthode de Friedman .....	66
2.3.1.3	Méthodes intégrales.....	67
2.3.1.3.1	Méthode d'Osawa – Flynn – Wall.....	68
2.3.1.3.2	Méthode de Kissinger – Akahira – Sunose .....	68
2.3.1.3.3	Méthode non-linéaire intégrale.....	69
2.3.1.4	Bilan sur les méthodes isoconversionnelles de modélisation de la pyrolyse 69	
2.3.2	Logiciel de détermination des propriétés cinétiques AKTS .....	70
2.3.3	Applications.....	71
2.3.4	Conclusions sur l'approche isoconversionnelle de la pyrolyse.....	72
2.4	Cinétique chimique et analyse thermique.....	72
2.4.1	Dispositif expérimental utilisé .....	73
2.4.2	Phénomènes physiques influençant la mesure.....	74
2.4.2.1	Poussée d'Archimède .....	74

2.4.2.2	Force de trainée .....	75
2.4.2.3	Autres facteurs d'influence .....	75
2.4.2.4	Courbe à blanc.....	76
2.4.3	Sensibilité de la mesure aux conditions expérimentales.....	76
2.4.3.1	Décomposition thermique du PMMA .....	76
2.4.3.2	Analyse de répétabilité .....	77
2.4.3.3	Influence de la vitesse de chauffage .....	78
2.4.3.4	Influence de la masse de l'échantillon .....	79
2.4.4	Bilan de l'étude de sensibilité .....	81
2.5	Conclusions .....	82
<b>CHAPITRE 3.</b>	<b>APPROCHE QUANTITATIVE PAR UTILISATION DE L'ATG.....</b>	<b>83</b>
3.1	Essais en laboratoire.....	84
3.1.1	ABS au four tubulaire .....	85
3.1.2	PVC au four tubulaire .....	88
3.1.3	PMMA au four tubulaire.....	91
3.1.4	Dents au cône calorimètre.....	93
3.1.5	Bilan.....	95
3.2	Etude sain / brûlé suite aux essais de Dole.....	96
3.2.1	Protocole des essais sur site.....	96
3.2.1	Photographies des cibles .....	98
3.2.2	Résultats ATG : Prises de courant .....	99
3.2.3	Résultats ATG : PVC.....	101
3.2.4	Résultats ATG : Bouteilles d'eau .....	102
3.2.5	Uniformité de la température autour d'une cible .....	104
3.2.6	Bilan .....	106
3.3	Etude sain / brûlé : Application au plâtre .....	106
3.3.1	Essais ATG .....	106
3.3.2	Résultats de l'étude sain / brûlé.....	107
3.3.2.1	Feu dans le bureau .....	107
3.3.2.2	Feu dans le salon.....	109
3.3.3	Vérification des résultats .....	110
3.3.3.1	Feu dans le bureau .....	111
3.3.3.2	Feu dans le salon.....	113
3.3.4	Bilan.....	114
3.4	Application à un cas réel .....	114
3.4.1	Répétabilité des essais ATG sur l'échantillon sain .....	116
3.4.2	Résultats de l'étude sain / brûlé.....	117

3.4.3	Bilan sur cette étude sain / brûlé .....	117
3.5	Conclusions .....	118
<b>CHAPITRE 4.</b>	<b>METHODE COUPLEE .....</b>	<b>121</b>
4.1	Préambule .....	121
4.2	Mise en place de la méthode .....	123
4.2.1	Présentation générale .....	123
4.2.2	Détermination de la valeur numérique de l'avancement en fin de scenario ...	125
4.2.3	Détermination de l'état d'avancement $\alpha_{FEU}^k$ de l'échantillon brûlé.....	125
4.2.3.1	Théorie.....	126
4.2.3.2	Simulation de l'essai ATG sur l'échantillon brûlé. ....	127
4.2.3.3	Comparaison des thermogrammes .....	128
4.2.4	Synthèse sur la méthode couplée développée .....	128
4.3	Vérification et validation du modèle.....	129
Etapes de la vérification.....		130
Etapes de la validation.....		130
4.3.1	Vérification du modèle.....	131
4.3.1.1	Les propriétés cinétiques .....	131
4.3.1.2	La loi d'Arrhénius .....	133
4.3.1.3	Le calcul du $R^2$ .....	135
4.3.1.4	Stabilité du modèle.....	136
4.3.1.4.1	Dépendance aux données d'entrée .....	137
4.3.1.4.2	Influence du pas de temps .....	139
4.3.1.5	Synthèse sur la vérification du modèle .....	143
4.3.2	Validation du modèle.....	143
4.3.2.1	Reproduction d'un essai ATG pour des mécanismes mono- réactionnels.....	144
4.3.2.2	Reproduction d'un essai ATG pour des mécanismes pluri-réactionnels .	145
4.3.2.3	Reproduction de l'influence de la vitesse de chauffage .....	147
4.3.2.4	Obtention du $\alpha_{FEU}$ .....	149
4.3.2.5	Incertitudes du programme.....	151
4.3.2.6	Bilan sur la validation .....	153
4.4	Comparaison modèle par « triplet cinétique » / modèle isoconversionnel.....	154
4.4.1	Comparaison sur des mécanismes mono-réactionnels .....	154
4.4.2	Comparaison sur des mécanismes pluri-réactionnels.....	158
4.4.3	Bilan de cette comparaison .....	162
4.5	Comparaison numérique / expérimental.....	163
4.5.1	Méthodologie.....	163
4.5.2	Limites de cette approche .....	165

4.6	Conclusions .....	166
<b>CHAPITRE 5. VALIDATION DES METHODES DEVELOPPEES : APPLICATION A UN</b>		
<b>ESSAI A GRANDE ECHELLE .....</b>		
5.1	Campagne d'essais antérieure.....	169
5.1.1	Métrologie .....	170
5.1.2	Résultats .....	171
5.2	Protocole expérimental .....	174
5.2.1	Mise en place des matériaux.....	174
5.2.1.1	PET .....	175
5.2.1.2	PVC .....	175
5.2.1.3	ABS.....	175
5.2.1.4	Plâtre .....	176
5.2.2	Charge calorifique et ventilation .....	176
5.2.3	Disposition des capteurs .....	177
5.3	Résultats des essais grandeur réelle .....	179
5.3.1	Relevés de température .....	179
5.3.2	Influence du positionnement du thermocouple .....	182
5.3.3	Conclusions .....	183
5.4	Application des méthodologies développées aux éléments dégradés .....	184
5.4.1	Répétabilité des essais sur les matériaux sains .....	184
5.4.2	PET .....	186
5.4.2.1	Etude sain / brûlé .....	186
5.4.2.2	Application du modèle cinétique .....	187
5.4.2.3	Bilan sur le PET .....	189
5.4.3	ABS.....	189
5.4.3.1	Etude sain / brûlé .....	189
5.4.3.2	Application du modèle cinétique .....	191
5.4.3.3	Bilan sur l'ABS. ....	192
5.4.4	PVC .....	193
5.4.4.1	Etude sain / brûlé .....	193
5.4.4.2	Application du modèle cinétique .....	195
5.4.4.3	Bilan sur le PVC .....	196
5.4.5	PLATRE .....	197
5.4.5.1	Etude sain / brûlé .....	197
5.4.5.2	Application du modèle cinétique .....	197
5.4.5.3	Bilan sur le plâtre .....	198
5.4.6	Bilan des études sain / brûlé .....	199

5.4.7	Bilan sur les applications du modèle cinétique. ....	199
5.5	Conclusion .....	200
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b> .....		<b>203</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....		<b>207</b>
<b>ANNEXES</b> .....		<b>215</b>
	ANNEXE 1. LE CLASSEMENT M .....	216
	ANNEXE 2. DETERMINATION DES TEMPERATURES CARACTERISTIQUES A PARTIR D'UN THERMOGRAMME .....	219
	ANNEXE 3. METROLOGIE DES PREMIERS ESSAIS A VILLENEUVE-SAINT-GEORGES .....	222
	ANNEXE 4. PHOTOGRAPHIES DES CIBLES APRES LES ESSAIS DE VILLENEUVE- SAINT-GEORGES.....	225
<b>TABLE DES FIGURES</b> .....		<b>229</b>
<b>TABLE DES TABLEAUX</b> .....		<b>235</b>

# INTRODUCTION

---

La maîtrise du feu par l'*Homo Erectus* a constitué une avancée considérable dans l'histoire de l'évolution de l'espèce humaine. Après l'avoir apprivoisée puis contrôlée, l'Homme s'est servi de la chaleur émise par un foyer pour chauffer ses aliments, fabriquer des outils de chasse plus résistants, mais surtout, pour se protéger de ses prédateurs. Tout au long de l'évolution de l'Homme, le feu est présent et est vecteur de développements. Toutefois, lorsque cet élément n'est plus maîtrisé, les conséquences peuvent être dramatiques. L'Histoire recèle en effet de quantité d'évènements tragiques liés à l'action destructrice des flammes, tant d'un point de vue matériel (parties de villes entières détruites, de forêt ou de monuments importants) qu'humain. Le premier récit d'un incendie de grande importance est fourni par Homère dans l'Illiade. D'après cette épopée et les fouilles menées dans les ruines de cette ville, en -1184 ou -1183 avant J-C., un incendie s'est produit dans la ville de Troie et en a détruit une part importante selon les archéologues. Au XVII<sup>ème</sup> siècle, le grand incendie de Londres s'est propagé durant 3 jours, suite à un départ de feu dans une boulangerie et détruisit 80% de la ville. Ce sinistre entraîna des émeutes dans la ville sur fond de tensions religieuses. Un autre incendie d'une durée de trois jours se produisit en 1906 à San Francisco. Ce sinistre, provoqué par un tremblement de terre, détruisit une très grande partie de la ville, qui a par la suite été reconstruite. Toutefois, le souvenir de cet évènement est toujours présent dans les mémoires.

A une époque plus récente, de nombreux incendies ont marqué les esprits pour leurs importantes conséquences économiques ou en terme de bilan humain. Quelques exemples peuvent être cités : le feu dans le tunnel du Mont-Blanc qui causa la mort de 39 personnes et engendra la fermeture de cette liaison entre la France et l'Italie durant trois ans ; l'incendie dans un immeuble boulevard Vincent Auriol en 2005 à Paris dans lequel périrent 17 personnes. Ce sinistre ne constitue qu'un exemple de la série d'incendies ayant eu lieu sur la plaque parisienne durant l'été 2005 et qui entraînent la mort de plus de 36 personnes. Un dernier exemple pourrait être celui de 2012, l'incendie d'une tour d'habitation à Roubaix qui, suite à une propagation par les éléments de façade, détruisit l'immeuble dans sa quasi-intégralité.

L'action destructrice du feu sur les biens et les personnes n'est donc plus à démontrer. Cette spécificité rend alors particulièrement complexe la réalisation d'enquêtes post-incendies, du fait de la disparition totale ou partielle des traces et indices durant le sinistre. Un second obstacle à l'investigation est lié à la pollution de la scène d'incendie par les services de secours, soit par la projection d'eau ou de mousse d'extinction, soit par la réalisation d'un déblai qui, pour limiter le risque de reprise de feu, engendre parfois la destruction d'éléments restants. Enfin, le développement d'un incendie est grandement dépendant de très nombreuses conditions environnementales, comme la ventilation, la quantité de combustible initialement présente sur la scène d'incendie, l'aspect temporel de l'intervention des services de secours, l'action des occupants, etc. Il existe donc de nombreux obstacles à la réalisation d'investigations post-incendie.

En fonction du contexte, cause et/ou origine inconnues, nécessité d'assurer la gestion des traces et indices pour la procédure, une enquête est conduite dans le cadre de la flagrance. Un enquêteur spécialisé en investigations post-incendie est alors mandaté et des réponses rapides sur l'origine et la cause du sinistre lui sont demandées. Les principales sources d'informations sont alors les traces laissées par le feu sur les éléments restants sur la scène

d'incendie (parois, boiseries, éléments plastiques, vitrages,...) et les témoignages recueillis au cours de l'enquête policière classique. Toutefois, cette tâche est particulièrement complexe au vu du nombre important de paramètres d'influence détaillés dans le paragraphe précédent et de l'aspect destructeur du feu. Il arrive donc régulièrement que les circonstances de l'incendie ne puissent être déterminées dans le délai imparti.

Dans le cas d'affaires ayant entraîné d'importants dommages matériels et/ou corporels, voire des décès et lorsque l'enquête de flagrance n'a pas permis la détermination des causes et circonstances du sinistre, la justice peut nommer un expert afin de d'adjoindre les compétences d'un spécialiste en vue d'une meilleure compréhension des faits et, potentiellement, de l'éclairer dans sa recherche des différentes responsabilités. Dans un tel cas, l'expert dispose d'une durée nettement plus importante pour réaliser son investigation.

Au cours de la décennie précédente, de nombreuses améliorations ont été apportées aux techniques d'investigations post-incendie. En effet, jusqu'à il y a une dizaine d'années, les experts tendaient à se baser uniquement sur leur propre expérience et cherchaient à rapprocher les dégradations observées à d'autres investigations qu'ils avaient menées précédemment.

Cette forme d'empirisme n'est plus acceptée par la justice, qui demande désormais à l'expert de fournir des preuves tangibles pour appuyer ses conclusions. « Philosophia » fournit la définition suivante pour le terme de preuve : *« De façon générale, une preuve est une proposition permettant d'assurer qu'une autre proposition est vraie. Mais cette proposition qui est la preuve peut (et même le plus souvent doit) renvoyer à un objet »*. Toujours selon cette référence, différentes sortes de preuves existent et notamment la preuve empirique, scientifique et non scientifique qui se définit comme suit : *« Une affirmation 'A' est prouvée si on peut la corroborer par une observation. Une observation sera considérée comme scientifiquement valable si elle est mesurable reproductible à un jugement intersubjectif ce qui explique que certains phénomènes difficilement mesurables ou reproductibles ne sont pas considérés comme scientifiquement pertinents ou sont très débattus et contestés avant de pouvoir être considérés comme tels »*. Une compréhension des phénomènes physico-chimiques liés à l'incendie est donc demandée et les éléments considérés comme discriminants dans la détermination de l'origine et de la cause de l'incendie doivent être étayés par des arguments scientifiques reposant sur des aspects théoriques ou expérimentaux du feu et les théories utilisées doivent être suffisamment reconnues par la communauté scientifique.

Afin de proposer de nouvelles solutions aux investigateurs et experts post-incendies, le Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP) a engagé depuis 2005 une démarche scientifique visant à évaluer la pertinence de l'utilisation de la modélisation numérique dans le cadre d'enquêtes. Pour ce faire, un doctorat a été mené entre 2006 et 2009 au sein du LCPP, en collaboration avec le CORIA de Rouen, et les conclusions obtenues montrent l'apport d'un tel outil ainsi que ses limitations. Le principal avantage de la modélisation numérique réside dans la possibilité de tester à moindres coûts les différentes hypothèses élaborées par l'enquêteur.

Un point important relevé alors est la nécessité de confronter les résultats obtenus suite à la modélisation des différents scénarios élaborés par l'investigateur et la scène d'incendie finale. Pour ce faire, les effets du sinistre sur les éléments restants doivent être associés à des sollicitations thermiques, i.e. une exposition à des niveaux de température durant un intervalle de temps. C'est dans ce cadre que s'intègrent les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit.

Le Chapitre 1 présente alors les différents outils numériques appliqués à l'investigation post-incendie ainsi qu'un ensemble de recherches bibliographiques permettant d'associer un état

de dégradation visuel à une sollicitation thermique, pour divers matériaux, alors appelés points de comparaison. Une telle approche de la notion de points de comparaison reste toutefois très empirique et les effets visuels de la dégradation thermique d'un matériau restent dépendants des conditions environnementales (ventilation, nature de la sollicitation thermique,...). Or, toute preuve présentée dans le rapport d'un expert doit pouvoir faire l'objet d'un contradictoire, c'est-à-dire que l'expert peut être questionné sur la validité scientifique et technique de ses arguments. Ainsi, il lui est nécessaire de s'appuyer sur des éléments techniques et scientifiques tangibles permettant d'assurer la défense de tout ce qui est avancé.

Pour pouvoir exploiter des résultats de simulation numérique, il était donc nécessaire de développer une méthode fiable permettant la comparaison des résultats numériques avec la scène d'incendie. Pour ce faire, la dégradation thermique des matériaux a été analysée d'un point de vue physico-chimique en considérant les notions de pyrolyse et de cinétique chimique. Le Chapitre 2 consiste en une étude bibliographique des différents modèles de la pyrolyse développés et couramment utilisés. Deux principales approches utilisées pour reproduire ces phénomènes ont été considérées et comparées et une des ces approches a été sélectionnée.

Afin d'obtenir les informations souhaitées sur la sollicitation thermique atteinte en différents points de la scène d'incendie, la dégradation thermique des matériaux a, dans un premier temps, été considérée d'un point de vue expérimental via l'utilisation de l'analyseur thermogravimétrique (ATG). Le Chapitre 3 détaille alors les développements réalisés afin d'obtenir une estimation de la sollicitation thermique subie par un élément quelconque d'une scène d'incendie. Cette méthode permet l'obtention rapide d'informations sur les niveaux de température atteints, cependant des limitations importantes sont apparues notamment quant à la prise en compte du temps d'exposition de la sollicitation thermique.

Pour pallier ce manque d'informations, les concepts de modélisation de la pyrolyse, développés au Chapitre 2, ont été considérés et un modèle numérique développé. Le Chapitre 4 présente alors la mise en place d'une méthode couplée permettant la prise en compte des données obtenues suite à la modélisation numérique des différents scénarios développés par l'investigateur et des données expérimentales obtenues lors de l'analyse thermogravimétrique d'échantillons sains et dégradés d'un même matériau. L'idée développée dans cette partie est d'évaluer l'état de dégradation atteint par le matériau brûlé. Cette valeur est alors comparée avec l'état de dégradation théorique, qui aurait été atteint par ce même matériau pour les évolutions de la température en fonction du temps relevées à sa surface pour les différents scénarios, lors de la reconstitution numérique du sinistre. Pour ce faire, les concepts de cinétique chimique appliqués à la pyrolyse sont utilisés. Les étapes de vérification et validation requises lors du développement d'un modèle numérique sont présentées ainsi que les résultats obtenus suite à l'application du modèle cinétique à divers cas tests simples.

L'application finale de notre étude concerne l'investigation post-incendie. Ainsi, il est nécessaire de valider les développements réalisés au cours de ces trois années en conditions réelles d'incendie. Le Chapitre 5 propose une application à un cas réel des deux méthodes mises au point pour l'obtention d'informations sur la sollicitation thermique subie par divers éléments d'une scène d'incendie. Cette dernière étape s'appuie sur des essais grandeur réelle réalisés dans un caisson d'entraînement de la Brigade des Sapeurs Pompiers de Paris (BSPP). Dans ce caisson, divers éléments d'usage courant ont été dégradés et les évolutions de la température en fonction du temps à leur surface relevées. Ces données expérimentales ont alors permis de confronter les résultats obtenus suite à l'application des deux méthodes expérimentale (ATG) et numérique (modèle cinétique) aux valeurs effectivement atteintes lors des essais.



# CHAPITRE 1.

## CONTEXTE : LES MATERIAUX ET OUTILS NUMERIQUES DANS L'INVESTIGATION

---

Lors d'une investigation complexe ou d'une expertise, l'enquêteur peut souhaiter avoir recours à la simulation numérique pour valider une de ses hypothèses. Un autre avantage de la modélisation, notamment lors de procès, est la possibilité de disposer de visuels interactifs sur lesquels s'appuyer pour étayer le discours prononcé. Toutefois, si la modélisation numérique permet la simulation de nombreux scénarios d'incendies, que ce soit la cause ou l'origine qui varie, il est nécessaire de pouvoir disposer d'une méthodologie comparative pour déterminer le scénario représentant au mieux le déroulement des événements. Pour ce faire, (SUZANNE, 2009) a introduit la notion de points de comparaison entre l'état final de la scène d'incendie et les données de sortie de la simulation numérique. Les principales données extraites des différentes modélisations sont l'évolution de la température à la surface de l'élément considéré en fonction du temps en différents points de la scène d'incendie. Le concept des points de comparaison est alors de vérifier si les niveaux de dégradation relevés sur divers matériaux d'usage courant sont cohérents avec ces températures. Il faut donc pouvoir relier un état dégradé sur site de matériau à des niveaux de températures et des temps d'exposition.

L'objectif du chapitre est alors de présenter les processus physico-chimiques mis en jeu lors de la dégradation thermique de divers matériaux d'usage courant. Dès lors, après avoir effectué un bilan sur les différents codes de calcul utilisés dans l'investigation, quelques applications seront présentées. Ces applications permettront d'introduire la notion de points de comparaison et présenteront l'utilité de la mise en place d'une telle méthodologie.

Enfin, une importante étude bibliographique a été réalisée sur les effets d'une sollicitation thermique sur plusieurs matériaux retrouvés couramment sur une scène d'incendie. Cette étape vise à faire le bilan des méthodes actuelles utilisées pour estimer une sollicitation thermique à partir d'un matériau dégradé.

### **1.1 Préambule**

Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'effet de la chaleur émise par un foyer (incendie) sur divers matériaux d'usage courant sera étudié. Toutefois, avant de détailler les mécanismes conduisant à la dégradation thermique de ces matériaux, les processus physiques et chimiques entrant en jeu dans l'allumage d'un incendie et dans le chauffage d'éléments plus ou moins éloignés du foyer vont être décrits.

#### ***1.1.1 L'allumage d'une flamme d'incendie***

Le point de départ de tout incendie est l'allumage d'une flamme sur un matériau combustible. La norme (ISO 13 943) définit cette notion d'allumage comme l'initiation de la combustion, cette dernière étant une réaction d'oxydation auto-entretenue.

Lorsqu'un solide combustible est suffisamment chauffé, des gaz inflammables sont générés. Ces gaz vont alors quitter la surface du solide et être dégagés dans une atmosphère uniquement composée d'air. Au début de cette réaction, les gaz sont en concentration trop faible pour s'enflammer. Petit à petit, une accumulation de gaz va se produire, et la limite

inférieure d'inflammabilité de ce mélange va être atteinte. Dès lors, si une source d'énergie se trouve à proximité, l'inflammation se produit. Lors de cette inflammation, les gaz sont mélangés et la flamme initiale peut être considérée comme étant de prémélange. Si la production de gaz de pyrolyse à partir de la surface du matériau est insuffisante, alors cette inflammation ne se traduit que par un flash ponctuel. Si le débit de combustible est suffisant, une flamme persistante s'établit alors au-dessus du matériau, flamme dite de diffusion (BABRAUSKAS, 2003).

Deux types d'allumages sont toutefois à distinguer : l'allumage piloté et l'auto-inflammation. La norme (ISO 13 943) définit l'allumage piloté comme l'allumage de vapeurs ou de gaz combustibles par une source d'énergie secondaire comme une flamme ou une étincelle. Le guide pour l'investigation post-incendie (NFPA 921, 2008) décrit le phénomène d'auto-inflammation comme l'initiation de la combustion par chaleur mais sans étincelle ou flamme. De son côté (BABRAUSKAS, 2003) définit l'auto-inflammation comme l'allumage soudain d'une charge de gaz dans des conditions particulières de pression et de température. Ainsi, pour atteindre l'auto-inflammation d'un matériau, un flux de chaleur bien plus important sera nécessaire par rapport au cas d'une inflammation pilotée. A titre d'illustration (KANURY, 1972) propose les valeurs suivantes pour le bois :

Mode de transfert de chaleur	Température de surface pour l'inflammation pilotée	Température de surface pour l'auto-inflammation
Rayonnement	300 – 410 °C	600 °C
Convection	450 °C	490 °C

Tableau 1 : Températures d'inflammation pilotée et d'auto-inflammation pour deux modes de sollicitation thermique

Ces mêmes notions peuvent être appliquées à l'inflammation des liquides pour lesquels la différence de température entre le point éclair (température d'inflammation pilotée) et la température d'auto-inflammation est principalement due à l'augmentation de la pression de vapeur saturante avec la température.

Ces températures peuvent sembler surprenantes à première vue, mais sont finalement cohérentes avec les phénomènes physiques mis en jeu. En ce qui concerne l'inflammation pilotée, des températures supérieures sont nécessaires lorsque le transfert thermique se fait par convection car les gaz de pyrolyse sont dilués à la surface du matériau. Dès lors, atteindre la limite inférieure d'inflammabilité nécessite un apport d'énergie plus important. Cependant, pour l'auto-inflammation, les gaz de pyrolyse sont mélangés à un air déjà chaud ce qui favorise l'inflammation spontanée.

Ces deux mécanismes d'inflammation sont schématisés ci-dessous.

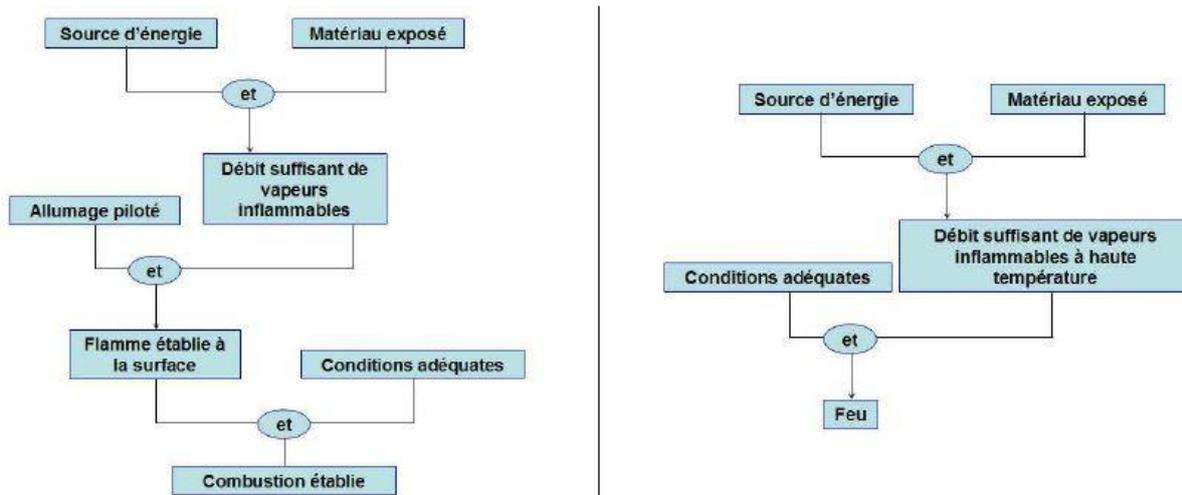


Figure 1 : Mécanismes d'inflammation : inflammation pilotée (gauche) et auto-inflammation (droite).  
Adapté de (DRYSDALE, 1999)

Le graphique précédent fait apparaître la notion de conditions adéquates dans les deux parties du schéma. Dans ce cadre précis, cette notion a notamment trait aux conditions de température et de ventilation.

Les principaux processus physiques intervenant dans l'allumage d'un incendie ont été présentés ci-dessus. Afin d'illustrer la différence entre ces deux modes d'inflammation quelques exemples en situation réelle, extraits de (SUZANNE, 2009), sont fournis ci-dessous.

« D'un point de vue investigation, l'inflammation pilotée est par exemple représentée par l'allumage d'un foyer sur un canapé à l'aide d'une flamme nue. Dans ce cas, quand une flamme est directement appliquée à un matériau à allumer, la flamme a un double rôle : elle agit à la fois comme la source d'énergie chauffant le matériau pour atteindre un débit suffisant de gaz de pyrolyse et également comme la source pilotant l'allumage des vapeurs. Pour illustrer les deux modes d'allumage, il suffit de considérer une installation électrique dans laquelle un câble s'échauffe à cause d'une surintensité. Dans un premier cas, l'isolation du câble sera chauffée à une température suffisante pour que les gaz provenant de sa dégradation puissent s'enflammer : c'est une auto-inflammation. Dans un second cas, l'échauffement sera insuffisant pour atteindre un débit massique critique de vapeur combustibles et les gaz provenant de la dégradation de l'isolation du câble nécessiteront, pour être enflammés, un apport d'énergie extérieur sous la forme d'un arc électrique par exemple : c'est une inflammation pilotée.

Le phénomène d'inflammation pilotée joue un rôle important dans la propagation d'un incendie se développant à l'intérieur d'un compartiment, comme par exemple l'intérieur d'un bus. Lorsqu'un siège est enflammé, des fumées s'accumulent en partie haute. Celles-ci rayonnent en direction des divers matériaux et en particulier ceux qui constituent les autres sièges dont les mousses et les revêtements commencent à être dégradés par thermolyse. C'est la chute de matériaux du plafond sous forme de gouttes enflammées ou de brandons qui vont piloter l'inflammation des sièges. Cet exemple est une illustration d'un phénomène de propagation très courant dans un espace confiné. En effet, de façon générale, si les matériaux qui brûlent émettent des particules incandescentes sous forme solides ou liquides, cela accélère la propagation du feu aux matériaux situés à proximité en pilotant l'inflammation. »

Les nombreuses équations régissant la combustion ne vont pas être détaillées ici. Une représentation des principaux phénomènes physiques et chimiques intervenant lors de l'inflammation d'un solide est toutefois proposée dans la Figure 2.

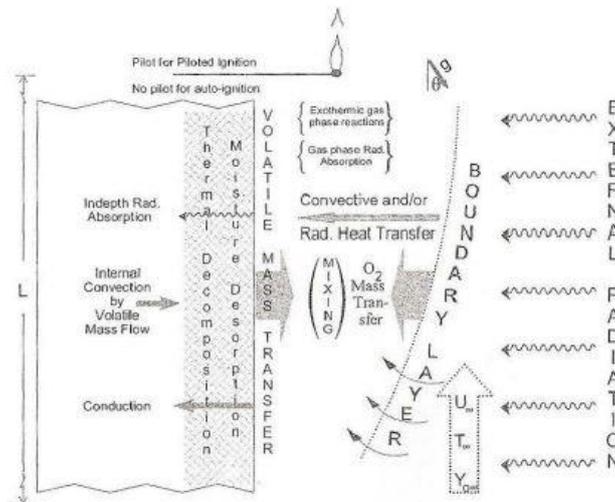


Figure 2 : Principaux processus physiques et chimiques mis en jeu lors de l'inflammation d'un solide par une source de chaleur rayonnante (BABRAUSKAS, 2003)

Lorsqu'un matériau est soumis à une sollicitation thermique, plusieurs modes de transferts thermiques vont permettre l'échauffement d'un matériau. La chaleur va alors s'accumuler jusqu'à ce que la température seuil de la pyrolyse soit atteinte. A cet instant, les vapeurs combustibles créées par ce phénomène physico-chimique rejoignent la surface du matériau par convection. Dès lors, ces gaz combustibles vont être mélangés à l'air ambiant et lorsque, d'une part, les conditions de température sont suffisantes et/ou qu'une flamme est présente, et, que d'autre part la limite inférieure d'inflammabilité (i.e. la concentration en gaz combustible est suffisante) est atteinte, la combustion est initiée. La combustion d'un matériau se produit donc en réalité en phase gazeuse. Il y a cependant quelques cas où la combustion est particulièrement proche de la surface du matériau, comme dans le cas du bois par exemple. En effet, lorsque la couche de charbon de bois devient importante, les émissions de vapeurs combustibles vont être bloquées sous cette couche et le siège de la combustion se situera sous les premiers charbons. Pour plus de détails sur les équations de transport de masse et d'énergie, des nombreuses informations peuvent être trouvées dans (DRYSDALE, 1999) et (QUINTIERE, 2006).

Toutefois, dans le cadre de ces travaux de thèse, nous allons nous intéresser principalement aux transferts thermiques au sein du matériau et ce, avant toute combustion. Ce choix est motivé par la nécessité de disposer d'éléments non entièrement détruits par les flammes afin d'appliquer la méthodologie d'investigation post-incendie développée au cours de ce travail. Or, pour de nombreux matériaux d'usage courant tels que les thermoplastiques, la dégradation thermique se produit sur une plage relativement réduite de températures et pour des températures inférieures à 600°C. La présence de flamme dans leur proche environnement engendre donc bien souvent la combustion intégrale de la matière. Ainsi, ce sont principalement les échanges de chaleur au sein du matériau en l'absence d'une flamme qui vont être considérés dans cette étude. Seule la formation de charbons sera étudiée plus en détails dans la suite de ce document. En effet, lorsque des éléments carbonisent, comme le bois, une quantité importante d'informations peut être obtenue par l'analyse de ces matériaux dans le cadre d'investigations post-incendies.

## 1.1.2 Les transferts thermiques dans le matériau

Lorsqu'un matériau est soumis à une sollicitation thermique, le bilan énergétique à la surface s'écrit de la manière suivante :

$$\dot{q}'' = \underbrace{h(T_s - T_{air})}_{\text{Convection}} - \underbrace{\lambda \frac{\partial T}{\partial x}}_{\text{conduction}} + \underbrace{F \varepsilon \sigma (T_{air}^4 - T_s^4)}_{\text{rayonnement}} + \underbrace{\Delta H \cdot \dot{\omega}}_{\text{source interne}} \quad (1)$$

L'équation (1) fait alors apparaître quatre mécanismes entrant en jeu dans l'échauffement de la surface d'un matériau : la convection, la conduction, le rayonnement et une source d'énergie interne. Dans cette équation,  $T_s$  représente la température à la surface du solide et  $T_{air}$  la température de l'air ambiant.

La convection est un mécanisme de transfert de chaleur se produisant vers ou à partir du solide impliquant des mouvements internes ou du fluide environnant. Le coefficient de transfert associé, appelé coefficient de transfert convectif,  $h$  en  $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ , n'est pas une constante propre au matériau mais dépend des caractéristiques du système, de la géométrie du solide et des propriétés du fluide. Il est également fonction de la température. La détermination de ce coefficient est toujours un axe majeur de recherche dans le domaine de la mécanique des fluides tant de nombreux paramètres sont à considérer. Des valeurs comprises entre 5 et 25  $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  sont avancées pour des échanges sous forme de convection naturelle et entre 10 et 500  $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  pour de la convection forcée (i.e. lorsque le flux d'air est forcé mécaniquement) dans l'air. Les transferts de chaleur par convection sont développés plus en détail dans les références suivantes : (DRYSDALE, 1999) et (ATREYA, 2002).

La conduction est un mode de transfert associé aux solides qui engendre une transmission de la chaleur de la zone chaude vers la zone froide. La quantité de chaleur transmise dépend de  $\lambda$  la conductivité thermique du matériau considéré ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Pour plus de détails sur le transfert de chaleur par conduction, se référer à (DRYSDALE, 1999) et (ROCKETT, et al., 2002).

Le dernier mode de transfert de chaleur est le rayonnement. Selon la loi de Stefan-Boltzmann, l'énergie émise par un corps est proportionnelle à la température du corps à la puissance 4. La quantité d'énergie reçue par le matériau considéré dépend alors de  $\sigma$ , la constante de Boltzmann qui vaut  $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$  et d' $\varepsilon$ , l'émissivité du matériau. Un corps noir, considéré comme un parfait émetteur, a une émissivité égale à 1. Enfin, dans l'équation (1),  $F$  est le facteur de forme radiatif qui dépend des relations géométriques entre le corps qui émet et celui qui reçoit. Plus de détails sur les transferts de chaleur par rayonnement peuvent être trouvés dans (DRYSDALE, 1999) et (TIEN, et al., 2002).

Enfin, un dernier terme est présent lors de l'écriture du bilan énergétique, il s'agit de la source interne de chaleur. Pour certains matériaux, des réactions chimiques se produisent au sein du matériau. Ces réactions peuvent être exothermiques et donc fournir de l'énergie supplémentaire au matériau ou endothermiques et agissent alors comme puits énergétique. L'effet Joule créé par la dissipation d'énergie dans un fil électrique permet d'illustrer cette notion de source interne de chaleur.

### 1.1.3 Comportement thermique d'un solide.

Lorsqu'un solide est soumis à une sollicitation thermique, deux principaux comportements peuvent être distingués : thermiquement mince ou thermiquement épais.

Un solide est dit mince (ou fin) lorsque son inertie thermique est suffisamment faible pour pouvoir considérer comme uniforme, la température en tout point de son volume. Ainsi, une faible quantité d'énergie est nécessaire pour atteindre sa température d'inflammation ; les solides thermiquement minces ont donc tendance à s'enflammer rapidement lorsqu'ils sont soumis à une source de chaleur suffisante. A l'inverse, la chaleur apportée à un solide thermiquement épais sera diffusée par conduction au sein du volume, ce qui limitera l'augmentation de température de la surface du matériau. L'inflammation sera d'autant plus lente que l'inertie thermique du solide est importante. La caractérisation du comportement thermique du matériau est donc primordiale pour déterminer ses propriétés d'inflammation.

Le premier critère permettant de définir si un solide peut être considéré comme thermiquement fin ou non est le nombre de Biot. Ce nombre adimensionné est défini comme suit :

$$Bi = \frac{hL}{\lambda} \quad (2)$$

Dans cette équation,  $h$  représente le coefficient de transfert convectif et / ou radiatif selon la nature de la sollicitation thermique appliquée à la surface du matériau,  $L$  une longueur caractéristique (généralement l'épaisseur du matériau) et  $\lambda$  la conductivité thermique du matériau. Il est communément admis qu'un solide a un comportement thermiquement fin lorsque son nombre de Biot est très inférieur à 0,1 i.e. que les effets de la conduction prévalent sur les échanges thermiques en surface.

L'application de l'équation (2) requiert donc la connaissance du coefficient d'échanges thermiques convectifs et / ou radiatifs. Cette donnée est toutefois difficilement déterminable dans de nombreuses situations. Un autre critère d'évaluation du comportement thermique des solides est donc nécessaire.

Une autre approche consiste à évaluer la profondeur de pénétration de la sollicitation thermique dans l'épaisseur du matériau. Lorsqu'un corps est soumis à un flux de chaleur surfacique, une onde thermique diffuse dans l'épaisseur. Dès lors, un corps sera considéré comme thermiquement épais lorsque la profondeur caractéristique de pénétration de la sollicitation thermique  $\delta_t(t)$  est inférieure à son épaisseur  $L$ . L'expression de cette variable physique est la suivante.

$$\delta_t(t) = \sqrt{at} \quad (3)$$

Dans l'équation (3),  $a$  représente la diffusivité thermique du matériau et a pour expression

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (4)$$

Dès lors, lorsque  $\delta_t(t)$  devient supérieure à l'épaisseur  $L$ , la température est considérée comme uniforme au sein du solide. L'élément considéré a donc un comportement thermiquement fin.

Afin de disposer d'ordres de grandeurs pour les principales propriétés des matériaux, le Tableau 2 donne les valeurs de quelques propriétés thermiques de matériaux d'usage courant.

Matériau	$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	C <sub>p</sub> (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	a (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\lambda\rho c_p$ (W <sup>2</sup> .s.m <sup>-4</sup> .K <sup>-2</sup> )
Cuivre	387	380	8940	1,14.10 <sup>-4</sup>	1,3.10 <sup>9</sup>
Acier (léger)	45,8	460	7850	1,26.10 <sup>-5</sup>	1,6.10 <sup>8</sup>
Brique	0,69	840	1600	5,2.10 <sup>-7</sup>	9,3.10 <sup>5</sup>
Béton	0,8 – 1,4	880	1900 – 2300	5,7.10 <sup>-7</sup>	2.10 <sup>6</sup>
Verre	0,76	840	2700	3,3.10 <sup>-7</sup>	1,7.10 <sup>6</sup>
Plâtre	0,48	840	1440	4,1.10 <sup>-7</sup>	5,8.10 <sup>5</sup>
PMMA	0,19	1420	1190	1,1.10 <sup>-7</sup>	3,2.10 <sup>5</sup>
Air	0,026	1040	1,1	2,2.10 <sup>-5</sup>	-

Tableau 2 : Propriétés thermiques de quelques matériaux d'usage courant

La dernière colonne du tableau ci-dessus propose les valeurs de l'effusivité thermique au carré. Cette propriété thermique du matériau représente la capacité d'un corps à absorber la chaleur. Plus un corps possède une effusivité importante, moins il s'échauffera vite.

Les propriétés thermiques présentées ici sont constantes. Or, lors de la chauffe d'un corps, différentes transformations tant chimiques que physiques se produisent et peuvent modifier la composition du matériau. De même, la formation d'une couche de carbone à la surface d'un matériau carbonisant lors de sa dégradation thermique ou l'effet de bullage retrouvé lors de la pyrolyse de certains thermoplastiques engendre des changements importants dans le comportement thermique d'un matériau. Dès lors, il existe une dépendance de ces propriétés thermiques à la température. Toutefois, la mise au point de corrélation permettant d'obtenir ces variations est particulièrement complexe, des limitations existant notamment en terme de métrologie et de compréhension des phénomènes physiques mis en jeu.

Dans la suite du document, les corrélations à appliquer en fonction du comportement du solide vont être détaillées et la valeur physique principalement considérée est le temps d'inflammation. Or, il a été précisé plus haut dans le document qu'atteindre l'ignition n'était pas intéressant dans le cadre de la thèse. Si cela peut sembler paradoxal, il n'en est rien. En effet, l'étude du comportement thermique d'un solide va permettre de déterminer jusqu'à quand un élément de la scène d'incendie peut être chauffé avant de débiter sa combustion. Cette notion de temps d'ignition fournira donc une information sur la durée de la sollicitation thermique.

### 1.1.3.1 Comportement thermiquement mince

Considérons un matériau thermiquement fin dont la face arrière est isolée. Le bilan énergétique au sein du matériau donne :

$$L\rho c_p \frac{dT}{dt} = \dot{q}_i'' - h_t(T - T_\infty) \quad (5)$$

Avec  $\dot{q}_i''$  le flux incident,  $h_t$  le coefficient d'échange thermique total (radiatif + convectif) et L l'épaisseur du solide. En appliquant un changement de variable à l'équation (5), l'expression de la température suivante est obtenue :

$$T - T_\infty = \frac{\dot{q}_i''}{h_t} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h_t t}{\rho c_p L}\right) \right] \quad (6)$$

Quintiere définit alors le temps d'inflammation comme la somme de trois temps caractéristiques :

$$t_{ig} = t_{ch} + t_r + t_{py} \quad (7)$$

Avec

- $t_{ch}$  le temps caractéristique chimique i.e. le temps nécessaire pour atteindre l'inflammation pilotée
- $t_r$  le temps caractéristique de résidence i.e. le temps nécessaire pour que le gaz combustible et l'oxygène réagissent
- $t_{py}$  le temps de pyrolyse de la phase solide i.e. le temps nécessaire pour que la surface du matériau atteigne la température critique de pyrolyse.

De manière générale (QUINTIERE, 2006), lorsque l'inflammation est pilotée, le temps d'inflammation du matériau est assimilé au temps de pyrolyse. On a alors  $t_{ig} \approx t_{py}$ .

Dès lors, en considérant la température de pyrolyse dans l'expression (6), le temps d'ignition s'exprime comme suit

$$t_{ig} = \frac{\rho c_p L}{h_t} \ln \left( \frac{\dot{q}_i''}{\dot{q}_i'' + h_t (T - T_\infty)} \right) \quad (8)$$

Enfin, pour les temps d'inflammation très courts, un développement limité du premier ordre de l'exponentielle dans l'équation (6) donne :

$$t_{ig} = \frac{\rho c_p L (T_{ig} - T_\infty)}{\dot{q}_i''} \quad (9)$$

### 1.1.3.2 Comportement thermiquement épais

Soit un corps semi-infini initialement à  $T_\infty$  soumis à un flux constant  $\dot{q}_i''$ . On considère alors l'équation de la chaleur avec les conditions aux limites suivantes.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

$$\text{En } x=0, T = T_s \quad (10)$$

$$\text{En } x \rightarrow \infty, T = T_\infty$$

Les pertes thermiques à la surface fournissent la condition aux limites suivantes :

$$\left( -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = \dot{q}_i'' - h_t (T - T_\infty) \quad (11)$$

La solution analytique du problème (10) donne l'expression de la température en fonction du temps et du flux thermique incident suivante (QUINTIERE, 2006) :

$$T_s = T_\infty + \frac{\dot{q}_i'' h_t^2 t}{h_t \lambda \rho c_p} \left[ 1 - \exp \left( \frac{h_t^2 t}{\lambda \rho c_p} \right) \operatorname{erfc} \left( \sqrt{\frac{h_t^2 t}{\lambda \rho c_p}} \right) \right] \quad (12)$$

Dès lors, en considérant que la température d'ignition correspond à la température de la surface lorsque  $t = t_{ig}$  et en appliquant les développements limités du premier ordre à

l'exponentielle et à la fonction erfc (CARSLAW, et al., 1959), l'expression suivante de  $t_{ig}$  est obtenue.

$$t_{ig} = \frac{\pi}{4} \lambda \rho c_p \left( \frac{T_{ig} - T_{\infty}}{\dot{q}_i} \right)^2 \quad (13)$$

Comme dans le cas des matériaux au comportement thermiquement mince, le terme de perte de chaleur n'est pas inclus dans l'expression du temps d'ignition. Ainsi, la formule (13) n'est valable que dans les cas où soit  $\dot{q}_i$  soit l'effusivité thermique est important.

### **1.1.4 Bilan**

La partie 1.1 propose une étude bibliographique sur les premiers instants d'un feu et sur les transferts thermiques au sein du matériau. Les différences de comportements thermiques ont été détaillées. Il est toutefois bon de préciser que les conditions de l'échauffement peuvent avoir un impact sur le comportement du matériau. Un solide ayant initialement un comportement thermiquement épais peut devenir thermiquement mince lorsque le flux thermique imposé devient suffisamment important.

De plus, comme cela a été précisé précédemment, pour être intéressants dans le cadre de ces travaux, les éléments analysés devront avoir débuté leur dégradation thermique mais ne pas l'avoir terminée. En effet, notamment dans le cadre des polymères, un matériau ayant totalement réagi ne sera pas intéressant car bien souvent aucune trace ne pourra en être exploitée. Ainsi, les principaux objets qui seront considérés seront loin du feu. La sollicitation thermique qu'ils auront subie sera alors principalement convective avec une part de rayonnement due aux fumées chaudes.

## **1.2 L'outil numérique dans l'investigation**

La motivation principale des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit est de disposer d'une méthode permettant de comparer les résultats de simulations numériques avec la scène d'incendie finale. Cette comparaison vise à valider une des hypothèses élaborées par l'investigateur durant son enquête. La simulation numérique dans l'investigation incendie constitue donc un outil supplémentaire mis à la disposition des enquêteurs dans le cadre d'investigations post-incendie.

Un très grand nombre de modèles sont toutefois disponibles. La connaissance des caractéristiques de chaque code permettra de déterminer le code le plus à même de répondre aux questions de l'investigateur. Ce choix dépendra donc des questions posées par ce dernier et du contexte de l'affaire. Dans leurs publications respectives, (FRIEDMAN, 1992) puis (OLENICK, 2003) proposent une synthèse des outils existants.

Deux grandes familles de codes sont utilisées dans le domaine de la simulation d'incendie (que ce soit pour une application en sécurité incendie ou en investigation) : les codes à zone et les codes à champs. Ces deux approches reposent sur des bilans de masse et d'énergie. Cependant les modèles de zone proposent une vision simplifiée dans l'espace des phénomènes liés à l'incendie alors que les modèles à champs reproduisent avec plus de précision la physique du feu en chaque point.

Les deux paragraphes suivants proposent une vue d'ensemble des principales caractéristiques des deux familles de codes décrites précédemment. Des exemples d'applications à des investigations post-incendie seront ensuite présentés.

### 1.2.1 Les codes à zone

Le modèle de zone divise le compartiment dans lequel se produit l'incendie en deux volumes distincts, à partir de l'hypothèse de stratification thermique due aux phénomènes de flottabilité (PEACOCK, et al., 1993) :

- Un volume chaud de gaz en partie haute
- Un volume froid en partie basse, volume libre de fumées
- La zone foyer
- Le panache de fumée

Le feu est considéré comme une source d'énergie et de masse et le foyer lui-même et son panache ne sont pas intégrés aux deux volumes définis précédemment mais agissent comme une pompe enthalpique entre la couche inférieure et la couche supérieure via un processus d'entraînement. La Figure 3 schématise les différentes zones considérées par un modèle de zone.

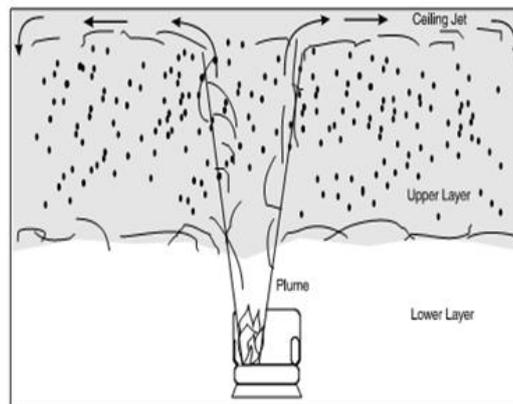


Figure 3 : Schématisation des différentes zones d'un code à zone (JONES, 2006)

Au sein de chaque zone, les caractéristiques physiques et chimiques telles que, la température ou la composition des gaz sont considérées comme uniformes à un instant donné.

Les équations de conservation de masse et d'énergie sont appliquées à chaque zone pour représenter les processus de transport et de combustion. Les échanges et la production de chaleur sont souvent donnés par des corrélations empiriques, dont les domaines de validité doivent être connus de l'utilisateur car empêchant leur utilisation dans de nombreuses configurations.

(YUN, 2006) propose un résumé des principales caractéristiques des différents codes à zones existants :

- *Foyers* : considérés comme une source produisant une quantité spécifiée de combustibles, la vitesse de combustion dépendant de la concentration en oxygène
- *Panaches et couches de fumées* : le modèle de panache adopté permet la prédiction de l'entraînement des fumées et inclue les transferts de masse et d'enthalpie
- *Écoulements* : deux types d'écoulements, horizontaux et verticaux, sont déterminés via une différence de pression à travers l'ouverture. Les pressions sont calculées par la loi de Bernoulli.

- *Transferts de chaleur* : les propriétés thermo-physiques des matériaux solides sont supposées constantes pour les transferts radiatifs et convectifs. Cette hypothèse n'est pas vérifiée en ce qui concerne les transferts radiatifs puisque l'émissivité d'un matériau est fonction de la concentration en espèces gazeuses, qui varie tout au long de la combustion
- *Concentration en espèces et dépôts* : un schéma de combustion basé sur l'équilibre carbone-hydrogène-oxygène est utilisé pour estimer le taux de production des espèces

Dans les faits, l'interface entre les deux volumes de contrôle n'est pas parfaitement définie et dépend de la taille de la pièce et du débit calorifique du feu modélisé (GUILLAUME, 2006). Dans la majorité des cas, le critère physique permettant de positionner l'interface est la température. Cependant, quelques auteurs se basent sur la notion de visibilité pour en définir la position.

Si on utilise un modèle à zones dans des conditions qui respectent les hypothèses liées aux modèles et les domaines de validité des corrélations empiriques, les résultats seront assez précis pour certains paramètres, comme par exemple la température moyenne de fumée. Le principal avantage de ces codes est la rapidité de calcul. Ainsi, une première estimation des niveaux de températures atteints en partie haute de la ou des pièces modélisées peut être obtenue facilement et rapidement. Cette caractéristique est particulièrement intéressante au vu de la méthodologie d'application des outils numériques pour l'investigation ; l'idée initiale des travaux de thèse étant, pour un accident réel, la modélisation de plusieurs scénarios en faisant varier les causes et la cinétique de feu. La simulation des différents scénarios via des modèles à zones permet une première discrimination des scénarios irréalistes vis-à-vis de la scène d'incendie finale.

Les principaux modèles de zone utilisés dans le cadre de l'investigation incendie sont OZONE et CFAST.

OZONE est un logiciel mono-compartiment développé par l'Université de Liège (CADORIN, et al., 2003). La principale application du logiciel est la détermination de l'impact thermique d'un feu sur une structure. Cette particularité peut être utile lors de l'utilisation d'un tel code dans le cadre d'investigations post-incendies. En effet, lorsque des structures béton et acier ont été sollicitées très fortement, des dégradations caractéristiques sont observées. L'utilisation d'un logiciel tel que OZONE permet de déterminer si les températures nécessaires pour atteindre ces niveaux de dégradation ont été atteintes durant l'incendie pour les différents scénarios modélisés.

Si ce logiciel est parfois utilisé au LCPP dans le cadre de ses enquêtes post-incendie, il lui est souvent préféré CFAST qui permet la modélisation de plusieurs compartiments. Ainsi, plusieurs pièces peuvent être modélisées et les écoulements de fumées représentés. La validation de ce logiciel est présentée dans la référence (JONES, 2006). Les principales caractéristiques de ce logiciel sont présentées dans la suite de ce document.

CFAST a été développé dans les années 1990 au NIST (National Institute of Standards and Technology, Etats Unis). Une importante limitation de ce code est l'absence de modèle de croissance pour le foyer. Le foyer est en effet modélisé via une source prescrite que l'utilisateur impose lors de la création du scénario. Si ces données peuvent être relativement connues par la réalisation d'essais en laboratoire (cône calorimètre ou chambres SBI par exemple), la question du changement d'échelle pose problème. De nombreux travaux ont en effet prouvé que les caractéristiques des foyers déterminées à petite échelle sont rarement toujours utilisables aux échelles supérieures. L'utilisateur doit donc toujours conserver un esprit critique sur les données d'entrées qu'il implémente dans le code. Cette remarque est particulièrement vraie lorsque l'on cherche à reconstituer un sinistre étant donné que les caractéristiques des foyers à échelle réelle peuvent difficilement être obtenues.

A titre d'illustration, la Figure 4 propose une capture d'écran de l'évolution des températures lors d'une modélisation multi-compartiments réalisée sous CFAST.

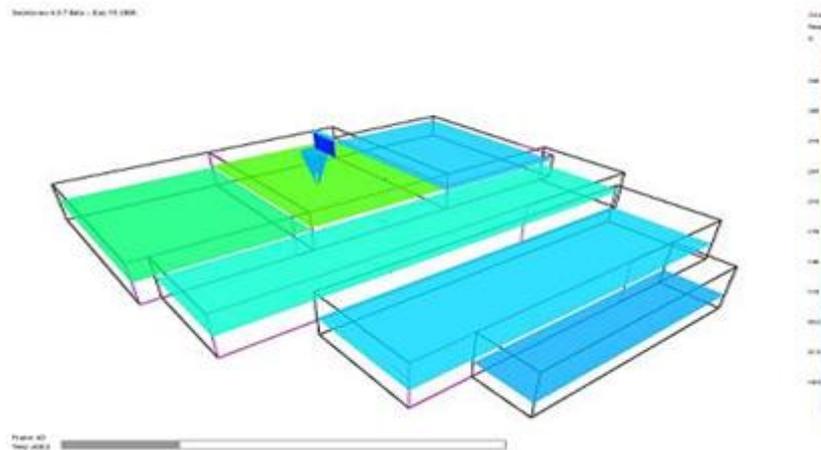


Figure 4 : Exemple de modélisation réalisée sous CFAST

L'objectif de cette partie était de présenter les principales caractéristiques des codes pouvant être appliqués à l'investigation, les équations et les relations utilisées dans les codes ne sont donc pas détaillées. Pour plus d'informations, les références (QUINTIERE, 2002) et (JONES, 2001) peuvent être consultées.

La deuxième famille de codes permettant la modélisation d'incendie est celle des codes à champs. Leurs principales caractéristiques sont détaillées dans le paragraphe suivant.

### 1.2.2 Les codes à champs

Contrairement aux modèles de zones, le domaine de calcul n'est pas divisé en deux zones mais en un grand nombre de volumes infinitésimaux, que l'on appelle les mailles de calcul. De plus, si les équations implémentées dans les modèles de zones sont principalement empiriques, dans les codes CFD (Computational Fluid Dynamics) la résolution exacte des lois locales d'échange et de conservation de la masse, de l'énergie, des espèces et de la quantité de mouvement est réalisée en instationnaire et en tout point du maillage (COX, et al., 2002). La Figure 5 permet d'illustrer la notion de maillage lors de l'utilisation d'un code à champs.

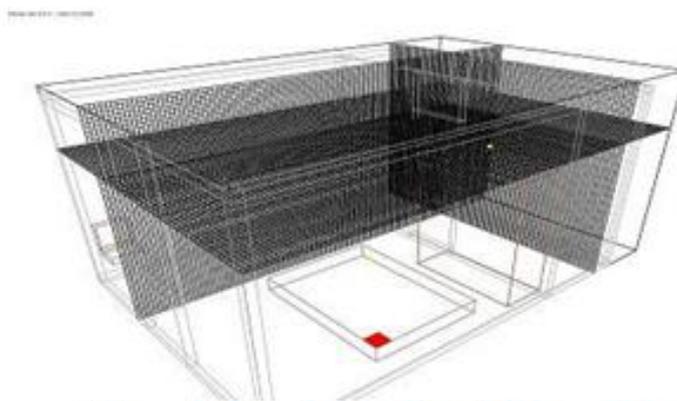


Figure 5 : Exemple de maillage réalisé sous FDS

Toutefois, malgré une augmentation régulière de la puissance de calcul des machines, l'utilisateur est toujours limité en nombre de mailles. Ce qui veut dire que les phénomènes

physico-chimiques qui se produisent à une échelle inférieure à la taille des mailles ne peuvent pas être résolus. La résolution directe des équations en tout point de l'espace est bien au-delà des capacités des calculateurs actuels. Il est donc nécessaire de modéliser ces processus aux échelles 'sous mailles' comme par exemple le rayonnement, la combustion ou encore la turbulence. Ces modélisations introduisent nécessairement une part d'erreur dans les résultats fournis.

Dans le domaine de l'incendie, un code de calcul CFD est très majoritairement utilisé, que ce soit en ingénierie de la sécurité incendie ou en investigation post-incendie. Il s'agit de FDS (Fire Dynamics Simulator) développé par le NIST. Ce code est associé à un logiciel de visualisation appelé Smokeview (FORNEY, 2012). La première version de ce code est sortie en 2000 et ne cesse d'évoluer depuis. Aujourd'hui, la version 6 est disponible. Les principales raisons de la grandissante utilisation du logiciel par la communauté incendie sont les suivantes :

- La mise en place d'un modèle est aisée
- FDS est un logiciel open-source, majoritairement codé en Fortran, disponible sur le site du NIST (<http://www.fire.nist.gov/fds/>)
- De nombreuses publications montrent sa validité dans le cadre de certaines applications
- La possibilité de visualisation des résultats via Smokeview
- La puissance de calcul nécessaire pour réaliser des simulations est raisonnable, les simulations pouvant être effectuées sur un ordinateur de bureau.

Il convient cependant de préciser que cette rapidité de calcul a été obtenue au moyen d'une hypothèse forte réalisée sur la modélisation de l'équation de pression. Cette hypothèse n'a toutefois pas été vérifiée à ce jour.

Le tableau ci-dessous fournit les principales caractéristiques techniques de FDS.

<b>Modèle hydrodynamique Solveur des équations de Navier-Stockes</b>	Faible nombre de Mach Schéma explicite prédicteur/correcteur Précision du second ordre en temps et en espace Turbulence traitée via un modèle de Smagorinsky Possibilité d'utiliser la DNS Modèle LES par défaut
<b>Modèle de combustion</b>	Fraction de mélange Les réactions ne sont plus nécessairement instantanées ou complètes Modèle de pyrolyse (triplet cinétique)
<b>Modèle de rayonnement</b>	Equation de transfert radiatif Gaz gris non dispersif Résolution numérique par volumes finis Rayonnement selon environ 100 angles discrets Les gouttes d'eau peuvent absorber et disperser le rayonnement
<b>Conditions aux limites</b>	Conditions aux limites thermiques assignées à toutes les surfaces solides

Tableau 3 : Principales caractéristiques de FDS 5

En guise d'illustration de la Figure 6 propose quelques visuels obtenus après reconstitutions numériques de sinistres réalisés au LCPP.

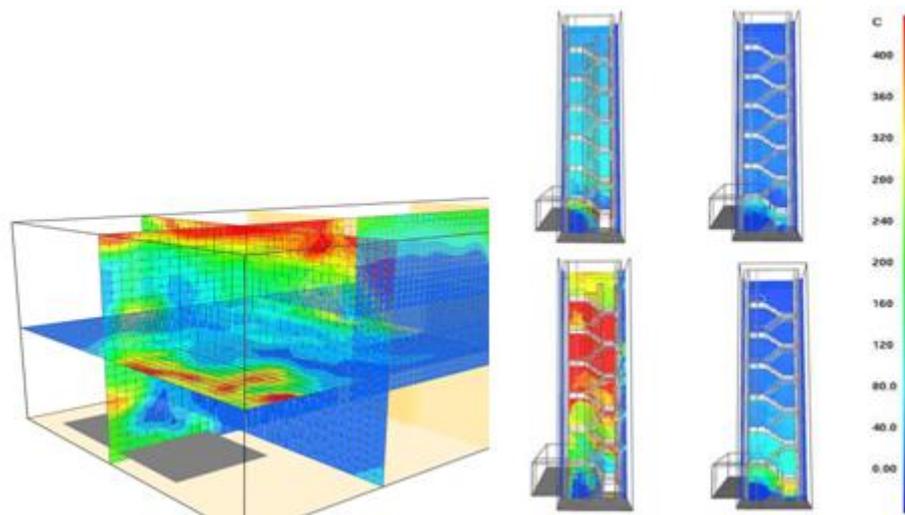


Figure 6 : Résultats de simulations FDS

L'objectif ici n'est pas de détailler les modèles implémentés dans FDS mais d'en décrire les principaux concepts. Pour plus de détails sur les équations et les modèles implémentés dans ce logiciel de simulation numériques, le lecteur peut se référer aux deux guides de FDS suivants : (McGRATTAN, et al., 2010-1) et (McGRATTAN, et al., 2010-2).

### 1.2.3 Applications à l'investigation incendie

Il a été vu dans les deux paragraphes précédents quelles sont les principales caractéristiques des deux familles de modèles appliqués à la simulation numérique d'incendies. Dans cette partie du mémoire, l'application de ces codes à la reconstitution numérique de sinistre va être détaillée via une étude bibliographique des principales études menées depuis les années 1980.

Avant de présenter des cas d'utilisation de la simulation numérique dans le cadre post-incendies, une première difficulté liée à la reconstitution de sinistres est à souligner. Un travail visant à déterminer les éléments combustibles initialement présents sur la scène d'incendie doit être effectué par l'investigateur avant toute modélisation. La recherche dans la bibliographie des éléments nécessaires à la détermination du terme source correspondant à chaque élément du mobilier devra ensuite être réalisée. Certains guides comme le celui de l'Université du Lund, (SARDQVIST, 1993) permettent l'obtention de ces informations.

En analysant les premiers recours à la simulation numérique pour la reconstitution de sinistre, il est possible de remarquer que la principale motivation était de pouvoir disposer d'informations supplémentaires sur le déroulement de l'incendie. L'origine et la cause étaient connues avec précision mais soit la propagation soit la survenue de phénomènes thermiques particuliers n'étaient pas expliqués.

La première reconstitution de sinistre a été celle de la gare de King's Cross à Londres. Cet incendie au développement particulièrement rapide avait occasionné la mort de 31 personnes et blessé de nombreux voyageurs. Si la cause et l'origine de l'incendie ont rapidement été déterminées, la cinétique de propagation intriguait les enquêteurs. Le ministère des transports, en charge des investigations, a alors chargé le laboratoire Harwell de reconstituer le sinistre (FENNELL, 1988). Le modèle de champs FLOW3D a été utilisé pour modéliser le sinistre et les conclusions obtenues via l'outil numérique ont été les suivantes. Le feu a pris au pied d'un escalier mécanique en bois et s'est propagé très rapidement à cause de l'effet de tranchée. Cet effet, jamais observé auparavant par la

communauté incendie a été reproduit expérimentalement et expliqué par (DRYSDALE, et al., 1992) et consiste en une combinaison de deux phénomènes physiques : l'effet Coandă et le flashover. Dans le cas de cette reconstitution, l'apport de la simulation numérique est indéniable malgré des premières réactions très critiques envers les résultats obtenus du fait de l'incompréhension initiale des scientifiques au vu du phénomène physique mis en lumière.

Par la suite, une seconde reconstitution de sinistre a été réalisée, grâce au modèle de zones CFAST. Les faits modélisés sont les suivants (BUKOWSKI, 1995). Les pompiers new-yorkais interviennent sur un feu d'appartement au premier étage d'un immeuble de trois étages et au moment de l'ouverture de la porte de l'appartement, un backdraft se produit et embrase la cage d'escaliers durant plus de six minutes. Les trois intervenants présents au second étage sont alors tués. Ici, l'objectif de la simulation numérique est de déterminer comment un tel phénomène thermique a pu se produire notamment via l'étude de la production d'imbrûlés. La modélisation a permis de montrer que l'absence d'apport d'air (tous les ouvrants étaient fermés au moment de faits) a créé un feu couvant de près d'une heure qui a produit une quantité suffisante d'imbrûlés pour générer une combustion de près de 7 minutes lors l'arrivée d'air frais via l'ouverture de la porte d'entrée. L'application d'un modèle de zones a donc permis de reconstituer les événements et d'expliquer l'importance du *backdraft* qui a coûté la vie à trois pompiers. Les calculs ont en effet montré que les taux de monoxyde de carbone et d'imbrûlés de combustion étaient tels qu'un embrasement prolongé de la cage d'escalier était possible.

Les exemples présentés ci-dessus permettent de justifier l'utilisation de l'outil numérique comme outil supplémentaire à la compréhension de phénomènes physiques liés à l'incendie. En parallèle de cette utilisation scientifique de la simulation numérique, un recours de plus en plus important dans un cadre juridique est observé. Dans un tel cas, l'objectif du recours à la modélisation est de déterminer la cause et/ou l'origine d'un incendie et parfois de définir des responsabilités.

Dans leur publication (DELEMONT, et al., 2007) proposent un exemple d'application de la simulation numérique à une investigation post-incendie. Après plusieurs recours à des experts en investigation incendie, deux hypothèses de départ de feu ne peuvent être départagées. La scène d'incendie, un édifice religieux en cours de rénovation, est alors modélisée avec le logiciel CFX-4. Les deux hypothèses de départ de feu avancées sont un défaut d'origine électrique ou un acte malveillant, chaque hypothèse correspondant à un point d'origine différent. Les simulations numériques ont permis de déterminer via une étude comparative que les dégradations relevées dans l'édifice (carbonisation d'un des panneaux de bois et déformation des structures métalliques) correspondaient aux résultats obtenus pour la première hypothèse et ne pouvaient être expliquées par la seconde hypothèse. Le recours à la simulation numérique a donc permis dans ce cas précis la résolution d'une enquête à grands enjeux financiers.

Une seconde étude de reconstitution de sinistres a été conduite par (REIN, et al., 2006). L'objectif de cette étude est de comparer la réponse de trois modèles à la reproduction de trois cas d'incendies plus ou moins complexes. Les trois modèles testés sont : un modèle de résolution analytique des équations de conservation de masse et d'espèces, le modèle à zones CFAST et le code à champs FDS. Les trois configurations modélisées sont :

- Incendie dans une pièce où sont stockés des vêtements et des documents avec prise de feu soit au niveau d'une imprimante soit au niveau d'une poubelle
- Feu sous-ventilé de canapé dans un appartement
- Feu causé par un brûleur gaz dans un salon

Les conclusions de cette étude sont que les trois modèles représentent bien le déroulement des premiers instants du feu. Cette assertion n'est plus vérifiée lorsque les effets de la combustion prévalent sur les phénomènes de transport. De plus, lorsqu'il est question de propagation de proche en proche, seul FDS permet une représentation correcte des événements.

#### **1.2.4 Introduction de la notion de points de comparaison**

Pour toutes les publications citées dans la partie 1.2.3, la validation des hypothèses repose sur une comparaison indirecte des résultats numériques avec la scène d'incendie à l'état final. Cependant, aucune confrontation directe entre les dégradations constatées sur site et les niveaux de températures atteints dans les simulations ne sont réalisées. Dans ce contexte, une première thèse a été menée au LCPP par Mathieu Suzanne, (SUZANNE, 2009). Après avoir évalué les conditions d'utilisation des modèles numériques dans le cadre de l'investigation post-incendie et souligné les principales précautions à prendre lors d'une telle application des outils numériques, il a introduit la notion de point de comparaison.

La partie suivante est extraite de son mémoire de thèse :

*« La démarche initiée par le LCPP se différencie de celles mises en place jusqu'à aujourd'hui par le recours systématique à l'utilisation de points de comparaison pour évaluer une hypothèse de scénario d'incendie. Un point de comparaison est un effet thermique ou mécanique remarquable sur un matériau : la fonte d'un métal, la déformation voire même la non-déformation d'un élément plastique, un dépôt de suie sur une paroi verticale, le bris d'un vitrage suite à un effet de surpression, etc. À un point de comparaison est ensuite associée une sollicitation thermique, c'est-à-dire la conjugaison d'une température ou d'un flux thermique incident et d'un temps d'exposition. Cette sollicitation thermique, parfaitement localisée dans l'espace, est ensuite comparée aux valeurs calculées au même emplacement. En multipliant dans l'espace les points de comparaison, des éléments d'information supplémentaires sont disponibles pour évaluer un scénario d'incendie. Si une majorité des sollicitations thermiques concorde entre les points de comparaison sur site et ceux introduits dans les modélisations numériques, le scénario simulé est alors jugé comme envisageable. Les critères de concordance restent à définir. Il faut également que l'évolution dynamique du feu, c'est-à-dire la propagation des flammes et le déplacement des fumées soient similaires dans les simulations à ceux constatés à partir des dégradations et des dépôts de fumée sur le site de l'incendie. »*

La Figure 7 représente la méthodologie alors mise en place.

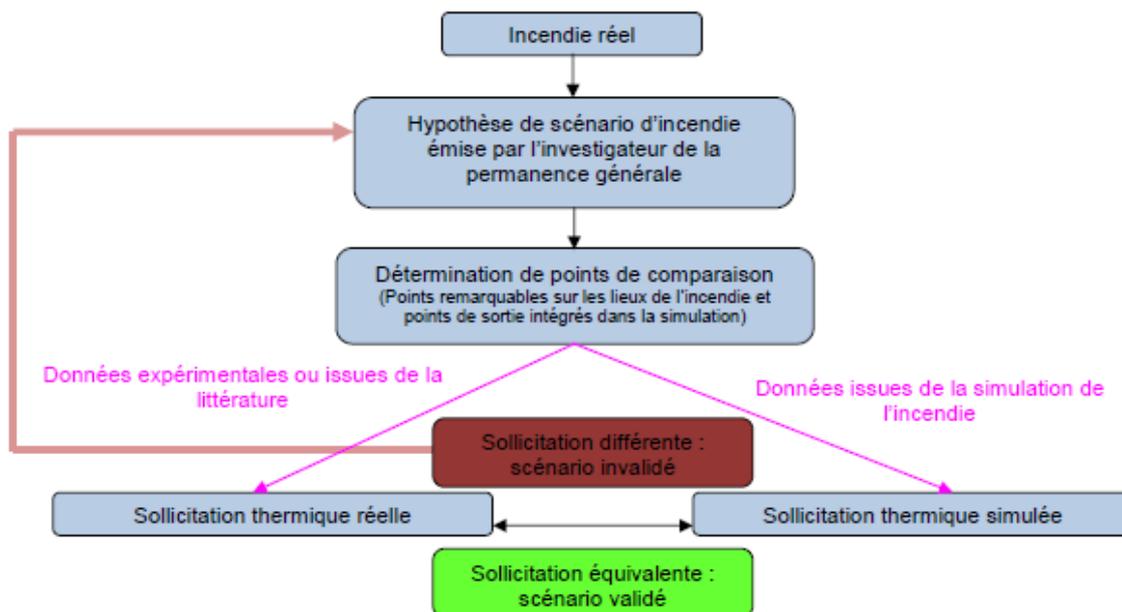


Figure 7 : Démarche d'évaluation, utilisant des points de comparaison, d'un scénario d'incendie simulé numériquement (SUZANNE, 2009)

Afin de disposer de points de comparaison pour la simulation numérique, il faut pouvoir relier un état de dégradation à une sollicitation thermique. Dans un premier temps, une étude bibliographique a donc été menée. Les informations obtenues pour des matériaux d'usage courant sont détaillées dans la suite du document ; après une présentation des phénomènes physiques et chimiques mis en jeu dans ces processus de décomposition thermique.

## 1.3 La décomposition thermique

Dans cette partie du document, nous nous intéresserons plus particulièrement à la dégradation thermique des polymères ; ces matériaux étant ceux que l'on retrouve le plus fréquemment sur site. En effet, l'appellation « polymère » regroupe les matériaux plastiques mais aussi tous les éléments à base de cellulose tels que le bois ou le coton. Le caoutchouc ou le collagène sont également des polymères naturels. Les mécanismes réactionnels des autres éléments potentiels d'une scène d'incendie seront détaillés dans la partie 1.4.

### 1.3.1 Généralités sur les polymères.

Un polymère est issu de l'enchaînement d'un grand nombre de monomères (identiques ou différents) assemblés par des liaisons covalentes. La formation du polymère doit se faire dans un site réactif, c'est-à-dire un endroit où des réactions peuvent avoir lieu. Chaque extrémité de la chaîne comporte ce qui est nommé « un défaut » ce qui laisse la possibilité d'une dégradation. La cohésion entre les monomères se fait par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes dans le cas des polymères thermoplastiques. Puisque ce sont des liaisons physiques, elles vont se rompre lorsqu'elles sont chauffées. Quelques fois, la cohésion entre les monomères peut également se faire par des interactions qui sont liées aux charges au sein du polymère. En ce qui concerne les polymères thermodurcissables, les interactions entre les chaînes moléculaires sont des liaisons covalentes. Ces liaisons fortes ne rompent pas sous l'effet de la chaleur, ce qui confère aux polymères concernés une très bonne résistance mécanique à la chaleur (LECOMTE-BECKERS).

Il existe trois sortes de polymères : les homopolymères, constitués à partir d'un seul et même monomère, les copolymères, issus de l'association de plusieurs monomères et les polymères réticulés pour lesquels les macromolécules s'enchainent dans les trois directions de l'espace grâce à des ponts covalents.

On retrouve, chez les polymères, plusieurs types classés dont :

- Les polymères thermoplastiques, qui deviennent malléables avec l'apport de chaleur.
- Les polymères thermodurcissables, qui deviennent durs de façon irréversible sous l'action de chaleur en présence de certains réactifs.
- Les élastomères, qui ont la propriété de se déformer de manière réversible.

### ***1.3.2 Décomposition et dégradation thermique.***

#### **1.3.2.1 Définitions**

Avant de détailler les différents points de comparaison que l'on peut retrouver sur une scène d'incendie, il est intéressant de définir ce que sont la dégradation et la décomposition thermique des matériaux. La norme (ASTM E 176) donne la définition suivante de ces deux phénomènes :

- La décomposition thermique est le processus où l'action de la chaleur ou de températures élevées sur un objet conduit à des changements de la composition chimique
- La dégradation thermique est le processus où l'action de la chaleur ou de températures élevées sur un objet cause une perte de certaines propriétés, par exemple physiques, mécaniques ou électriques.

Cependant, au cours d'un incendie, ces deux phénomènes sont concomitants. Dès lors, dans la suite de ce mémoire, les termes de décomposition et de dégradation thermique ne seront plus distingués.

#### **1.3.2.2 L'échauffement et la décomposition d'un corps**

Dans le cadre de ces travaux de thèse, le principal phénomène étudié et considéré sera la décomposition thermique. Les modifications chimiques entraînées par cette étape vont conduire à la production de composés gazeux qui vont pouvoir s'enflammer sous l'effet de la chaleur.

Les équations régissant les transferts thermiques au sein d'un solide ont été détaillées au paragraphe 1.1.2 et sont schématisés sur la Figure 8.

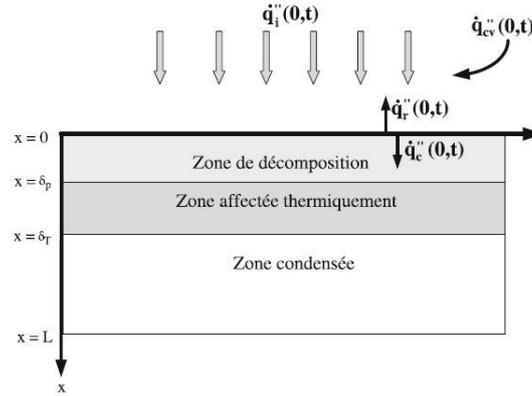


Figure 8 : Schématisation de la zone de décomposition d'un solide (MARQUIS, 2010)

Sur le schéma ci-dessus les différents flux thermiques représentés sont :

- Le flux incident considéré uniforme sur toute la surface du solide  $\dot{q}_i''$
- Les échanges thermiques à la surface par convection  $\dot{q}_{cv}''$
- Les échanges thermiques dans l'épaisseur du matériau par conduction  $\dot{q}_c''$
- Les échanges radiatifs à la surface  $\dot{q}_r''$

De plus, au cours de l'échauffement d'un corps, trois zones peuvent être distinguées en fonction de l'impact de la sollicitation thermique :

- La zone de décomposition dans laquelle se produisent les réactions majoritairement irréversibles de la décomposition thermique du matériau
- La zone affectée thermiquement dans laquelle les propriétés physiques du matériau sont modifiées sans altération du matériau
- La zone condensée dans laquelle aucune modification notable n'est observée.

Tout au long de l'échauffement, les deux premières zones vont se propager dans la profondeur du solide. Les différents processus physiques et chimiques mis en jeu lors de la dégradation thermique d'un polymère sont détaillés dans la suite de ce document. La publication de référence sur laquelle sont basés les paragraphes suivants est celle de Beyler et Hirschler (BEYLER, et al., 2002).

### 1.3.3 Aspects chimiques de la décomposition thermique des polymères.

Pour de nombreux polymères, le processus de décomposition est accéléré en atmosphère oxydante, ce qui conduit à abaisser les températures de début de réaction (ROGAUME, 2010). Cette caractéristique entraîne une difficulté supplémentaire dans la prédiction de la vitesse de réaction de décomposition thermique tant la détermination de la quantité d'oxygène disponible à la surface du matériau est complexe. Les processus de décomposition thermique en atmosphère inerte et en atmosphère oxydante sont donc des phénomènes de produisant d'un point de vue chimique. Lorsque la décomposition thermique d'un matériau se produit sous atmosphère inerte, les termes de thermolyse et de pyrolyse sont employés indifféremment. Autrement, il est question de dégradation thermo-oxydative.

Comme cela a été écrit précédemment, deux termes sont utilisés pour définir la décomposition thermique d'un polymère. La différence entre ces deux termes réside dans la présence ou non de flammes. Etymologiquement, la thermolyse correspond à la

décomposition d'un matériau sous l'effet de la chaleur alors que pour la pyrolyse, elle, est due à l'effet des flammes. En effet, lors de la combustion d'un matériau, l'oxygène tend à se raréfier au niveau de la surface du matériau, siège de cette pyrolyse. Toutefois, lors d'un incendie, il est impossible de pleinement dissocier les processus de thermolyse et d'oxydation. Le terme pyrolyse est donc communément utilisé dans le domaine de l'incendie pour désigner le processus de décomposition thermique d'un matériau, que cette dernière se déroule en atmosphère oxydante ou inerte.

Une fois la température de début de décomposition thermique atteinte, le processus de pyrolyse engendre des modifications dans l'arrangement des monomères constituant le polymère considéré.

Lorsque l'on considère les thermoplastiques simples, la réaction la plus importante est la rupture des liaisons au sein de la chaîne polymère principale. Ces scissions peuvent se produire en fin de chaîne ou aléatoirement tout au long de cette chaîne. Lorsqu'une scission se produit en bout de chaîne, un monomère est produit d'où le terme anglais de unzipping (dépolymérisation). La scission aléatoire de la chaîne principale conduit à la génération de monomères et d'oligomères constitués de moins de dix unités de monomères ainsi que d'autres espèces chimiques. Le type et la distribution des volatiles produits dépendent de la volatilité relative des molécules résultant de cette scission.

La réticulation est une autre réaction se produisant sur la chaîne principale. Ce processus chimique consiste en l'assemblage de deux chaînes polymères adjacentes. La structure en résultant possède un poids moléculaire important et est donc très peu volatile, favorisant la création de charbons.

D'autres réactions concernent cette fois les ramifications ou les groupes substitués à la chaîne principale. Deux principaux phénomènes se produisent lors de la chauffe du polymère : des réactions d'élimination et de création de cycles. Les réactions d'élimination correspondent en la rupture des liaisons entre la chaîne principale et les ramifications. Majoritairement, ce procédé conduit à la création d'éléments volatiles. Enfin, dans les réactions de cyclisation deux groupements adjacents se lient pour créer une structure cyclique. Ce processus entre également en compte dans le mécanisme de la création des charbons car le résidu créé est particulièrement riche en carbone.

Pour plus de détails sur les mécanismes présentés, le lecteur peut consulter (BEYLER, et al., 2002) et (MARQUIS, 2010).

### ***1.3.4 Aspects physiques de la décomposition thermique des polymères***

Parallèlement aux processus chimiques détaillés précédemment, de nombreux phénomènes physiques entrent en jeu dans la dégradation thermique des polymères.

Ces phénomènes physiques sont dépendants du type de polymère étudié. Si les thermodurcissables ne peuvent subir de changements de phases une fois formés, ce n'est pas le cas de thermoplastiques. Toutefois, tous les polymères thermoplastiques ne vont pas réagir de la même façon à une sollicitation thermique ; leur taux de cristallinité (i.e. la proportion de matière se trouvant dans l'état cristallin) entraînant des variations dans le processus de dégradation thermique. Les matériaux amorphes, c'est-à-dire n'ayant pas de structure cristalline, vont subir une transition vitreuse qui consiste en un passage d'un état rigide à un état caoutchouteux mais ne posséderont pas de température de fusion clairement définie. En effet, pour qu'un phénomène de fusion se produise au sein d'un polymère, une structure cristalline doit être présente. Tout thermoplastique possédant une proportion amorphe, une température de transition vitreuse peut être déterminée. Cependant, pour les matériaux très majoritairement cristallins, cette transformation est parfois difficilement

observable. De même, la partie amorphe d'un thermoplastique diminue la précision de la détermination de la température de fusion. Si cette dernière est très marquée pour un métal, elle peut se produire sur une plage de température de 10°C pour un thermoplastique.

Le dernier phénomène physique pouvant se produire lors de la dégradation thermique d'un polymère (qu'il soit thermoplastique ou thermodurcissable) est la formation de charbons. Leur présence ou non, ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques de ces charbons vont entraîner une importante modification du déroulement de la réaction de décomposition thermique. En effet, un charbon de faible densité et d'importante porosité aura tendance à créer une couche isolante entre la partie du matériau pas encore dégradée et la sollicitation thermique en surface. Cette propriété des charbons est notamment utilisée dans l'industrie pour la mise au point d'ignifugeants intumescents.

### ***1.3.5 Aspects physico-chimiques de la décomposition thermique des polymères.***

Après avoir décrit les différents processus chimiques et physiques entrant en jeu dans la décomposition thermique d'un matériau polymère, les interactions physico-chimiques vont être détaillées.

Une description détaillée des processus physico-chimiques entrant en jeu dans la décomposition d'un polymère est fournie par (BEYLER, et al., 2002). Ils précisent que le processus de gazéification d'un solide est bien plus complexe que dans le cas des liquides où seul un phénomène d'évaporation a lieu. Lorsqu'un polymère est chauffé, les molécules le composant doivent tout d'abord être transformées en des molécules plus petites qui pourront être vaporisées. Les plus gros fragments restants seront alors à nouveau dégradés jusqu'à atteindre une taille permettant leur vaporisation. Bien souvent, cette réaction de décomposition thermique ne peut être complète. Il reste alors une proportion de matière appelée résidu qui n'a pas réagi sous l'effet de la chaleur. Ce résidu peut être sous la forme de charbons, un composé inorganique ou un mélange des deux.

Les principaux mécanismes de décomposition thermique des matériaux qui viennent d'être présentés sont résumés sur la Figure 9.

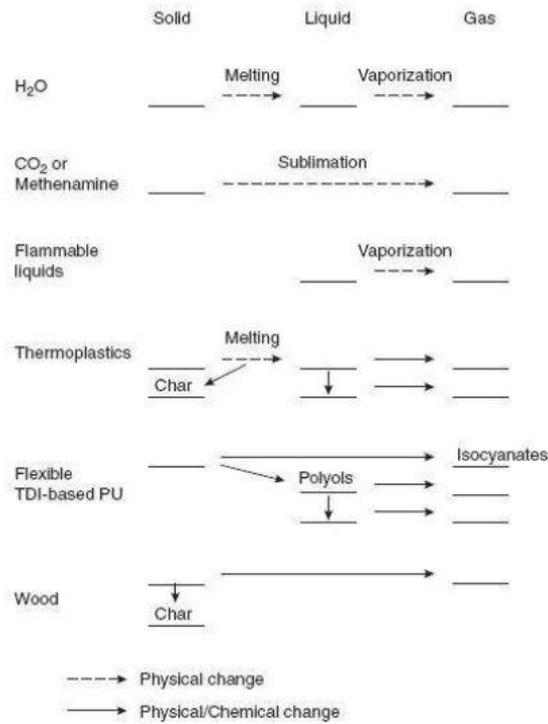


Figure 9 : Changements physiques et chimiques se produisant lors de la décomposition thermique (BEYLER, et al., 2002)

Comme il est possible de le constater sur la figure précédente, tous les matériaux ne se décomposent pas de manière semblable. Dans le cas des polymères, le degré de polymérisation ainsi que la structure chimique du matériau va modifier le processus de transformation du solide en gaz. (DRYSDALE, 1999) propose cinq mécanismes de transformation en fonction de la nature chimique des polymères considérés. Ces derniers sont représentés sur la Figure 10.

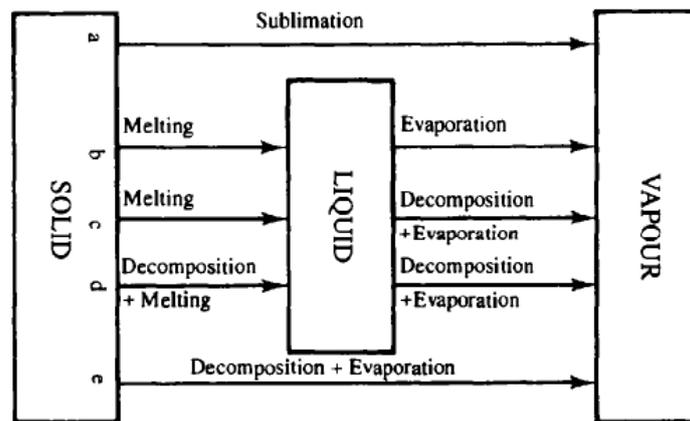


Figure 10 : Mécanismes de transformation d'un polymère solide sous l'influence de la chaleur (DRYSDALE, 1999)

Les cinq mécanismes proposés sont alors les suivants :

Nomenclature	Processus	Exemples de polymères
a	Le solide se transforme directement en gaz	Méthylène amine
b	Liquéfaction en un sous-produit liquide et vaporisation sans changement chimique	Paraffine
c	Liquéfaction du solide suivie d'une décomposition et d'une gazéification	Thermoplastiques
d	Liquéfaction et dégradation en un sous-produit liquide suivie d'une décomposition et d'une gazéification	Polyuréthane
e	Décomposition et gazéification	Cellulosiques

Tableau 4 : Détail des mécanismes de décomposition thermique

Les principaux matériaux étudiés dans le cadre de ces travaux de thèse sont des polymères thermoplastiques. Ainsi, l'ABS, le PET ou encore le PVC se décomposeront selon le mécanisme c. Le plâtre quant à lui, suivra le modèle e.

### 1.3.6 Moyens expérimentaux mis en œuvre pour l'étude de la décomposition thermique de solides

Le principal appareil de mesure utilisé afin d'étudier la décomposition thermique de matériaux est l'Analyseur ThermoGravimétrique (ATG) (BEYLER, et al., 2002). Ce moyen de mesure permet la détermination de l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et / ou du temps d'exposition à une température donnée. Les échantillons sont placés dans des creusets en alumine puis positionnés sur le bras de pesée relié à une balance micrométrique.

La Figure 11 représente schématiquement un ATG horizontal.

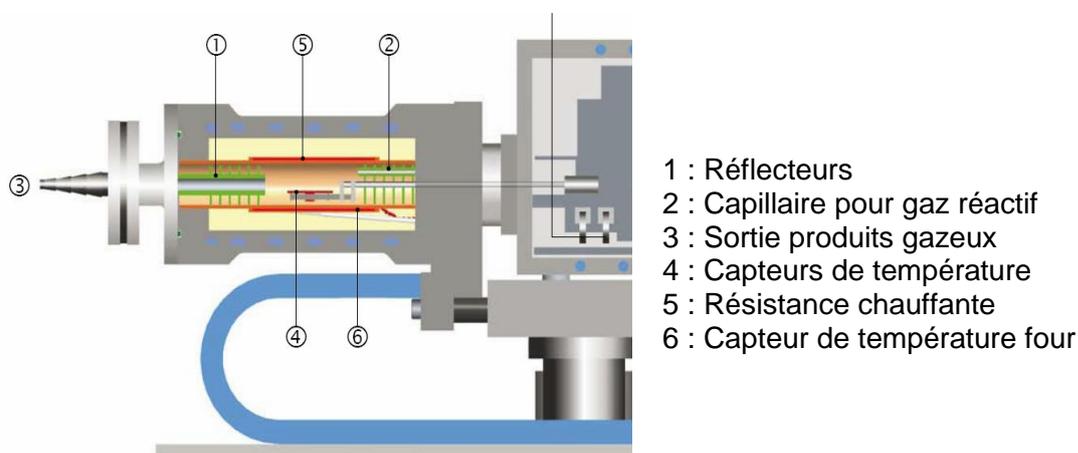


Figure 11 : Schématisation d'un analyseur thermogravimétrique

Trois principaux modes de sollicitation thermique peuvent être appliqués aux échantillons

- conditions dynamiques : la température croît linéairement avec le temps
- isotherme : la température reste constante pendant une durée fixée par l'utilisateur
- quasi-isotherme : plusieurs paliers isothermes sont réalisés

Ces trois modes sont représentés sur la Figure 12.

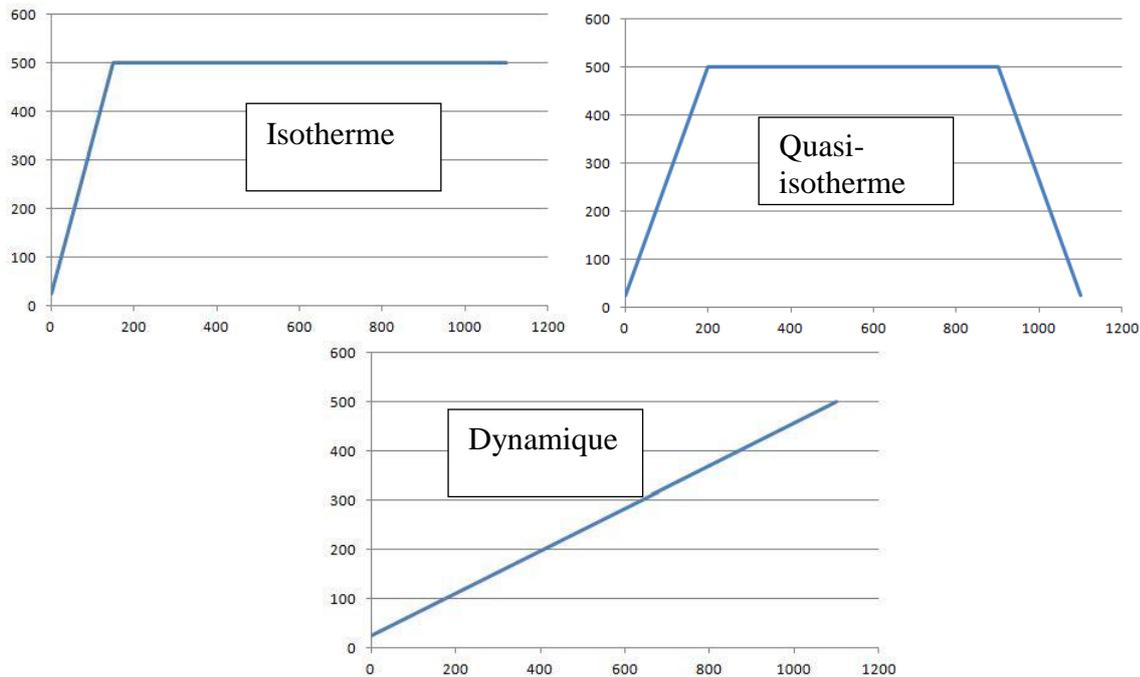


Figure 12 : Exemples d'évolutions courantes de la température lors d'essais ATG

Comme cela est visible sur le graphique correspondant, une étude en isotherme débute nécessairement par une montée en température afin d'atteindre la température de consigne. Or, les données constructeur suggèrent de ne pas astreindre le four à une vitesse de chauffage supérieure à 80°C/min. Dès lors, l'échantillon sera chauffé préalablement sur une durée non négligeable ce qui peut provoquer une perte de masse difficilement quantifiable avant même d'atteindre l'état stationnaire.

Lors de la conduite d'analyses thermogravimétrique de nombreuses hypothèses sont émises :

- le matériau est thermiquement fin (i.e. que la température est homogène dans l'échantillon)
- la température et la concentration du gaz vecteur autour de l'échantillon sont homogènes
- la décomposition se produit en surface
- la diffusion gazeuse (combustible et oxydant) est négligée
- la particule affecte peu l'écoulement des fluides
- les transferts de chaleur avec l'environnement sont négligeables
- la phase solide et la phase gazeuse sont en équilibre thermodynamiques
- la pression locale est faible

(BUSTAMANTE VALENCIA, 2009) affirme que sous ces conditions les phénomènes observés résultent uniquement de la cinétique chimique de décomposition thermique car les transferts thermiques sont supposés instantanés. D'éventuels bruits de fond peuvent toutefois influencer sur le résultat final de l'essai.

Dans le cadre de la caractérisation du comportement au feu d'un échantillon, seuls des essais en conditions dynamiques sont réalisés car permettent une meilleure représentation des conditions réelles d'un incendie. Afin de disposer d'ordres de grandeur des vitesses de chauffage pouvant être rencontrées en situation d'incendies, quelques calculs ont été effectués à partir de données recueillies expérimentalement par le LCPP.

Croissance de feu	Vitesse de chauffage associée (°C/min)
Faible	35
Moyenne	80
Rapide	140

Tableau 5 : Vitesses de chauffage correspondantes à différentes croissances de feu (données LCPP)

Lors du traitement de données obtenues au cours d'un essai ATG, chaque perte de masse est alors assimilée à une réaction de dégradation thermique.

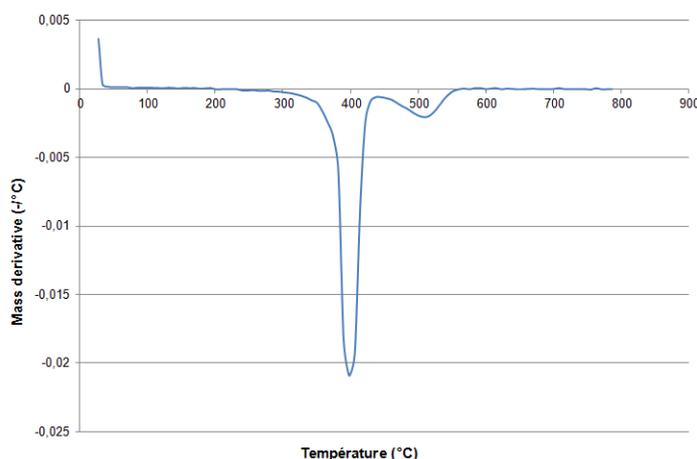


Figure 13 : Exemple de thermogramme obtenu sur du PET

Dans tout ce mémoire, l'axe des ordonnées d'un thermogramme sera appelé « *mass derivative* ». Cet anglicisme est volontaire et peut être traduit par « vitesse de perte de masse ».

Dans le cadre de l'analyse de métaux, une augmentation de la masse peut être observée et correspond à une réaction d'oxydation. Si l'ATG permet de ce fait la détermination des mécanismes de dégradation thermique, l'influence de l'environnement sur le comportement d'un matériau peut également être évaluée. Avant de débiter un essai, l'opérateur doit en effet définir l'atmosphère dans laquelle sera placé l'échantillon (oxydante ou inerte), une vitesse de chauffe ainsi que la masse de son échantillon ou encore sa granulométrie. Tous ces paramètres vont avoir un impact plus ou moins important sur l'évolution de la masse en fonction de la température. Une analyse de sensibilité à ces paramètres a été menée et est présentée au chapitre 3. Enfin, un post-traitement adapté des données ATG permet également la détermination des propriétés cinétiques des matériaux analysés. Les différentes méthodes existantes seront présentées dans le Chapitre 2.

Si l'ATG permet la détermination des différentes étapes de la dégradation thermique d'un matériau, une seconde méthodologie d'analyse thermique est couramment utilisée. La DSC, calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry* en anglais) permet de

connaître les températures caractéristiques des phénomènes physiques de décomposition d'un polymère ou d'un métal. Cette méthode d'analyse thermique, qui consiste en la détermination de l'énergie emmagasinée ou dégagée par l'échantillon au cours d'une sollicitation thermique. Cette donnée est calculée via une mesure de la différence de température entre l'environnement d'un matériau et le matériau lui-même. La Figure 14 fournit les différentes étapes de la décomposition thermique d'un polymère qui peuvent être caractérisées via une analyse DSC. L'ordonnée du graphique est le flux thermique mesuré et lorsque les pics relevés sont vers le haut cela signifie que la réaction correspondante est exothermique.

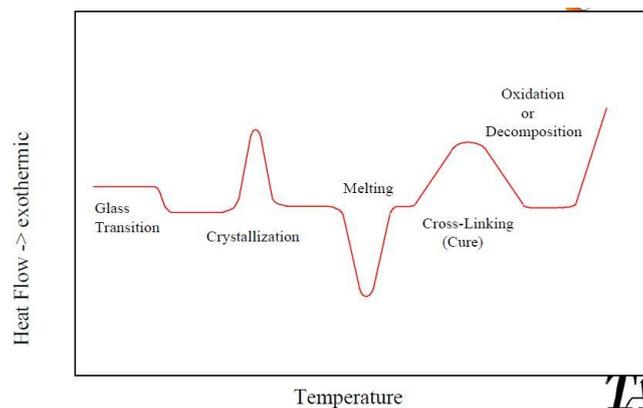


Figure 14 : Exemple de résultats pouvant être observés à la DSC

A une échelle supérieure, le cône calorimètre est un outil très répandu pour la caractérisation des matériaux. Ce dispositif expérimental permet de caractériser le comportement d'un matériau soumis à un rayonnement thermique. Les paramètres déterminés en fonction du temps sont la perte de masse ainsi que la quantité de chaleur émise lors de la combustion. Les gaz issus de la combustion sont aspirés dans une hotte et les concentrations en oxygène, monoxyde et dioxyde de carbone y sont mesurées. Un laser hélium-néon de 0,5 mW mesure le coefficient d'extinction des fumées dans le conduit d'extraction. La Figure 15 propose un schéma d'un cône calorimètre. Il est possible de visualiser la résistance chauffante (cone heater) qui produit le rayonnement thermique sur l'échantillon.

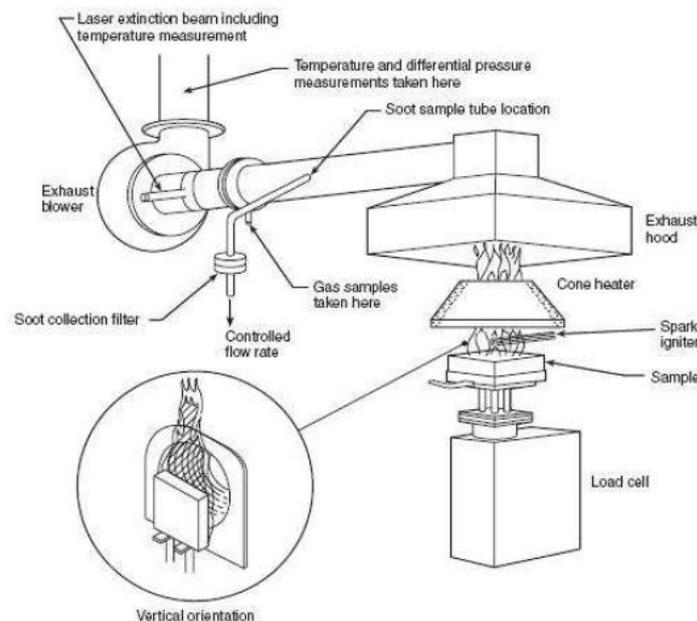


Figure 15 : Schématisation d'un cône calorimètre (BABRAUSKAS, 2003)

Enfin, d'autres moyens d'essais à plus grandes échelles sont disponibles afin de caractériser le comportement au feu de matériaux. Cependant, dans le cadre d'investigations post-incendie et afin de déterminer les étapes de la décomposition thermique d'un matériau, ces outils n'ont pas été considérés dans le cadre de ces travaux de thèse.

Après avoir proposé une présentation rapide des différents phénomènes physiques et chimiques entrant en jeu dans la dégradation thermique des matériaux et plus spécifiquement des polymères, nous verrons comment les matériaux à l'état dégradé permettent l'obtention d'informations sur le déroulement du sinistre investigué.

## **1.4 Recherches bibliographiques sur l'utilisation des matériaux dans l'investigation incendie.**

L'objectif le plus courant d'une enquête après incendie est la détermination de l'origine et de la cause du sinistre. Pour ce faire, l'investigateur, en plus de potentiels témoignages, dispose des matériaux à l'état dégradé ainsi que des effets du feu sur les éléments de la scène d'incendie. La résolution de l'enquête est donc principalement liée à la capacité de l'enquêteur à interpréter les modifications subies par la scène du sinistre sous l'effet de la chaleur et des mouvements de fumées.

De nombreuses études ont donc été menées sur la réaction au feu de divers objets d'usage courant. Des informations sur les niveaux de températures atteints lors du sinistre, ainsi que sur le temps d'exposition à ces températures, peuvent alors être recherchées via une analyse des matériaux dégradés. La partie suivante détaille l'état de l'art des outils disponibles pour accompagner l'investigateur dans sa démarche. Cependant, le nombre de matériaux potentiellement présents sur une scène d'incendie étant très important, seul le comportement au feu de quelques familles de matériaux d'usage courant est étudié par la suite.

### **1.4.1 Les suies**

Lors de la combustion d'un matériau, des suies sont produites en quantité plus ou moins importante selon la nature de la combustion (feu couvant ou pleinement oxygéné), du combustible (les mousses polyuréthane, présentes dans de très nombreux rembourrages de meubles et matelas par exemple produisent beaucoup plus de suies que le bois)... Ces



suies sont intégrées aux fumées chaudes qui se stratifient en partie haute de la scène d'incendie. Entre autres, un phénomène physique appelé thermophorèse se produit et engendre un dépôt de suies sur les parois et autres éléments de la scène d'incendie. En effet, lorsqu'un local présente un gradient de température, les particules de suie migrent de la zone « chaude » vers la zone « froide ». Les expressions de la force et de la vitesse de thermophorèse peuvent être

Figure 16 : Représentation de la notion de hauteur libre de fumées

trouvées dans (NERISSON, 2009). Or bien souvent, en situation d'incendie, les parois ont une inertie thermique importante de par leur composition et ont donc tendance à demeurer froide alors que les fumées chaudes commencent à stratifier en partie haute. Il en découle la création d'une délimitation entre la zone de dépôt de suies et la zone libre de fumées (i.e. que les fumées n'ont pas atteint). Cette hauteur libre de fumée est visible sur la Figure 16 et constitue un excellent point de comparaison pour l'investigation post-incendie. Bien évidemment, la délimitation entre la zone impactée par les suies et la zone non impactée est approximative, la limite entre les gaz de combustion situés en partie haute et l'air frais en partie basse n'étant pas totalement nette (comme cela est visible sur la Figure 16). De plus, un gradient thermique vertical est présent au sein de la couche chaude de fumées. Or, la thermophorèse étant engendrée par un gradient de température entre la paroi et les gaz chauds, le dépôt de suies ne sera pas homogène sur l'ensemble de la zone stratifiée.



Figure 17 : Illustration du phénomène de *clean burn pattern*

L'analyse des dépôts de suies fournit également des informations intéressantes lorsqu'apparaît une zone de « *clean burn pattern* ». Le guide pour l'investigation (NFPA 921, 2008) décrit le *clean burn pattern* comme étant un phénomène qui apparaît sur les surfaces non-combustibles lorsque la suie condensée qui devrait normalement adhérer à la surface re-brûle. Ceci produit des zones propres adjacentes à des zones noircies par les suies. Ce phénomène est visible sur la Figure 17.

Des essais en laboratoire réalisés en 2007 par le Centre National de Protection et de Prévention ont permis de définir un couple temps / température minimal entraînant un brûlage des suies déposées sur une paroi. Quelques valeurs remarquables sont présentées dans le Tableau 6.

Température (°C)	Temps de disparition (min)
500	150
550	50
600	20
650	8
700	3

Tableau 6 : Couples temps / température permettant un re-brûlage des suies (CNPP, 2007)

Il existe toutefois une seconde théorie permettant d'expliquer cette absence de dépôt de suies en certains points d'une scène d'incendie. (CARMAN, 2010) considère en effet non pas que de la suie s'est déposée puis à rebrûlé mais que les parois ont suffisamment chauffé en début d'incendie pour empêcher tout phénomène de thermophorèse et donc de dépôt de suies.

## 1.4.2 Le bois

Le bois est un matériau présent dans presque toutes les constructions (revêtements muraux, portes, meubles...). Ce solide combustible est composé de nombreuses fibres tubulaires, ou cellules, reliées ensemble. La décomposition chimique de la cellulose en présence d'une flamme est représentée par l'équation suivante (REDISKER, et al., 1997):



Cette équation représente la réaction d'oxydation idéale. En réalité, dans un volume clos, la combustion des structures en bois est régie le plus souvent par le comburant, la quantité de bois étant plus importante que la quantité d'oxygène disponible nécessaire à cette combustion. Tout d'abord, la réaction est endothermique (absorption de la chaleur) avec une production importante de monoxyde de carbone. Ensuite, elle devient exothermique (production de chaleur) lorsque celle-ci est auto-entretenue. L'équation ci-dessus correspond à l'équation bilan de la réaction exothermique.

Le modèle précédent propose donc une décomposition thermique du bois en une seule étape. (DI BLASI, 1993) propose un modèle plus développé en trois étapes.

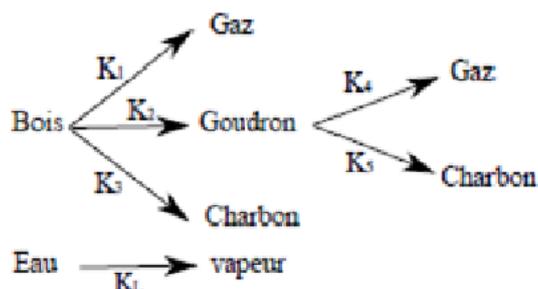


Figure 18 : Exemple de schéma réactionnel de la pyrolyse du bois (DI BLASI, 1993)

De nombreux guides méthodologiques pour l'investigation proposent alors l'utilisation de ce matériau pour l'obtention d'informations sur le déroulement du sinistre. Trois effets du feu sur le bois sont particulièrement pris en compte : l'effet crocodile, la zone de démarcation et la profondeur de carbonisation.



Figure 19 : Effet crocodile (ALFA, 2005)

Ce qui est communément appelé effet crocodile apparaît à des températures de l'ordre de 800 à 900°C et correspond en réalité à des crevasses dessinant des motifs géométriques sur la couche carbonisée du bois. Ces crevasses sont dues au craquage de cette couche carbonisée sous l'effet de la libération de la vapeur d'eau contenue dans le bois. Il a longtemps été considéré que cet effet crocodile était lié à la présence d'accélérateur. (SCHROEDER, 1999) dans sa *dissertation* réfute cette analyse sur la base d'essais au cône calorimètre.

L'étude de l'élément bois permet également l'obtention d'informations sur la cinétique du feu par le biais de l'étude de la zone de démarcation (REDISKER, et al., 1997). Ainsi, un feu couvant aura généralement tendance à entraîner une gradation des dégradations dans l'épaisseur du bois alors qu'un feu rapide entrainera une séparation franche de la zone carbonisée et de la zone saine. Cet effet est principalement dû à la faible conductivité thermique du bois ainsi qu'à l'humidité contenue dans ce matériau (MALHOTRA, 1982) dans (SCHROEDER, 1999).

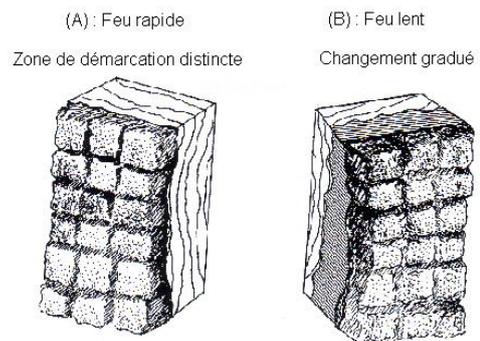


Figure 20 : Zones de démarcation (REDISKER, et al., 1997)

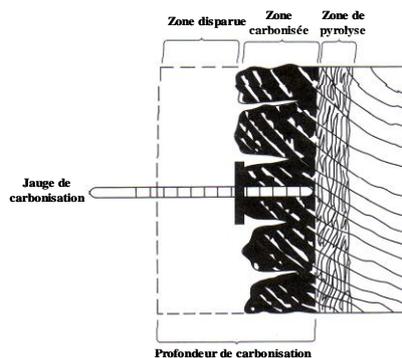


Figure 21 : Exemple de jauge de carbonisation (NFPA 921, 2008)

Enfin, l'analyse de la profondeur de carbonisation permet d'obtenir des indicateurs physiques de la propagation du feu. Par la mesure relative de la profondeur et de l'étendue de la carbonisation, l'investigateur peut être capable de déterminer quelles parties du matériau ou de la construction ont été exposées le plus longtemps à une source de chaleur (NFPA 921, 2008). Une mesure point par point permet de visualiser la zone la plus endommagée.

L'investigateur peut en déduire la direction de la propagation de l'incendie, avec la diminution de la profondeur de carbonisation lorsque l'on s'éloigne de la source de chaleur. Certaines variables affectent cependant le post-traitement de nombreuses mesures de la profondeur de carbonisation (CNPP, 2007) :

- Lors d'un incendie, plusieurs points chauds peuvent impacter les éléments en bois. Des conclusions ne peuvent donc pas nécessairement être tirées à partir d'un faible nombre de mesures.
- La ventilation influence la vitesse de combustion. Le bois peut montrer une profonde carbonisation quand une source de ventilation est proche ou la présence d'une fuite de gaz à proximité.
- La technique de méthode de mesure. Chaque point de comparaison de profondeur de carbonisation doit être réalisé avec le même outil et la même technique.

Comme détaillé précédemment de nombreux paramètres vont influencer sur la profondeur de carbonisation mesurée. De nombreuses études ont toutefois été menées pour tenter de coupler une profondeur de carbonisation à une sollicitation thermique.

D'après R. A. Schroeder et R. B. Williamson (SCHROEDER, et al., 2003), le bois ne serait pas un point de comparaison très fiable. Beaucoup trop de variables peuvent affecter son temps d'inflammation comme la densité, la conductivité thermique, l'humidité ou le facteur géométrique, pour ne citer que les plus importants. La cinétique de sa combustion n'est pas simplement fonction des constituants chimiques présents. Cependant, il est toujours intéressant d'avoir une idée des températures ou des flux thermiques radiatifs pour lesquels un élément en bois est susceptible de s'enflammer. Il est bon de noter que les matériaux

comme le contre-plaqué ou l'aggloméré ont des propriétés thermo-physiques similaires à celles des bois solides dont ils sont constitués.

Toujours selon R. A. Schroeder et R. B. Williamson, alors qu'il y a une compréhension des différentes étapes de la combustion du bois, il n'y a pas de consensus sur les températures exactes de décomposition, de début et de fin de pyrolyse du bois. Cependant, les auteurs considèrent que 280°C est une température acceptable pour la carbonisation du bois. Vytenis Babrauskas dans (BABRAUSKAS, 2001) fixe plutôt cette température à 250°C si le bois est soumis au flux de chaleur minimum possible pour l'allumage. Il donne aussi un flux minimum d'autoallumage de 4,3 kW/m<sup>2</sup> (pour un temps d'exposition de l'ordre de l'heure). Pour un temps d'exposition plus court, la valeur de 20 kW/m<sup>2</sup> est proposée. Dès lors, sans connaissances sur la donnée temporelle, les informations sur ce matériau ne sont que peu fiables.

L'auteur résume les valeurs de température dans le tableau suivant :

Test	Température d'inflammation (°C)	
	Pilotée	Auto-inflammation
Quelques grammes plongés dans un four	220 – 260	220 – 300
Flux de chaleur radiant sur un large spécimen	296 – 497	254 – 530
Autres – non identifiés	210 – 450	200 - 525

Tableau 7 : Températures d'inflammation pilotée et d'auto-inflammation du bois pour différents types de tests.

Au vu des nombreuses données environnementales pouvant influencer sur la décomposition thermique de l'élément bois, la quantification d'un temps d'exposition est particulièrement complexe à réaliser. Or dans la méthodologie « point de comparaison », cette donnée est particulièrement importante.

R. A. Schroeder et R. B. Williamson soulignent également que le taux de combustion du bois est une donnée utilisable pour interpréter les scènes d'incendie et en particulier pour déterminer l'origine du foyer. Ce qui est plus intéressant dans leurs propos est qu'ils affirment qu'en combinant ce taux de combustion avec une mesure de la profondeur de charbon, il est possible d'évaluer le temps d'exposition et de carbonisation du bois. Pour cela il faut utiliser un taux de carbonisation qui est égal en moyenne à 0,635 mm.min<sup>-1</sup>.

Babrauskas dans (BABRAUSKAS, 2005) émet cependant quelques réserves à cette assertion. En effet, s'il affirme que dans des conditions d'incendie post-flashover sévères, pour un bois dense le taux de carbonisation est compris entre 0,5 et 0,8 mm.min<sup>-1</sup>, il est plus difficile de généraliser cette valeur pour des sollicitations thermiques moins importantes. Dans le cas d'un embrasement généralisé, une estimation du temps d'exposition peut être obtenue via la mesure de la profondeur de carbonisation. Cependant, lorsque des conditions sévères de feu n'ont pas été atteintes, le taux de carbonisation peut être nettement inférieur aux deux valeurs avancées précédemment et dépend fortement de l'essence du bois ainsi que des conditions de ventilation.

Le matériau « bois » permet donc d'obtenir quelques informations sur les niveaux de températures atteints lors de l'incendie. Cependant, l'aspect temporel de la sollicitation thermique est très peu étudié pour ce matériau. Seules des données sur la vitesse de carbonisation en conditions de flash-over ont été déterminées. Toutefois, la mesure de la profondeur de carbonisation est également remise en cause par la communauté scientifique. En effet, cette mesure manuelle, n'est pas totalement fiable et la mesure réalisée est bien souvent dépendante de l'utilisateur de la jauge de carbonisation.

### 1.4.3 Le béton

Le béton, au même titre que le bois, est très largement utilisé comme matériau de construction. C'est un matériau incombustible qui ne peut donc pas alimenter le feu. Le béton est un nom générique pour tout matériau de construction composé de ciment, de sable, de granulats (par exemple : gravier, vermiculite, pierre...) agglomérés par un liant. Dès lors, il existe de très nombreux types de bétons. Le comportement au feu d'un tel matériau va donc grandement dépendre de la proportion liant / granulats, de la présence ou non de renforts en acier... Quand il est exposé à des températures élevées, le béton peut s'effriter (= éclatement, écaillage), se déliter et perdre ses caractéristiques mécaniques, entraînant un effondrement.

L'effritement du béton résulte de contraintes mécaniques internes pouvant être provoquées par d'autres phénomènes que l'incendie (par exemple : le gel). Dans le cas d'un incendie, plusieurs phénomènes peuvent se combiner et expliquer cet effritement :

- vaporisation de l'eau dans un béton humide (création rapide de vapeur),
- coefficient de dilatation différent entre le ciment et les autres matériaux (agrégats, acier...),
- dilatation plus importante entre la zone au contact du feu et l'intérieur du béton,
- libération et vaporisation de l'eau de structure (eau chimiquement liée au béton). La tension interne maximale admissible par le béton est de 20 bars. A cette pression, la température d'ébullition de l'eau est de 210°C,
- introduction d'eau à l'intérieur du béton (notamment lors de l'extinction) et en contact avec des fers. L'acier rouille, l'oxyde de fer occupant un plus grand volume que l'acier, il peut faire éclater le béton,
- vieillissement de la scène d'incendie qui peut engendrer la présence de fissures préalables à l'incendie.

L'effritement est donc une perte de matière en surface du matériau. L'effritement est majoritairement situé sur des surfaces horizontales telles que le plafond et le plancher.



Figure 22 : Effritement d'un plafond en béton suite à un incendie dans un appartement (LCPP)

La zone d'effritement peut paraître d'une couleur plus claire (voir Figure 22) que les zones avoisinantes. Cette clarté peut être causée par l'exposition d'une couche interne du matériau. (HAGER, 2012) a étudié l'évolution de ces changements de couleur en fonction de la température de la sollicitation thermique. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 23.

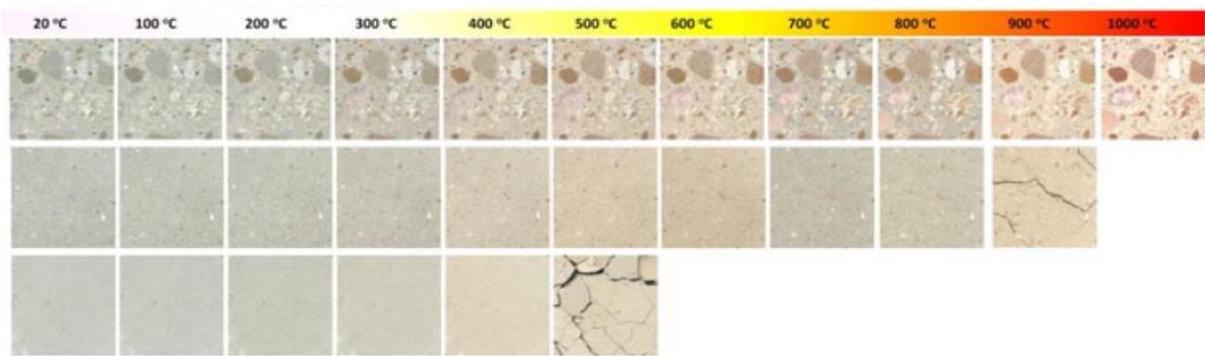


Figure 23 : Changements de coloration d'un béton ordinaire chauffé entre 100 et 1000°C (HAGER, 2012)

Il est alors possible de visualiser l'influence d'une sollicitation thermique sur la couleur de cet élément. La teinte rose notamment est représentative d'une sollicitation thermique particulièrement importante. Une estimation des niveaux de températures atteints peut alors être rapidement obtenue. Cependant, de même que pour la bois, la notion temporelle de la sollicitation thermique n'est pas étudiée et ne peut donc pas être obtenue.

Parallèlement à ces changements de couleur, le béton exposé à une élévation de température voit ses caractéristiques mécaniques diminuer ce qui peut provoquer l'effondrement de la structure. Bien que l'effondrement d'une structure en béton renforcé soit rare, une perte de sa force de compression et de son élasticité peut apparaître. Les facteurs qui influencent les caractéristiques sont le granulats (un granulats pauvre va moins bien supporter les contraintes thermiques), l'humidité, le type de charge et le niveau de contrainte. De plus, dans le cas du béton renforcé avec des barres d'acier, l'élévation de la température de l'acier va favoriser l'augmentation de température de la matière et donc accélérer le processus de dégradation thermique. Les principales modifications physiques se produisant au sein de la matière « béton » sont présentées ci-dessous.

Température (°C)	Comportement du béton
Jusqu'à 100	Dilatation
100 – 150	Evaporation de l'eau par les pores
A partir de 150 / 180	L'eau d'hydratation du $(OH)_2Ca$ est libérée
	La pate de ciment se contracte
400 – 500	L'hydroxyde de calcium se décompose en $CaO$ et $H_2O$ => écaillage
570 – 700	Le quartz a devient quartz b à 573°C
700 – 800	Le silicate hydraté de calcium (CSH) devient du $\beta$ -CSH
A partir de 800	Le calcaire se décompose
	$CO_3Ca \Rightarrow CaO + CO_2$
A partir de 1300 / 1400	Le béton est en masse fondue

Tableau 8 : Réaction du béton en fonction de la température (CIMBETON, 2008)

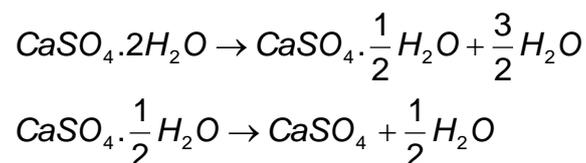
Les données présentées dans cette partie d'étude du matériau « béton » sont toutefois à relativiser. En effet, si elles fournissent des ordres de grandeur des températures atteintes dans l'environnement de la partie de béton étudiée, de nombreux paramètres peuvent modifier la réaction au feu de ce matériau. Comme cela a été précisé au préalable, il existe de très nombreux types de bétons qui vont réagir différemment à une sollicitation thermique. (SCHROEDER, 1999) affirme que seule une analyse de la composition chimique d'une section de béton (ASTM C8656-95, 1996) peut permettre la détermination d'un isotherme à environ 500°C, grâce à la dégradation de l'hydroxyde de calcium.

Pour conclure sur l'utilisation du béton comme point de comparaison, il semble que ce matériau ne puisse permettre l'obtention directe de données quantitatives sur la sollicitation thermique subie par un échantillon de ce matériau. En effet, seule une analyse chimique de la composition du béton après l'incendie permet l'obtention d'informations sur les niveaux thermiques atteints lors de l'incendie. Toutefois, des données qualitatives vont pouvoir être obtenues via l'analyse comparative des dégâts subis en divers points de la scène d'incendie ; l'analyse des changements de coloration ou de « spalling » permettant d'estimer les zones les plus dégradées.

#### 1.4.4 Le plâtre

Comme le béton, le plâtre est un matériau de construction souvent utilisé. De plus, l'homogénéité de sa composition en fait un très bon candidat en tant que point de comparaison.

Le principal constituant de plâtre est le gypse. Ce minéral cristallin chimiquement très stable est composé de sulfate hydraté de calcium  $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ . Lorsque ce minéral est lentement chauffé (SCHROEDER, 1999), les molécules d'eau réagissent et le plâtre commence à se déshydrater à partir de 80°C. 75% de l'eau chimiquement combinée se dissocie en hémihydrate selon la première réaction ci-dessous



la première réaction se produisant entre 80 et 130°C et la seconde entre 110 et 200°C. Deux formes de l'hémihydrate sont identifiées :  $\alpha$  et  $\beta$ . Pour des températures supérieures à 115°C, l'hémihydrate  $\alpha$  se transforme progressivement en hémihydrate  $\beta$ . Lorsque la température continue à s'élever (supérieure à 130°C) l'hémihydrate  $\beta$  continue sa décomposition pour former un anhydrate  $\alpha$  soluble ( $\alpha - \text{CaSO}_4$ ) (0.5  $\rightarrow$  0.001).

La dégradation thermique du plâtre est donc constituée, dans un premier temps, uniquement de réactions de déshydratation. Le risque lors d'une investigation est alors que le plâtre ait été réhydraté lors de l'intervention des services de secours. (SCHROEDER, 1999) précise toutefois que lorsqu'une température supérieure à 200°C est atteinte dans l'environnement de l'anhydrate  $\alpha$  ce dernier devient de l'anhydrate  $\beta$  insoluble (tel que  $\beta\text{-CaSO}_4 < 0.001 \text{ H}_2\text{O}$ ). Au-delà de cette température, aucune réhydratation du plâtre n'est possible malgré un potentiel arrosage des parois en plâtre par les services opérationnels.

(JANSSENS, 2011) propose une étape supplémentaire au schéma de dégradation, il s'agit de la dégradation du  $\text{CaSO}_4$  qui se produit aux alentours de 700°C. De plus, cette étape de la dégradation est couplée avec une évaporation de l'eau résiduelle que contenait encore le matériau. Une perte de masse significative, donc par conséquent de densité, se produit dans cette gamme de température. Cette zone de moindre densité est dénommée « zone calcinée ». Dès lors, une cartographie des parois de plâtre, via la mesure de cette profondeur de calcination, permet alors la détermination des zones les plus sollicitées thermiquement lors de l'incendie.

De plus, une analyse visuelle des parois de plâtre permet bien souvent d'évaluer les zones les plus impactées par l'incendie. En effet, la diminution de la densité entraîne une fragilité de la structure ce qui se traduit bien souvent par un affaissement de cette dernière ou par une apparition de fissure. De plus, lors de l'échauffement le plâtre tend à changer de

coloration pour devenir gris. Cette tendance à la fissuration et au changement de coloration est visible sur la Figure 24.



Figure 24 : Coloration et fissuration du plâtre après incendie (photographie issue d'essais en conditions réelles effectués par la LCPP)

Concernant les méthodologies d'investigation post-incendie, le guide de la NFPA (NFPA 921, 2008) recommande l'utilisation du plâtre comme aide à l'investigation en se basant principalement sur la mesure de la profondeur de calcination.

Une étude (KENNEDY, et al., 2003) a été menée sur la fiabilité de la mesure de la profondeur de calcination. La méthodologie mise en place se base sur la mesure, à l'aide d'une sonde, de la différence de densité entre des zones ayant subi les effets de l'incendie et des zones vierges : les profondeurs de pénétrations renseignent l'investigateur sur les points qui ont été les plus sollicités thermiquement. En effet, plus la zone testée aura été chauffée, plus sa densité sera faible et donc plus la mesure de la profondeur de pénétration sera importante. Le principal avantage de cette méthode est son aspect non destructif contrairement à une seconde méthode basée sur l'observation des changements de coloration dans l'épaisseur de la plaque de plâtre. Les conclusions obtenues par Kennedy sont que la mesure de la profondeur de calcination fournit des résultats précis et reproductibles. Toutefois, aucune réponse sur la quantification des niveaux atteints dans l'environnement du plâtre à l'endroit sondé n'est fournie dans cette étude. C'est dans cette optique que Chu a dégradé des plaques de plâtre à différents flux au cône calorimètre et corrélié les profondeurs de calcination mesurées à la sévérité de la sollicitation thermique imposée (i.e. le flux thermique multiplié par le temps d'exposition) (CHU, 2004). La multiplication des essais a permis de déterminer la corrélation suivante :

$$D_{calci} = \alpha S_{feu}^{\beta} \quad (14)$$

Dans l'équation (14),  $D_{calci}$  correspond à la profondeur de calcination mesurée via une sonde à force constante développée par Chu,  $S_{feu}$  à la sévérité du feu et  $\alpha$  et  $\beta$  sont des coefficients propres à chaque type de plâtre dégradé. Les valeurs obtenues pour les différentes compositions testées vont de 0,52 à 1,90 pour  $\alpha$  et de 0,27 à 0,45 pour  $\beta$ .

La mesure de la profondeur de calcination d'une paroi en plâtre permet donc la détermination de la sollicitation thermique lorsque cette dernière est purement radiative. Toutefois, lors d'un incendie les parois de plâtre sont sollicitées à la fois par rayonnement et

par convection. Des études complémentaires doivent donc être conduites afin de déterminer si la corrélation mise au point par Chu est valable en situation réelle.

Finalement, l'analyse du matériau « plâtre » permet l'obtention de données qualitatives sur la sollicitation thermique subie en différents points de la scène d'incendie. Cependant, la détermination d'une température ou d'un temps d'exposition semble difficile à obtenir pour un tel matériau. Une solution ici serait d'analyser la composition chimique du matériau afin de déterminer quelle étape du mécanisme réactionnel a été atteinte lors de l'incendie.

### 1.4.5 Les vitrages

La connaissance des conditions de ventilation est primordiale lors d'une investigation post-incendie que ce soit pour définir le déroulement du sinistre ou pour le reconstituer avec un modèle numérique. La quantité de chaleur libérée par feu est en effet directement reliée à la quantité de comburant disponible. Lors d'un incendie dans un local, l'oxygène alimentant le foyer provient principalement de l'air initialement présent dans la pièce mais également des systèmes d'aération et des diverses ouvertures dont dispose le local. Dès lors, si un vitrage vient à se briser, ces conditions de ventilation seront modifiées ainsi que les conditions aérauliques et potentiellement le régime de combustion. Un feu couvant contrôlé par le comburant peut devenir un feu pleinement développé contrôlé par le combustible.

Parallèlement à cet aspect « feu », la connaissance de la réponse d'un vitrage à une sollicitation thermique est importante dans la méthodologie « points de comparaison ». En effet, il est particulièrement intéressant d'associer un bris de vitrage à une température ou à un couple temps / température afin de pouvoir à la fois disposer de points de comparaison et de pouvoir insérer ces informations à la modélisation numérique réalisée a posteriori.

Avant d'associer un bris de vitrage à une sollicitation thermique, il convient de dissocier deux types de bris de vitres : le bris mécanique (dû à un choc mécanique) et le bris thermique (dû aux effets thermiques). La différence entre ces deux comportements est principalement visuelle. Dans le cas d'un bris mécanique, les fissures seront très angulaires et centrées sur un ou plusieurs points d'impacts. Dans le cas du bris thermique, plusieurs points de départ de fissures seront visibles. De plus, ces fissures seront de forme arrondies. Ces différences sont schématisées sur la Figure 25.

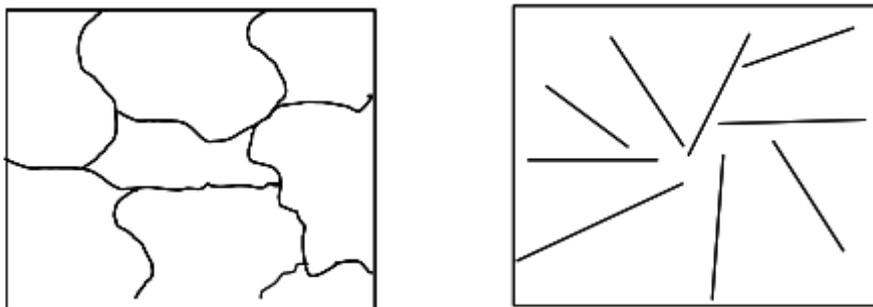


Figure 25 : Bris de vitrage : schéma d'un choc thermique (à gauche) et d'un choc mécanique (à droite) (CNPP, 2007)

Lorsqu'une vitre dite ordinaire est soumise à un flux thermique elle a tendance à se fissurer lorsque la température du verre atteint 150 – 200°C. Dans la majorité des cas, la fissure est observée à partir d'un des angles de la fenêtre (BABRAUSKAS, 2005). Pour ces températures les fissures courant le long de la vitre ne sont pas encore susceptibles de modifier les conditions de ventilation. Pour cela, un morceau de la vitre doit se détacher du châssis.

Une des premières études menée sur le sujet l'a été par Keshi-Rahkonen (KESHI-RAKHONEN, 1988). Les conclusions obtenues ont été que la principale cause de craquage est la différence de température entre la surface de la vitre exposée et la partie de la vitre masquée par le châssis. Une différence de température de 80°C est avancée pour permettre au phénomène de craquage thermique de débiter. Au cours d'une seconde étude, (PAGNI, et al., 1991) avance une différence de température de 58°C. La principale cause de divergence entre les deux valeurs exposées est la différence de propriétés thermiques et mécaniques des vitrages considérés. De plus, ces études sont assez anciennes. Il y a eu depuis une utilisation intensive de châssis en PVC ou en aluminium, qui se comportent différemment des châssis bois.

Les deux études précédentes définissaient des différences de températures engendrant l'apparition de fissures. Afin d'atteindre le bris physique d'un simple vitrage, les températures suivantes ont été relevées :

- 300°C dans l'environnement de la vitre (ROYTMAN, 1975)
- 360°C dans l'environnement d'un vitrage de 3mm d'épaisseur (BRI, 1997)
- 450°C dans l'environnement d'un vitrage de 4 à 6mm d'épaisseur (HASSANI, et al., 1994)

En parallèle de ces températures déterminées par diverses équipes de scientifiques, il a également été relevé qu'une notion temporelle intervient dans le bris thermique d'une vitre. En effet, plus le chauffage aura été lent, moins la vitre aura tendance à se briser.

Concernant les doubles ou les triples vitrages, une très bonne résistance au feu est observée. Pour des sollicitations thermiques de courte durée, il est peu probable d'atteindre la rupture du vitrage. Toutefois, lorsque des températures élevées sont atteintes dans l'environnement d'une fenêtre, le châssis peut atteindre sa température de ruine. (MOWRER, 1998) montre que pour un flux thermique compris entre 8 et 16 kW/m<sup>2</sup> le châssis PVC de la fenêtre s'écroule avant que le vitrage ne soit dégradé.

En conclusion, du fait de l'importante influence sur l'évolution d'un incendie d'un bris, le comportement des vitrages à une sollicitation thermique est important à définir. L'association d'une sollicitation thermique au point de comparaison 'dégradation d'un vitrage' est également importante. Cette dégradation comporte plusieurs étapes, allant de la non dégradation jusqu'à la chute de la fenêtre en passant par une fissuration, ou un bris. Les phénomènes thermiques menant à ces dégradations ont été largement étudiés. Cependant, bien qu'une température maximale ou un flux incident maximal puisse être défini pour obtenir une dégradation, aucune notion temporelle n'est associée aux données disponibles. L'utilisation de ce point de comparaison n'est donc pas aisée dans le cadre de reconstitution d'incendie. Les valeurs de bris avancées par Roytman, le BRI et Hassani sont tout de même retenues comme valeurs seuils [(ROYTMAN, 1975), (HASSANI, et al., 1994), (BRI, 1997)].

### **1.4.6 Les matières textiles**

Les matières textiles sont retrouvées sur toutes les scènes d'incendie. En effet, la dénomination « textile » regroupe un très grand nombre de matériaux allant du papier journal aux serviettes de bain ou aux tapisseries. Dès lors, caractériser leur réaction à une sollicitation thermique est particulièrement intéressant dans l'optique de disposer de points de comparaison pour l'investigation.

Dans son étude (MOWRER, 2003), des matériaux combustibles ordinaires qui sont susceptibles de se retrouver au contact direct ou exposés à une surface chaude dans une

maison, sont soumis à différents flux radiatifs à l'aide d'un cône calorimètre et d'un LIFT (Lateral Ignition Flame Test). Le mode opératoire se fait sans allumage piloté et prend donc en compte des temps d'allumage lorsque les premières flammes ou une surface incandescente apparaissent.

Une moyenne est faite entre le minimum du flux de chaleur pour lequel l'allumage est observé et le maximum de ce même flux lorsque l'allumage n'est pas observé. Les résultats sont listés dans le tableau suivant.

Matériau	Tissus	Serviette en papier	Papier journal	Coton chirurgical	Toile	Couverture	Tapiserie	Serviette beige	Serviette blanche
<b>Cône calorimètre (kW/m<sup>2</sup>)</b>	37,3	30,7	28,9	25,2	16,9	22,4	21,3	17,9	27,3
<b>LIFT (kW/m<sup>2</sup>)</b>	36,8	23,3	29,7	29,8	14,5	14,3	17,9	13	14,6

Tableau 9 : Exposition énergétique moyenne minimale menant à l'inflammation

Dans un second temps les temps d'exposition maximaux permettant d'observer l'auto-inflammation sont déterminés. Les résultats obtenus sont fournis dans le Tableau 10.

Matériau	Tissus	Serviette en papier	Papier journal	Coton chirurgical	Toile	Couverture	Tapiserie	Serviette beige	Serviette blanche
<b>Cône calorimètre (s)</b>	38	14	20	20	276	84	170	191	72
<b>LIFT (s)</b>	103	120	96	17	350	532	911	995	754

Tableau 10 : Temps maximums menant à l'auto-inflammation aux flux incidents minimaux moyens

L'étude manque de précisions sur les caractéristiques exactes des éléments testés comme leur composition par exemple. La toile, la couverture et les serviettes sont en coton. Seulement, est-ce l'unique matière qui les compose ? Cependant, il est toujours intéressant d'avoir un ordre de grandeur des valeurs qui ont été trouvées expérimentalement. Il est important de noter que les résultats dépendent de la couleur du matériau considéré. Cette remarque est confirmée par les différences de flux incident minimal et de temps d'exposition maximal mesurés pour les serviettes beige et blanche.

L'étude montre également qu'il y existe une relation inverse entre la densité d'un matériau et le flux de chaleur minimum pour l'allumage, le matériau le plus lourd s'allumant avec les flux les plus bas. Ceci est cohérent avec la formulation de la diffusivité thermique qui est inversement proportionnelle à la densité du matériau. Or, une diffusivité thermique faible est synonyme d'accumulation d'énergie en surface du matériau d'où une inflammation pour des conditions thermiques plus faibles.

Dans (BABRAUSKAS, 2003), les matières textiles sont préalablement séparées en deux groupes, suivant leur réaction au feu. Le premier contient les matières textiles naturelles et le second les fibres synthétiques. La plupart des fibres synthétiques sont thermoplastiques et le plus souvent, elles fondent, gouttent ou se déforment avant de s'enflammer. Les autres, au contraire, ne se déforment pas trop avant de s'enflammer. Cependant, lorsqu'elles sont

chauffées lentement, elles carbonisent, noircissent et parfois même rougeoient avant de s'enflammer.



Figure 26 : Tissus d'ameublement et couverture soumis à une sollicitation thermique

A titre d'illustration, la Figure 26 propose deux photographies prises par les équipes du LCPP lors d'investigations post-incendies. Un rapport existant au LCPP permet par exemple d'aider à interpréter la Figure 26, en présentant des réponses sur la température d'un spécimen de tissu en coton soumis à un souffle d'air chaud. Les résultats sont listés dans le Tableau 11.

Température de l'échantillon (°C)	Dégradation observée
225 – 245	Légèrement brun
260 – 290	Moyennement brun
300 - 340	Brun foncé ou noir
355 - 365	Incandescence

Tableau 11 : Dégradations observées sur un tissu en coton dont la température a été augmentée en soufflant de l'air chaud.

Le cône calorimètre ainsi que le LIFT permettent la détermination de la sollicitation thermique radiative minimale nécessaire à l'inflammation des textiles. Ainsi, une estimation de la sollicitation thermique subie par le matériau peut être obtenue via des moyens d'essais disponibles au laboratoire. Toutefois, cette méthode est fastidieuse à mettre en place car la recherche de cette sollicitation thermique nécessite la réalisation de nombreux essais à différents flux thermiques afin de déterminer lequel fournit des résultats au plus proche de la réalité.

### 1.4.7 Les plastiques

Depuis quelques dizaines d'années, les matériaux plastiques ont envahi notre vie quotidienne et sont présents partout. Que l'on considère les appareils électroménagers, les emballages alimentaires, les matelas de canapé ou de lit ou encore les prises ou interrupteurs, tous ces objets de la vie courante sont en matière plastique.

Comme cela a été détaillé au paragraphe 1.3.1, ces matières plastiques sont classifiées en deux principales familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables.

- Les thermoplastiques sont constitués de polymères linéaires ou ramifiés et se ramollissent sous l'effet de la chaleur. Lors du refroidissement un durcissement est observé. Ce processus peut se produire infiniment, comme pour la cire ou le fer par exemple. Les thermoplastiques les plus utilisés sont ceux à base de polyéthylène, de polypropylène, de polychlorure de vinyle, d'homopolymères et copolymères du

styrène, de résines acryliques, de celluloses, de nylons et de diverses résines fluorées.

- Les thermodurcissables sont des plastiques à base de polymères qui, ayant subi une réaction chimique (amorcée par la chaleur, par les catalyseurs ou par la lumière UV), se transforment en un produit relativement infusible, non recyclable et insoluble. Le composant polymère du produit est à l'état réticulé i.e. les chaînes moléculaires sont agencées sous la forme d'un réseau tridimensionnel très peu mobile. Les thermodurcissables se comportent donc comme le béton : après la réticulation, il n'est plus possible de les fondre ou de les mouler à nouveau. Les plastiques thermodurcissables typiques sont les phénoliques, les alkydes, les polyuréthanes, les mélamines et les uréeformaldéhydes (urée-formols) et ceux à base de résines époxydes.

La Figure 27 présente deux cas caractéristiques de comportement au feu de polymères.



Figure 27 : Comportement d'un matériau thermoplastique (à gauche) et d'un matériau thermodurcissable (à droite)

Si les thermoplastiques ont la propriété de pouvoir mollir et durcir un nombre infini de fois, il n'en reste pas moins que certains phénomènes physiques se produisent lorsque des températures dites de transition vitreuse et de fusion sont atteintes. Comme cela a été vu au paragraphe 1.3.4, la transition vitreuse correspond au passage de l'état caoutchouteux à un état vitreux. Cette transition se produit dans la phase amorphe du matériau. La seconde transformation concerne cette fois la partie cristalline des polymères. Il s'agit de la fusion qui correspond au passage de l'état solide à l'état liquide par rupture des liaisons fortes. Les températures de transition vitreuse et de fusion (ou de ramollissement dans le cas des thermoplastiques amorphes) des principaux thermoplastiques sont fournies dans le Tableau 12.

Matière Plastique	Température de transition vitreuse (°C)	Température de fusion ou de ramollissement (°C)	Applications
Copolymère – Acrylique, butadiène, styrène (ABS)	85 - 125	105 - 120	Capotage d'électroménager, ordinateur
Polyamide (PA)	52 - 55	176 – 265	Capot de matériel électroménager, interrupteur et prise de courant
Polychlorure de vinyle (PVC)	80	100 - 120	Tuyauterie, profilé pour fenêtre
Polytéréphtalate d'éthylène (PET)	65 – 80	255 - 260	Bouteille d'eau gazeuse
	60	225	Sèche cheveux, interrupteur,

<b>Polybutylène téréphtalate (PBT)</b>			base de grille pain ou de cafetière
<b>Polyoxyméthylène (POM)</b>	-50	164 – 177	Boîtiers d'appareils électroménager
<b>Polycarbonate (PC)</b>	150	220 – 250	Capot de matériel électroménager, interrupteur et prise de courant
<b>Polyphthalamide (PPA)</b>	85 - 150	310	Boîtier de lampe halogène, connecteurs électroniques

Tableau 12 : Températures de transition vitreuse et de fusion de quelques thermoplastiques (°C) et leurs applications (SUZANNE, 2009)

Lors d'une sollicitation thermique (couple température / temps d'exposition) d'intensité relativement faible, les deux processus physico-chimiques décrit précédemment engendrent des transformations au sein du matériau thermoplastique considéré. Lorsque cette sollicitation thermique augmente en intensité, l'inflammation du combustible peut se produire, qu'elle soit pilotée ou non. Dans son « Ignition Handbook » (BABRAUSKAS, 2003) fournit les températures pour lesquelles l'inflammation survient pour de très nombreux polymères. Les températures caractéristiques d'inflammation de quelques matériaux d'usage courant sont fournies dans le Tableau 13.

Matériau	Température d'inflammation pilotée (°C)	Température d'auto-inflammation (°C)
Nylon 6	413	439
Phénol formaldéhyde (solide)	430	482
Résine polyester	380	451
Polystyrène	375	435
Polyuréthane souple	356	374
Polyuréthane rigide	378	502

Tableau 13 : Valeurs de températures d'inflammations mesurées au four Setchkin (BABRAUSKAS, 2003)

Enfin, entre la fusion et la combustion des plastiques, un dernier phénomène est très souvent rencontré et intéressant pour l'investigation post-incendie. Il s'agit du changement de couleur des éléments.

La référence (6TQPLAST) décrit ce phénomène dans le cas du PVC.

La structure moléculaire normalement attendue pour le PVC se présente comme indique ci-dessous. Sous l'action de la chaleur, le PVC se dégrade c'est à dire qu'il y a formation d'un chlorure d'hydrogène (HCl) et apparition d'une double liaison.

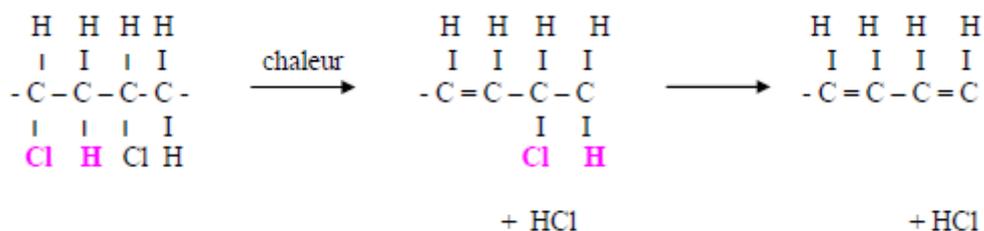
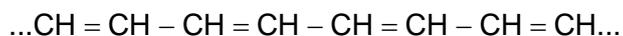


Figure 28 : Mécanisme de décomposition thermique du PVC

L'atome Cl qui suit immédiatement celui qui a été perdu sous forme de HCl occupe la position dite β par rapport à la double liaison formée.

Cette structure, appelée structure allylique, est bien connue pour sa haute sensibilité à la chaleur. La déshydrochloration n'a dès lors aucune raison de s'arrêter : on forme ainsi un ensemble de doubles liaisons appelées doubles liaisons conjuguées qui se suivent comme représenté ci-dessous :



L'indice de conjugaison est le nombre de doubles liaisons impliquées dans une séquence conjuguée ; une séquence conjuguée étant composée alternativement de liaisons simples et de liaisons doubles (ATTIAS, 2002). Dès que l'indice de conjugaison vaut environ 4-5, la structure absorbe une partie du spectre de la lumière visible : la matière se colore.

La coloration dépend de l'indice de conjugaison. Comme la perte d'HCl s'intensifie au cours du temps, l'indice de conjugaison augmente aussi. On passe rapidement d'une coloration jaune au rose rouge puis au rouge brun virant au noir.

Le fait qu'un matériau plastique change de couleur lorsqu'il est chauffé est donc lié à l'initiation de la décomposition thermique et à la rupture de certaines liaisons covalentes. Ce phénomène sera donc retrouvé dans de nombreux cas de dégradation thermique de polymères. Une information quant à la température atteinte dans l'environnement de l'élément étudié peut donc être obtenue grâce à une étude bibliographique sur la température de début de décomposition thermique.

Les différentes étapes caractéristiques de la réaction au feu des matières plastiques ont été détaillées dans ce paragraphe. Si de nombreuses températures caractéristiques ont pu être obtenues (transition vitreuse, fusion, inflammation,...), aucune notion temporelle n'a été abordée du fait du manque de données dans les études réalisées jusqu'à maintenant. La détermination de la sollicitation thermique dans son intégralité, i.e. température ET temps d'exposition, subie par un plastique lors d'un incendie ne peut donc pas être obtenue via un simple post-traitement visuel. Des analyses complémentaires sont nécessaires à l'obtention de ces données.

### 1.4.8 Les métaux

Les métaux sont également très présents dans notre quotidien et sont donc très souvent retrouvés sur une scène d'incendie. Deux phases caractéristiques de la dégradation thermique des métaux peuvent être exploitées dans le cadre d'une investigation post-incendie : l'oxydation et la fonte du matériau. Quelques températures de fusion de métaux courants sont fournies dans le Tableau 14.

Matériau métallique	Température de fusion en °C
Acier	1100 à 1550
Aluminium	660
Argent	960
Bronze	900 à 1050
Cuivre	1082
Fer	1535
Plomb	327
Zinc	420

Tableau 14 : Quelques températures de fusion des métaux les plus courants

Les températures précédentes montrent que pour la majorité des métaux, seules des conditions extrêmes permettent d'atteindre la fusion.

Il est alors plus courant d'être en présence d'un matériau oxydé suite à un incendie. L'oxydation est un processus chimique associé à une combustion. L'oxydation de certains matériaux non-combustibles peut produire des zones de démarcation. Elle peut être définie par la combinaison de l'oxygène avec d'autres substances. Le dépôt d'aérosols contenant des composés acides peut mener à l'oxydation du matériau en surface. Les surfaces peuvent également être oxydées à cause du dépôt des produits d'extinction.

Les effets de l'oxydation incluent le changement de couleur et le changement de texture. La hausse de température et la longue durée d'exposition amplifient les effets d'oxydation.

Les mécanismes d'oxydation du cuivre et de l'acier sont détaillés ci-dessous ; ces deux métaux étant ceux principalement retrouvés sur site. En effet, l'acier est très couramment utilisé pour la construction de murs que ce soit en tant que renforts dans le béton ou comme rail de fixation pour le plâtre. Le cuivre, quant à lui, est le composant principal de la très grande majorité des conducteurs électriques. Un projet de recherche complet sur l'utilisation de ce métal comme source d'information sur la cause de l'incendie est d'ailleurs en cours au LCPP dans la section Etude de Matériel Electriques.

### **Oxydation de l'acier.**

Quand la couche d'acier est oxydée par le feu, la première surface devient gris-bleu terne résultant un oxyde ferreux (FeO). Profondément oxydée par une exposition prolongée à la chaleur, la couche oxydée va être suffisamment épaisse et va s'effriter. Dans des cas sévères, l'effritement peut provoquer des trous.

Lors d'une courte exposition à la chaleur, la surface va être polie ou limée et peut montrer différentes couleurs franches, dépendant de l'intensité de l'incendie.

L'acier galvanisé peut avoir une surface blanchâtre terne à cause de l'oxydation du revêtement en zinc sous l'exposition à la chaleur. Un acier non protégé va rouiller (oxyde ferrique : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sans qu'un incendie ait obligatoirement lieu. La forte oxydation de l'acier peut montrer une apparence visuelle similaire à une fusion. Une simple observation visuelle n'est pas suffisante pour distinguer si l'acier a fondu ou non. Le recours à une analyse en laboratoire est donc indispensable.

### **Changements de couleur**

Les métaux changent de couleur par oxydation (décrit ci-dessus) mais également par décoloration. La coloration du cuivre et surtout celle du chrome peuvent permettre d'évaluer la température atteinte lors d'un incendie.

La décoloration du chrome par la chaleur est trouvée sur certaines carcasses d'appareils où le chrome est utilisé comme protection contre la corrosion. Le tableau suivant montre la décoloration de la chaleur selon la température atteinte. Le chrome à température ambiante (20°C) a une couleur gris acier-argenté.

<b>Couleur</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>Couleur</b>	<b>Température (°C)</b>
<b>Jaune</b>	232-260	<b>Rouge brillant</b>	760-815
<b>Marron pourpre</b>	287-301	<b>Saumon</b>	871-926
<b>Bleu</b>	315-468	<b>Citron</b>	982-1037
<b>Rouge clair</b>	482-537	<b>Blanc</b>	1093-1315
<b>Rouge sombre</b>	593-704	<b>Blanc scintillant</b>	+ de 1315

Tableau 15 : Changements de coloration du chrome selon la température (REDISKER, et al., 1997)

## **1.5 Conclusions sur l'utilisation des matériaux pour l'investigation post-incendie**

La partie 1.4 fournit un état des lieux de l'utilisation qui est faite des matériaux dans l'investigation post-incendie. Chaque famille de matériau peut fournir des informations sur le déroulement des événements notamment via l'étude visuelle de l'élément considéré. Les principales sources d'informations potentielles sont :

### Matières plastiques

- Fonte d'un thermoplastique
- Cloquage d'un thermodurcissable
- Changements de couleur polymères
- Début de carbonisation thermoplastique

### Bois

- Carbonisation du bois
- Effet crocodile

### Métaux

- Fusion métaux
- Oxydation métaux
- Coloration due à l'oxydation

### Parois et structures

- Dépôt de suies
- *Clean burn pattern*
- Effritement du plâtre
- Effritement du béton
- Carbonisation carton protection plâtre
- Effondrement structure acier
- Changements de couleur du béton
- Bris de vitrage
- Changements de couleur du plâtre

Un nombre important d'éléments peuvent donc être analysés par un enquêteur dans l'optique d'appliquer la méthodologie « points de comparaison » à la modélisation numérique d'un sinistre. La multiplication de ces points de comparaison permet de couvrir une plage de température allant de 50°C à 1200 voire 1300°C. Toutefois, il est flagrant que la notion de temps d'exposition est absente de toutes les études présentées précédemment. Or, l'aspect temporel est primordial pour déterminer les différentes étapes de l'incendie et ce notamment en ce qui concerne d'éventuelles modifications des conditions de ventilation dues à l'effondrement du châssis PVC d'une fenêtre, au bris d'un vitrage ou à la carbonisation d'une porte.

Afin de pallier le manque d'information sur ce point, Mathieu Suzanne a conduit de nombreux essais tant en laboratoire qu'en essais grandeur réelle afin de coupler un état dégradé (toujours quantifié visuellement) à une sollicitation thermique complète i.e. température et temps d'exposition. Quelques résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

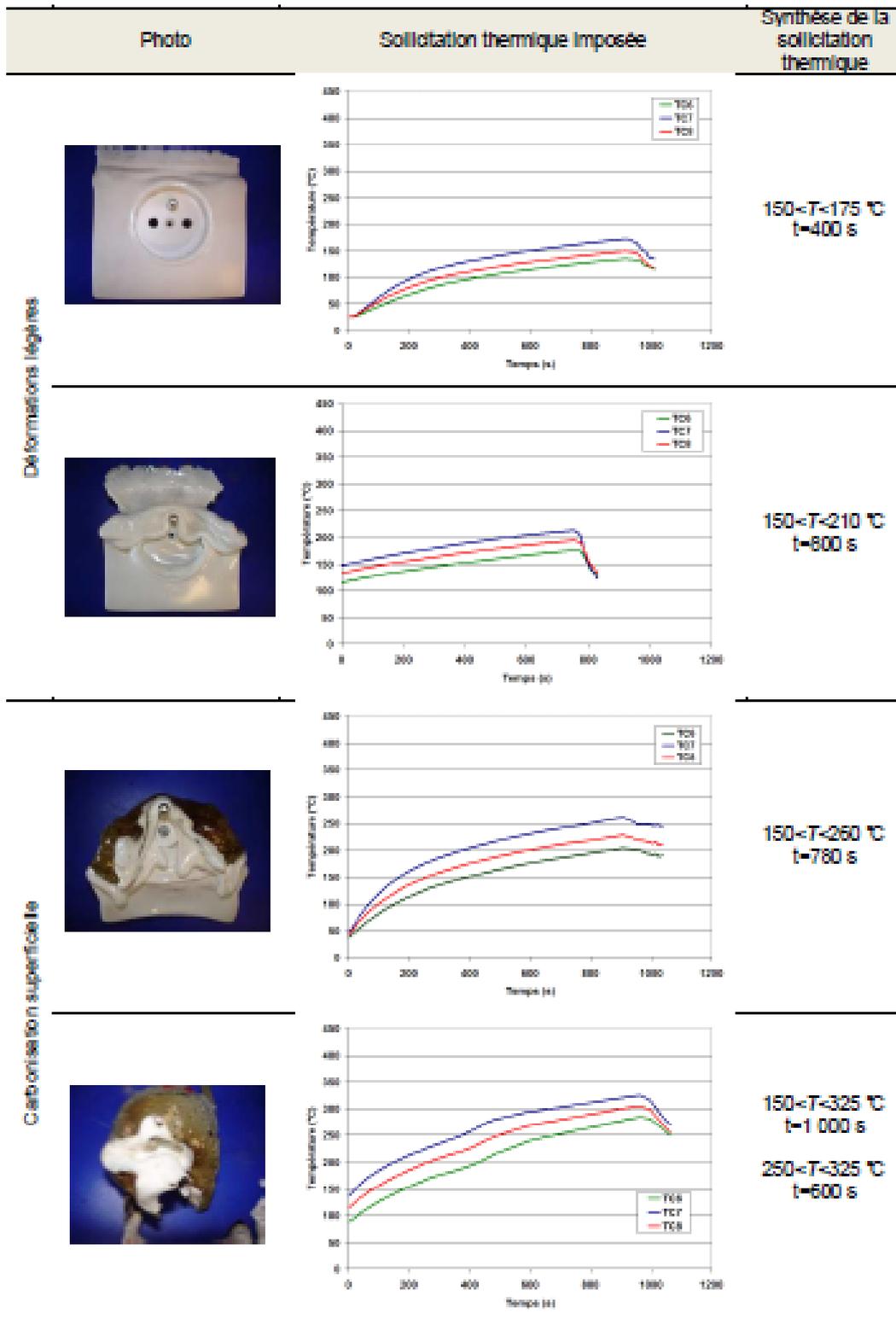


Figure 29 : Résultats des essais conduits au cône calorimètre sur des prises de courant en ABS (SUZANNE, 2009)

Les conclusions obtenues sont que si une gradation des dégradations est observée lorsque l'on augmente la sollicitation thermique, il est difficile d'associer un état dégradé à un couple temps / température et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, lors d'essais grandeur réelle, il a été observé que deux sollicitations thermiques différentes peuvent conduire à un même état visuel. Ensuite, la nature de cette sollicitation engendre des différences dans l'aspect visuel final d'un élément. Une augmentation de la part radiative va en effet avoir tendance à

entraîner des dégradations visuelles plus prononcées (à température et temps d'exposition identiques). Enfin, devant l'abondance de matériaux présents sur une scène d'incendie, comment associer un état physique à une sollicitation thermique ? Une base de données de l'influence d'un chauffage sur tous les matériaux concernés devrait être réalisée, chose impossible.

## **1.6 Conclusions**

Lors de l'arrivée d'un expert sur une scène d'incendie, ce dernier va chercher à interpréter les éléments restants et autres traces du feu afin de déterminer l'origine et la cause du sinistre. La compréhension de phénomènes thermiques se produisant lors d'un incendie et de leurs effets sur les matériaux présents est donc essentielle à la détermination du déroulement des événements.

Lorsqu'une investigation classique ne permet pas l'obtention de la cause et / ou de l'origine de l'incendie, l'enquêteur peut souhaiter avoir recours à la simulation numérique. Cet outil est appliqué depuis de nombreuses années à l'investigation post-incendie, soit dans une optique de compréhension des phénomènes soit pour déterminer les circonstances de l'incendie. Quelques exemples de simulations numériques ont été présentés et pour chaque application proposée, la simulation réalisée a permis de fournir des éléments supplémentaires aux enquêteurs. Cependant, il a été vu qu'aucune méthode scientifique n'a été développée pour comparer les résultats des simulations numériques à la scène d'incendie dans son état final. Dès lors, une méthodologie basée sur la notion de points de comparaison a été mise au point lors d'un premier doctorat réalisé au LCPP entre 2006 et 2009. Cette méthode développée vise à obtenir des niveaux de température et de temps d'exposition en divers points de la scène d'incendie en se basant sur les éléments dégradés présents ou sur les marqueurs d'un incendie comme la suie par exemple. L'objectif est alors de comparer ces données « expérimentales » aux résultats obtenus suite aux simulations numériques effectuées pour différents scénarios sélectionnés par l'investigateur.

Cependant, une analyse directe d'une scène d'incendie ne permet pas l'obtention d'une information sur la notion de temps d'exposition à un niveau de température. Or, dans l'optique de valider un scénario de départ de feu, il est primordial d'analyser à la fois les niveaux de températures atteints dans l'environnement des éléments analysés et l'aspect temporel du développement du feu. Une nouvelle méthodologie devait donc être développée afin d'obtenir ces deux informations.

# CHAPITRE 2.

## MODELISATION DE LA PYROLYSE

---

Le chapitre précédent, portant sur l'utilisation qui est faite des matériaux dégradés lors d'une investigation incendie, a mis en lumière la difficulté de la détermination d'une sollicitation thermique via une simple analyse visuelle. La connaissance de cette sollicitation thermique est cependant particulièrement importante pour l'application de la méthode des points de comparaison suite à une reconstitution numérique du sinistre. En effet, l'objectif d'une telle méthodologie est de pouvoir confronter les évolutions de la température en fonction du temps obtenues après modélisation des différents scénarios émis par l'enquêteur et l'état, après incendie, des points de comparaison considérés (matériaux plastiques, de construction, *clean burn pattern*,...)

Dès lors, afin d'obtenir de ces évolutions de la température en fonction du temps pour tous les éléments solides dégradés lors du sinistre investigué et pris en compte dans la méthode « points de comparaison », une approche plus analytique de la décomposition thermique de ces matériaux a été envisagée. Pour ce faire, il a notamment été décidé de s'intéresser au processus de pyrolyse que ce soit d'un point de vue expérimental ou numérique.

Cette notion de pyrolyse a été largement étudiée au cours du siècle dernier notamment dans le domaine de la chimie. Les différents développements réalisés ont ensuite été transposés au domaine de l'incendie, notamment afin de permettre numériquement une prise en compte des différentes étapes de la décomposition thermique de solides. La communauté incendie applique actuellement très majoritairement la modélisation de la pyrolyse aux termes sources d'une simulation numérique afin de représenter le plus physiquement possible le développement d'un incendie. Or, comme il a été vu précédemment, ces travaux visent à prendre en compte plus particulièrement aux effets du feu sur divers éléments d'une scène d'incendie. La pyrolyse n'est donc pas considérée comme source de gaz inflammables, c'est-à-dire comme terme source, mais comme processus physico-chimique entraînant la dégradation thermique d'un matériau quelconque.

Dans ce chapitre, après avoir défini la notion de pyrolyse et présenté l'origine de la formulation courante de sa modélisation, les principaux modèles de décomposition thermique seront présentés. En parallèle de cette présentation des modèles de pyrolyse, les méthodologies de détermination des paramètres caractéristiques de ce processus de la pyrolyse des matériaux seront détaillées. Cette partie révélera la pertinence de l'utilisation de l'analyseur thermogravimétrique pour l'obtention de telles données pour chaque matériau étudié. Dès lors, une étude de sensibilité aux paramètres d'essais sera présentée et un protocole d'essai permettant la limitation des incertitudes sur le calcul des paramètres cinétiques défini.

### **2.1 Préambule**

Au cours des cinquante dernières années, de nombreux modèles de pyrolyse ont été développés que ce soit pour des domaines d'application très variés, allant de l'incendie à la chimie. Les modèles les plus couramment utilisés dans ces deux domaines d'application sont présentés dans la suite de ce document. En réalité, lorsqu'il est question de modélisation de la pyrolyse, les auteurs assimilent ce phénomène physique à la cinétique

chimique de dégradation. Il pourra alors être remarqué que tous se basent sur une représentation de l'évolution de la perte de masse via une loi de type Arrhénius. L'objectif de ce paragraphe est alors de présenter les origines de cette loi ainsi que de présenter les différentes philosophies de la modélisation de la pyrolyse.

Cependant, avant d'exposer les généralités et origines de cette modélisation, il convient de définir ce que l'on entend par « pyrolyse ». Il a été vu dans l'introduction de ce chapitre que, dans le cadre de ces travaux de thèse, la dégradation thermique d'un matériau est considérée comme source d'informations pour l'investigation post-incendie. Ainsi, l'aspect énergétique de cette dégradation thermique n'est pas pris en compte. Dès lors, la détermination précise des différentes étapes de la pyrolyse et notamment des vapeurs combustibles émises n'est pas nécessaire. La démarche appliquée est plus qualitative dans le sens où, comme cela sera vu dans la suite de ce document, les méthodes développées pour l'obtention d'informations sont majoritairement comparatives.

### 2.1.1 Généralités

L'objectif de la modélisation de la pyrolyse est de décrire l'évolution de la vitesse de perte de masse des matériaux solides ainsi que la quantité de gaz émis en fonction des conditions aux limites et plus particulièrement du bilan thermique à la surface du matériau (TORERO, 2008). La modélisation de la pyrolyse vise donc plus particulièrement à simuler la cinétique chimique des différentes réactions de la décomposition thermique d'un matériau.

Lorsqu'un élément solide est soumis à un flux de chaleur  $\dot{q}_i$ , de nombreux processus physiques et chimiques se produisent en son sein sous l'effet de l'augmentation de la température. La Figure 30 présente quelques-uns des paramètres pouvant être pris en compte lors du calcul de l'évolution de la vitesse de perte de masse.

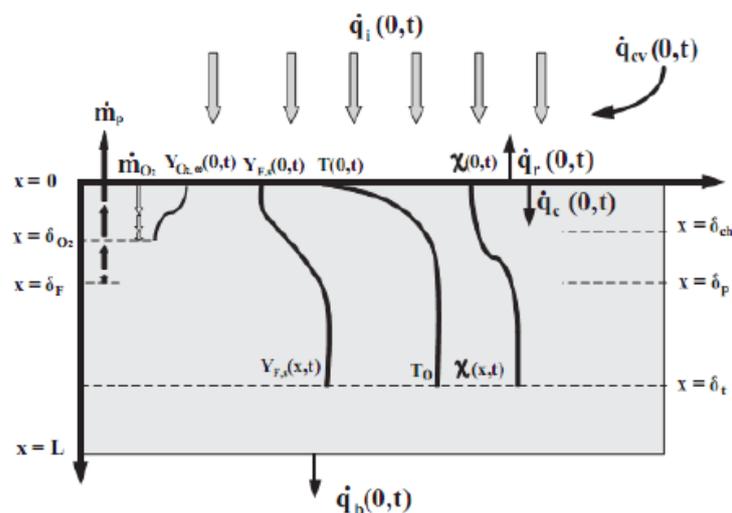


Figure 30 : Schématisation du processus de décomposition thermique d'un solide (TORERO, 2008)

Sous l'effet de la chaleur, la phase solide va produire à une vitesse  $\dot{m}_p$  une quantité de gaz qui va tendre à monter à la surface de l'échantillon. La diffusion de l'oxygène au sein du matériau dépend de sa perméabilité  $\chi$  et constitue un gradient de fraction massique  $Y_{O_2}$ . Enfin, la décomposition thermique génère une fraction massique de combustible gazeux  $Y_s$  et de combustible solide résiduel  $Y_{F,S}$ . Ces quatre paramètres physico-chimiques vont évoluer en fonction de l'épaisseur  $x$  et du temps  $t$ . En plus de ces paramètres physiques la Figure 30 présente les différentes épaisseurs caractéristiques et flux thermiques mis en jeu lors de la pyrolyse d'un solide. Ces derniers sont :

- $\delta_{O_2}$  l'épaisseur de pénétration de l'oxygène contenu dans l'air ambiant
- $\delta_F$  l'épaisseur de la zone réactive
- $\delta_i$  l'épaisseur de matériau impacté par la sollicitation thermique
- $\dot{q}_{cv}$  le flux convectif à la surface du solide
- $\dot{q}_r$  le flux radiatif à la surface du solide
- $\dot{q}_c$  le flux conductif au sein du solide
- $\dot{q}_b$  le flux perdu au niveau de l'épaisseur L

L'étude de la décomposition thermique d'un solide nécessite de résoudre l'ensemble des équations de conservation de la masse, de l'énergie, des espèces et éventuellement de la quantité de mouvement. La résolution de cet ensemble d'équations nécessite cependant d'effectuer de nombreuses hypothèses du fait de la complexité des équations considérées (TORERO, 2008).

### 2.1.2 Origines de la loi d'Arrhénius

Comme cela sera vu dans la suite de ce chapitre, les principaux modèles de la cinétique chimique de pyrolyse proposent une évolution du taux de perte de masse sous la forme d'une loi d'Arrhénius. Afin de permettre une meilleure compréhension des différentes hypothèses liées à l'application d'une telle loi physique, les différentes étapes de son développement sont présentées ci-dessous.

Dans son article *On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids*, Arrhénius détaille la réflexion qu'il a menée pour obtenir une évolution de la vitesse de réaction dépendante de la température (ARRHENIUS, 1889). En analysant sept évolutions de vitesses de réactions chimiques en fonction de la température, il a démontré qu'elles pouvaient dans tous les cas être représentées par une fonction de la forme suivante :

$$\rho_{t0} = \rho_{t1} \cdot \exp\left(A \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (10)$$

Dans l'expression précédente,  $\rho_t$  représente la vitesse de réaction à un instant t, A est une constante et T une température absolue. De plus, les indices 0 et 1 correspondent respectivement au réactif et au produit.

Préalablement à ces travaux, Van't Hoff avait développé une théorie sur la relation liant la vitesse de réaction à la température pour les réactions réciproques et basée sur la théorie mécanique de la chaleur (VAN'T HOFF, 1884). L'équation obtenue à l'équilibre était la suivante :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{q}{2T^2} \quad (11)$$

avec q la quantité de chaleur libérée par 1 gramme de molécules réactive et k la constante d'équilibre. L'équation (11) peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B \quad (12)$$

avec A et B constants. Or, pour Arrhénius, B ne peut être une constante mais est fonction de la température. Ainsi, via cette méthode, il n'y a pas de solution définie au problème.

De plus, d'après le scientifique, il est admis qu'une vitesse de réaction varie très fortement avec la température : une hausse de la température de 1°C engendre une augmentation de la vitesse de réaction de 10 à 15%. Or cette augmentation ne peut être uniquement due à l'augmentation de la fréquence de collision car la vitesse des molécules n'augmente que de  $\frac{1}{6}$ % pour 1°C. Ainsi, une modification des propriétés physiques ne permet pas d'expliquer une si importante modification de la vitesse de réaction quand la température augmente. L'hypothèse avancée par le scientifique est alors qu'une substance "active" (a) dont la quantité varie fortement en fonction de la température est formée à partir de la substance "inactive" (i) initiale. Les quantités des deux molécules peuvent donc s'écrire  $M_a = k.M_i$ . La molécule active est créée à partir d'une molécule inactive soit par déplacement d'un atome soit par addition d'eau ce qui correspond à une réaction réciproque. En appliquant la première loi de Van't Hoff à la constante d'équilibre k, on obtient alors :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{2T^2} \quad (13)$$

L'intégration de l'équation (13) conduit pour k à une relation de la forme exponentielle telle que :

$$k_{T1} = k_{T0} \cdot \exp\left(\frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (14)$$

De plus, la vitesse de réaction varie comme la concentration des substances qui entrent en jeu, celle-ci obéit bien à l'équation (10), avec  $A = q/2$ . Arrhenius précise cependant que des écarts à une telle loi sont possibles, notamment car la chaleur de conversion n'est indépendante de la température qu'en première approximation. Il est ainsi important de conserver à l'esprit que cette loi n'est à la base applicable que sur une plage de températures limitée.

Un article très intéressant détaillant les différentes évolutions de cette loi est proposé par la référence (PHILIBERT, 2002).

## 2.1.3 Modèles de pyrolyse

Les différents modèles de pyrolyse existants peuvent être classés en deux grandes familles : les modèles semi-empiriques et les modèles mathématiques (appelés *comprehensive* dans la littérature anglaise). Les différences entre ces deux familles sont discutées ci-dessous.

### 2.1.3.1 Modèles semi-empiriques

La philosophie des modèles semi-empirique consiste en la représentation globale de la pyrolyse d'un matériau. Cette approche considère des processus à l'échelle macroscopique (notamment l'évolution de la vitesse de combustion ou de la vitesse de perte de masse) sans prendre en compte l'aspect physico-chimique de la décomposition thermique. Les formules appliquées sont majoritairement déterminées empiriquement à partir de résultats expérimentaux principalement obtenus au cône calorimètre ou au LIFT [(ASTM E1354), (ASTM E1321)]. De manière générale, le matériau analysé est considéré comme étant non-combustible jusqu'à ce que sa température de surface atteigne une température seuil. L'évolution de la perte de masse est alors déterminée à partir du flux d'énergie libérée par l'échantillon analysé. Cette évolution du flux de chaleur en fonction du temps utilisé lors de ce calcul est obtenue via une extrapolation de résultats expérimentaux. Par la suite, les propriétés cinétiques du matériau sont généralement obtenues par un processus

d'optimisation tel que les algorithmes génétiques (plus de détails sur cette technique sont fournis au paragraphe 2.2.2.2) ou sur un algorithme stochastique dit par escalade (*hill-climbing*).

Pour information, les modèles empiriques considèrent directement les résultats expérimentaux comme données d'entrées (débit calorifique en fonction du flux thermique par exemple) sans chercher à optimiser les données obtenues.

(ZHANG, et al., 2009) proposent un modèle semi-empirique de la pyrolyse basé sur des résultats obtenus au cône calorimètre. La méthode employée consiste à déterminer l'évolution de l'épaisseur de pyrolyse  $\delta_{pyro}$  par la réalisation de bilans thermiques à la surface et à l'épaisseur  $\delta_{pyro}$ . L'approche développée est schématisée sur la Figure 31.

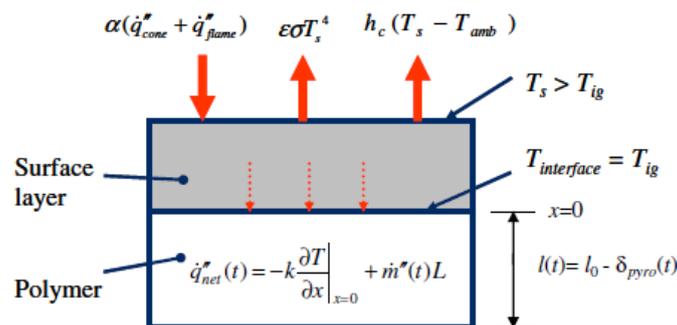


Figure 31 : Approche semi-empirique de la modélisation de la pyrolyse (ZHANG, et al., 2009)

Les différentes équations mises en jeu ainsi que les résultats obtenus suite à l'application de cette méthode à du polyamide 6 sont disponibles dans la référence (ZHANG, et al., 2009). Un second exemple de modèle semi-empirique peut être trouvé dans (NASR, 2011).

(GHORBANI, et al., 2013) présentent les limites d'une telle approche en étudiant la réponse de six modèles de pyrolyse obtenus suite à trois applications de deux méthodes d'optimisation différentes. Leurs conclusions sont que, si les différents modèles permettent une représentation correcte de la dégradation thermique lorsque les conditions simulées sont proches des conditions expérimentales, ce n'est plus le cas dès que l'on s'en éloigne (changement de vitesse de chauffage ou du flux thermique incident par exemple). Ainsi, une telle approche de la pyrolyse n'est pas compatible avec les objectifs de ces travaux qui sont de permettre la prédiction du comportement d'un matériau lors d'une sollicitation thermique quelconque. Dès lors, cette famille de modèles de la cinétique chimique de la pyrolyse ne sera pas présentée plus en détail dans ce mémoire de thèse.

### 2.1.3.2 Modèles mathématiques

Contrairement aux modèles semi-empiriques, les modèles mathématiques, dits *comprehensive* en anglais, visent à prendre en compte la physique et la chimie impliquées dans la décomposition thermique d'un matériau. Ainsi, les modèles les plus complexes considèrent :

- les transferts de chaleur au sein du matériau (majoritairement les transferts thermiques par conduction mais aussi le rayonnement absorbé en profondeur et parfois la convection),
- les réactions de décomposition et/ou d'oxydation qui engendrent la formation de gaz de combustions ou de charbons, les processus de déshydratation, les phénomènes de bullage lorsqu'un intermédiaire liquide est créé,
- les changements physiques et géométriques (fissures, changements de porosité et de perméabilité), etc.

De très nombreux modèles plus ou moins complexes ont été mis au point au cours de ces dernières années. Pour illustrer l'étendue des modèles développés, le lecteur pourra se référer à (BAL, et al., 2013) et à (BAL, 2012).

Au sein même de la catégorie des modèles mathématiques, deux grandes approches de la modélisation sont rencontrées : les approches par *model-fitting method* qui visent à la détermination d'une fonction cinétique fournissant la meilleure corrélation entre les données numériques et expérimentales, pour chaque étape de la pyrolyse, et les approches isoconversionnelles qui considèrent que les paramètres cinétiques sont des fonctions de l'état d'avancement dans le mécanisme réactionnel de dégradation thermique.

La principale différence entre les deux approches citées ci-dessus concerne la méthode de prise en compte du mécanisme réactionnel de dégradation thermique. Par définition, le mécanisme réactionnel d'un matériau représente l'ensemble des réactions se produisant lorsque le matériau considéré est soumis à une sollicitation thermique suffisamment importante pour que toute la matière devant réagir réagisse. Dans le cadre de la modélisation de la pyrolyse (ou plutôt de la cinétique chimique de la pyrolyse), ce dernier est dans un cas considéré étape par étape et dans le second cas dans son intégralité.

Plus de détails sur ces deux approches sont fournis dans la suite de ce document.

## **2.2 Méthode par *model-fitting***

Les premiers modèles mathématiques présentés peuvent être regroupés sous l'appellation *model-fitting* ou modèle « triplets cinétiques » (ce dernier constituant un cas particulier de la méthode *model-fitting*). Cette méthode de modélisation consiste à définir, parmi une liste, quelle forme d'évolution de l'état d'avancement du mécanisme de décomposition thermique, pour chaque réaction composant ce dernier, permet une représentation au plus proche de l'évolution de la perte de masse obtenue expérimentalement à l'ATG (pour des sollicitations thermiques non-isothermes).

### **2.2.1 Description des modèles**

La méthode de modélisation de la pyrolyse par *model-fitting* se base sur la représentation de l'évolution de la perte de masse du matériau, obtenue suite à un essai ATG par exemple, par une loi d'Arrhénius. Cette évolution est quantifiée via la notion d'état d'avancement de la réaction,  $\alpha$ , qui est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_\infty} \quad (15)$$

Dans l'expression (15),  $m_0$  correspond à la masse initiale de l'échantillon,  $m(t)$  à sa masse à un instant  $t$  et  $m_\infty$  à sa masse en fin d'essai ATG. De par sa formulation même, l'état d'avancement d'un échantillon vaut zéro en début d'essai et 1 à la fin. Afin d'obtenir l'évolution de cet avancement dans le temps, les différents modèles mis au point considèrent la dérivée de l'équation (15). La dérivée par rapport au temps de cet état d'avancement (ou taux de réaction) dans la phase solide de l'échantillon est alors définie comme étant le produit de deux fonctions :  $k(T)$  et  $f(\alpha)$ . L'expression du taux de réaction est alors donnée par l'équation (16).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (16)$$

Dans l'expression précédente, A représente le facteur pré-exponentiel en s<sup>-1</sup>, E l'énergie d'activation en J.mol<sup>-1</sup>, R la constante universelle des gaz parfaits égale à 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et T la température en Kelvin. Une hypothèse importante permettant l'application de cette équation est que la réaction modélisée doit être autocatalytique, c'est-à-dire ne pas nécessiter la présence d'un autre composé chimique pour débiter. A titre d'information, le facteur pré-exponentiel A représente la fréquence de collision des molécules et E, l'énergie d'activation, l'énergie qu'il faut apporter au système pour permettre à la réaction de débiter.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les données expérimentales considérées pour définir les différents paramètres du modèle de pyrolyse sont obtenues via des analyses thermogravimétriques non-isothermes. Ainsi, pour plus de cohérence, les auteurs préfèrent l'expression suivante à l'équation (16).

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T) \cdot f(\alpha) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (17)$$

$$\text{Avec } \beta = \frac{dT}{dt}, \text{ la vitesse de chauffage} \quad (18)$$

Dans les équations (16) et (17), la fonction f(α) représente le « modèle cinétique » permettant la reproduction numérique de l'évolution de l'avancement en fonction du temps et/ou de la température. Afin de déterminer l'expression de cette fonction, les données expérimentales peuvent être comparées aux résultats obtenus pour différentes formulations. Cette comparaison peut notamment être réalisée de manière graphique et l'expression de f représentant au mieux l'expérience est sélectionnée (VYAZOVKIN, 2000).

A titre d'exemples, quelques-unes des formes couramment prises par f sont présentées dans le Tableau 16.

Symbole	Nom du modèle	f(α)
P1	Loi puissance	4α <sup>3/4</sup>
P2	Loi puissance	3α <sup>2/3</sup>
F1	Réaction de premier ordre / Nucléation aléatoire	1-α
F2	Réaction de second ordre	1/(1-α)
E1	Loi exponentielle	α
A2	Avrami – Erofeev (m=2)	2(1-α)[-ln(1-α)] <sup>1/2</sup>
D1	Diffusion 1D	1/2 α <sup>-1</sup>

Tableau 16 : Quelques exemples de formulations de la fonction f (BROWN, 1988)

L'objectif de cette partie est simplement de présenter quelques uns des modèles les plus utilisés et non d'en fournir une liste exhaustive. Plus de modèles de f sont disponibles dans les références (BROWN, 1988) et (BUSTAMANTE VALENCIA, 2009).

La formulation de f(α) la plus couramment utilisée est toutefois la suivante :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (19)$$

Dans l'expression (19), l'exposant n représente l'ordre de la réaction considérée. Ce paramètre constitue alors la troisième valeur du triplet cinétique (avec A et E) pour les modèles dits par « triplets cinétiques ».

Le modèle de pyrolyse générique présenté ci-dessus constitue l'approche la plus simple. Cependant, il a été vu précédemment que l'objectif des modèles mathématiques de la pyrolyse est de prendre en compte les différents processus physico-chimiques mis en jeu lors de la décomposition thermique d'un matériau. Dès lors en considérant les paramètres physico-chimiques présentés sur la Figure 30, le calcul de la vitesse de perte de masse totale (i.e. prenant en compte l'ensemble des réactions  $i$  composant le mécanisme de décomposition thermique) est déterminé de deux façons (ROGAUME, 2010) :

- Soit d'un point de vue local par

$$m_p'''(x, t) = Y_{F,S}(x, t) \sum_{i=0}^N A_i Y_{O_2}^{m_i}(x, t) Y_S^{n_i}(x, t) \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT(x, t)}\right) \quad (20)$$

- Soit par unité de surface en prenant en compte l'épaisseur  $L$  se dégradant (et donc la perméabilité du matériau)

$$m_p''(x, t) = \int_0^L \chi(x, t) \left( Y_{F,S}(x, t) \sum_{i=0}^N A_i Y_{O_2}^{m_i}(x, t) Y_S^{n_i}(x, t) \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT(x, t)}\right) \right) dx \quad (21)$$

La modélisation de la pyrolyse par ces expressions permet donc la prise en compte de (se référer à la Figure 30 pour une représentation schématique de ces paramètres) :

- La température  $T(x, t)$
- La fraction massique locale de combustible  $Y_S(x, t)$
- La fraction massique locale d'oxygène  $Y_{O_2}(x, t)$
- La fraction massique de combustible résiduel  $Y_{F,S}(x, t)$
- La perméabilité du matériau  $\chi(x, t)$
- L'épaisseur de pénétration de l'oxygène  $\delta_{O_2}(t)$
- L'épaisseur de la zone réactive  $\delta_F(t)$
- La valeur des constantes cinétiques  $A_i$ ,  $E_i$ ,  $m_i$  et  $n_i$

Pour plus d'informations sur le modèle représenté par les équations (20) et (21), le lecteur peut consulter (TORERO, 2008).

Sur la base des deux formulations de la modélisation de la pyrolyse détaillées ci-dessus, de très nombreux modèles de pyrolyse plus ou moins complexes ont été développés. Les modèles les plus simples considèrent que la pyrolyse est un phénomène surfacique alors que les plus détaillés prennent en compte la répartition de la chaleur au sein du volume et considèrent ainsi le processus de pyrolyse comme étant volumique. Cette approche est notamment importante lorsque les matériaux considérés produisent des charbons où les phénomènes de diffusion thermique jouent un rôle prépondérant dans les transferts thermiques mais aussi dans la diffusion d'oxygène. La cinétique de décomposition est donc directement impactée.

Au cours de ces dernières années, le modèle le plus complet développé selon l'approche « triplet cinétique » est issu des travaux de Rein et Lautenberger. Il s'agit du modèle global de pyrolyse GPyro (LAUTENBERGER, 2009). Au total, trente-trois paramètres peuvent être pris en compte lors de la modélisation de la pyrolyse. Afin d'effectuer la validation de cet outil, les résultats issus des simulations ont été comparés à des données obtenues à l'analyseur thermogravimétrique. Cette méthodologie est également utilisée par (MAMLEEV, et al., 2000) ou (REIN, et al., 2006). Cependant, afin de disposer de résultats numériques, il

est nécessaire de fournir au logiciel les valeurs des constantes cinétiques du matériau analysé.

## 2.2.2 Détermination des paramètres cinétiques

Afin de déterminer les paramètres cinétiques correspondants aux réactions de dégradation thermique, deux méthodologies sont majoritairement appliquées. Ces paramètres de calcul peuvent soit être calculés de manière « directe » soit faire l'objet d'une optimisation numérique via l'utilisation d'algorithmes génétiques. Ces deux méthodologies sont développées dans la suite de ce paragraphe.

### 2.2.2.1 Détermination à partir de données expérimentales

La quasi-totalité des codes de calcul actuels considèrent l'expression (19) comme expression de la fonction  $f(\alpha)$ . Dès lors, la méthode de calcul des paramètres cinétiques présentée ci-dessous s'appuiera sur une telle modélisation de la pyrolyse.

#### 2.2.2.1.1 Méthode

Afin de déterminer les propriétés cinétiques d'un matériau sous la forme d'un triplet cinétique (A, E, n), de nombreuses méthodologies se basent sur des données obtenues à l'analyseur thermogravimétrique. Ce paragraphe présente celle développée dans ce cadre par (LYON, 2000) et conseillée par les développeurs du code de calcul FDS (McDERMOTT, et al., 2010).

Il est considéré que le solide se décompose selon N réactions, chacune impactant une fraction massique  $Y_i(t)$  du matériau. Une hypothèse réalisée au préalable est que l'ordre de chacune des réactions est égal à 1 (i.e.  $n_i=1$ ). Lorsque ce solide est chauffé, chaque composant va réagir et se transformer en gaz ou un résidu solide dont la fraction massique est notée  $Y_r(t)$ . La quantité de résidu est notée  $v_r$ . Les évolutions des fractions massiques sont définies par les expressions suivantes.

$$\frac{dY_i}{dt} = -A_i Y_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right); Y_i(0) = Y_{0,i}; i = 1, N \quad (22)$$

$$\frac{dY_r}{dt} = -v_r \sum_i \frac{dY_i}{dt}; Y_r(0) = 0 \quad (23)$$

Dans la quasi-totalité des essais ATG considérés dans le cadre de la détermination des paramètres cinétiques d'un matériau, la température de l'échantillon croît linéairement en fonction du temps selon l'expression suivante  $\frac{dT}{dt} = \beta$ . De plus, lors du post-traitement d'essais ATG, l'évolution de la masse de l'échantillon est majoritairement exprimée en fonction de la température et non du temps. Afin de s'adapter à ce constat, mais également afin d'intégrer la vitesse de chauffage à la détermination des triplets cinétiques, il est plus pertinent de réécrire l'équation (22) comme suit.

$$\frac{dY_i}{dT} = -\frac{A_i Y_i}{\beta} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right); Y_i(T = T_0) = Y_{0,i}; i = 1, N \quad (24)$$

En considérant que le taux de perte de masse est maximal pour une température  $T_{p,i}$  et que ce maximum vaut  $r_{p,i}$ , à cette température la dérivée seconde de la fraction massique  $Y_i$  est égale à zéro. Ainsi,

$$\frac{d^2Y_i}{dT^2} = -\frac{A_i}{\beta} \frac{dY_i}{dT} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_{p,i}}\right) - \frac{A_i Y_i}{\beta} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_{p,i}}\right) \frac{E_i}{RT_{p,i}^2} = -\frac{dY_i}{dT} \left(\frac{A_i}{\beta} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_{p,i}}\right) - \frac{E_i}{RT_{p,i}^2}\right) = 0 \quad (25)$$

Suite à une séparation des variables, l'intégration de l'équation (23) entre  $Y_{0,i}$  et  $Y_{p,i}$  et entre  $T_0$  et  $T_{p,i}$  donne :

$$\int_{Y_{0,i}}^{Y_{p,i}} \left(\frac{dY_i}{Y_i}\right) = -\frac{A_i}{\beta} \int_{T_0}^{T_{p,i}} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT \approx -\frac{A_i RT_{p,i}^2}{\beta(E_i + 2RT_{p,i})} \quad (26)$$

En combinant les équations (25) et (26) et en considérant que  $E_i \gg 2RT_{p,i}$ , on obtient :

$$\ln\left(\frac{Y_{p,i}}{Y_{0,i}}\right) = -\frac{E_i}{E_i + 2RT_{p,i}} \approx -1 \text{ soit } Y_{p,i} \approx \frac{Y_{0,i}}{e} \quad (27)$$

Finalement, l'énergie d'activation peut se mettre sous la forme suivante :

$$E_i = RT_{p,i}^2 \frac{A_i}{\beta} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_{p,i}}\right) = \frac{RT_{p,i}^2}{\beta} \frac{r_{p,i}}{Y_{p,i}} \approx \frac{RT_{p,i}^2}{\beta} \frac{er_{p,i}}{Y_{0,i}} \quad (28)$$

L'expression de  $A_i$  s'obtient alors directement à partir de l'équation (23) :

$$A_i = \frac{r_{p,i}}{Y_{p,i}} \exp\left(\frac{E_i}{RT_{p,i}}\right) \approx \frac{er_{p,i}}{Y_{0,i}} \exp\left(\frac{E_i}{RT_{p,i}}\right) \quad (29)$$

Au vu des expressions obtenues pour  $A_i$  et  $E_i$ , une simple observation de thermogrammes permet l'obtention des propriétés cinétiques du solide considéré pour chacune des réactions de décomposition thermique composant son mécanisme réactionnel.

### 2.2.2.1.2 Limites de cette approche

Il n'a cependant pas été question dans ce développement de l'ordre de la réaction  $n$ . Dans cette méthodologie, il est considéré égal à 1. On remarque ici une hypothèse simplificatrice importante réalisée lors de l'application de cette méthode de détermination des paramètres cinétiques.

$E_i$  et par conséquent  $A_i$  nécessitent la connaissance de la vitesse de chauffage ainsi que l'intensité du pic de vitesse de perte de masse correspondante. Or, à terme l'application de ces données cinétiques est la réalisation de prédictions sur la réponse du matériau à une sollicitation thermique quelconque. Ainsi la vitesse de chauffage n'est pas forcément connue a priori. Cette méthode de détermination des propriétés cinétiques n'est donc pas cohérente avec l'utilisation souhaitée des données calculées.

La seconde méthode couramment utilisée pour la détermination de ces propriétés cinétiques est l'optimisation par algorithmes génétiques. Cette dernière est explicitée ci-dessous.

## 2.2.2.2 Optimisation par algorithmes génétiques

### 2.2.2.2.1 Méthodologie

Le concept d'algorithme génétique s'inspire de l'évolution naturelle des espèces et notamment de celle des gènes. Le vocabulaire propre à ces notions de biologie a alors été conservé lors du développement de la méthodologie « algorithmes génétiques ».

Lorsqu'il est question d'algorithmes génétiques (REEVES, et al., 2002), les variables inconnues sont nommées « gènes », un gène pouvant avoir une valeur binaire ou réelle. Lorsque cette valeur est binaire, il peut exister une fonction qui permet de transposer le gène correspondant en valeur réelle. Les différentes valeurs prises par un gène sont appelées « allèles ». Un ensemble de gènes (ou de variables d'un modèle) est nommé « chromosome » ou « individu ». Enfin, un ensemble d'individus est appelé population et l'ensemble des populations est nommé subpopulation. La méthodologie des algorithmes génétiques est détaillée ci-dessous.

- **Population initiale** Une matrice de la taille de la population (nombre d'individus multiplié par le nombre de gènes) est créée en générant aléatoirement des nombres dans une fourchette définie par l'utilisateur.
- **Pertinence** Afin de définir l'adaptation d'un individu à son milieu, une fonction permettant l'évaluation de sa pertinence et appelée *fitness function* est définie.
- **Condition d'arrêt** Deux critères peuvent être définis pour arrêter l'optimisation. L'utilisateur définit soit un nombre maximal de générations soit une valeur minimale pour la *fitness function*.
- **Classement** Cette étape vise à affecter à chaque individu une « note » au vue de son adaptation à l'environnement. Plus cette dernière est élevée, meilleure sera la note. Pour continuer le parallèle avec l'évolution naturelle, ce classement vise à définir quels individus ont la plus grande probabilité de survie pour la génération suivante.
- **Sélection** Pour choisir les parents de la génération suivante, les individus les mieux classés sont sélectionnés. Cette étape est basée sur des méthodes stochastiques.
- **Croisement** Deux parents engendrent deux nouveaux individus suite à une modification aléatoire de certains allèles.
- **Mutation** Un gène d'un chromosome est remplacé par une nouvelle valeur aléatoire de la gamme définie. La mutation se produit relativement rarement mais est particulièrement importante pour assurer une certaine variété dans la population. En effet, via ce processus de mutation, l'algorithme peut trouver de nouveaux et meilleurs allèles et donc éventuellement faire converger la solution vers un optimum global.
- **Migration** Des individus ou des gènes de différentes subpopulations changent de lieu afin d'apporter de nouveaux allèles aux autres.
- **Génération suivante** La génération suivante est constituée de la meilleure progéniture et des meilleurs parents, de manière à conserver un nombre d'individus constant d'une génération à l'autre.

Toutes les actions (sélection, croisement, mutation et migration) se produisent de manière stochastique. Avant de débiter le processus d'optimisation par algorithmes génétiques, l'utilisateur doit définir le pourcentage d'actions ainsi que la probabilité que ces actions aient lieu. De manière générale, le taux de croisement est d'environ 70% alors que les taux de mutation et de migration sont plutôt faibles (MATALA, 2008).

La notion de *fitness function* est particulièrement importante lorsqu'il est question d'optimisation par algorithmes génétiques. D'un point de vue général, l'objectif est de minimiser la différence entre les valeurs obtenues numériquement et expérimentalement. La méthode la plus couramment utilisée dans ce cadre est celle des moindres carrés. (LAUTENBERGER, 2009) définit la *fitness function* comme suit :

$$R = - \frac{\sum(T_{exp} - T_{mod})^2}{\sum(T_{exp} - \bar{T}_{exp})^2} \quad (30)$$

Dans l'expression (30), les indices *exp* et *mod* font respectivement référence aux données expérimentales et numériques et  $\bar{T}$  est la moyenne de la série T.

Dans le cadre de la détermination des propriétés cinétiques de matériaux divers, l'utilisation des algorithmes génétiques est une tendance forte depuis quelques années. De nombreux travaux ont été menés en ce sens notamment par (REIN, 2005) et (LAUTENBERGER, 2009).

#### **2.2.2.2 Limites de l'optimisation par algorithmes génétiques**

L'optimisation des paramètres cinétiques par des algorithmes génétiques pose de nombreuses questions quant au sens physiques des valeurs obtenues. En effet, une telle méthode d'optimisation est relativement sensible aux conditions initiales du calcul. Ainsi un léger changement dans ces conditions peut engendrer l'obtention d'un triplet cinétique différent. Les valeurs des paramètres cinétiques calculées sont donc plus des valeurs apparentes que propres au matériau. De plus, l'unicité de la solution ne peut être assurée car des optimums locaux peuvent exister et bloquer le calcul, sans pour autant avoir atteint la solution optimale. Ces limitations entraînent le constat effectué par (BUSTAMANTE VALENCIA, 2009) et (MARQUIS, 2010) qui montrent que la transposition des résultats obtenus à une vitesse de chauffage différente ou à une échelle supérieure entraîne une augmentation de l'incertitude associée au modèle de pyrolyse mis au point. Ainsi, il serait nécessaire d'effectuer une optimisation des propriétés cinétiques du matériau pour chaque vitesse de chauffage appliquée à l'ATG. Les valeurs obtenues pour les constantes cinétiques ne sont donc que des valeurs apparentes qui n'ont pas de réel sens d'un point de vue physico-chimique.

### **2.2.3 Conclusions**

Les paragraphes précédents ont détaillé la méthodologie de modélisation de la pyrolyse par l'approche *model-fitting*. Ainsi, après avoir présenté les modèles les plus utilisés par la communauté incendie internationale, les deux méthodes de détermination des propriétés cinétiques associées à chaque réaction du mécanisme de décomposition thermique ont été proposées. Cependant, cette approche de la modélisation de la pyrolyse présente quelques limitations quant à la prise en compte de la physique et de la chimie impliquées dans la dégradation thermique d'un solide.

La principale hypothèse réalisée lors de la formulation de la loi d'Arrhénius est que l'énergie d'activation E doit être indépendante de la température. Cette assertion n'est cependant vérifiée que sur un faible intervalle de température. De même, en première approximation, le facteur pré-exponentiel A ne dépend pas de la température. Or des mesures réalisées sur une grande plage de température réfutent cette approximation. Cependant, les modèles présentés précédemment considèrent des valeurs de A et E constantes au cours d'une réaction du mécanisme de décomposition thermique. Dès lors, il est possible d'en déduire que ce ne sont pas des propriétés physiques intrinsèques au matériau qui sont déterminées

mais bien des valeurs apparentes dépendantes des données expérimentales traitées pour les obtenir.

Une seconde limitation de cette approche *model-fitting* provient de la nécessité de la détermination du mécanisme de dégradation thermique. En effet, afin d'évaluer les propriétés cinétiques pour chacune des réactions de ce mécanisme, les différentes réactions le composant doivent être définies. Or, pour certains matériaux comme le PVC, les thermogrammes obtenus suite à des analyses ATG montrent des réactions superposées. La détermination d'une température de réaction ou de l'intensité du pic de vitesse de perte de masse correspondant est alors parfois malaisée ce qui augmente l'incertitude liée à la détermination du triplet cinétique. Il en est de même dans le cas des réactions simultanées par exemple.

Cependant, la principale limitation de ces modèles de pyrolyse concerne leur capacité de prédiction. En effet, un des objectifs de ce doctorat vise à simuler la décomposition thermique d'un élément retrouvé sur une scène d'incendie à partir de diverses évolutions de la température en fonction du temps. Or, de par le fait que ce ne sont que des valeurs apparentes des propriétés cinétiques qui sont déterminées, le modèle correspondant ne peut être transposé à des vitesses de chauffage différentes.

Au vu de ces importantes limitations, une seconde approche de la modélisation de la pyrolyse a été envisagée. Il s'agit de l'approche isoconversionnelle particulièrement utilisée dans le domaine de la chimie fine.

## **2.3 Approche isoconversionnelle**

Il a été vu dans le paragraphe précédent que la modélisation de la pyrolyse par la détermination d'un triplet cinétique calculé à partir d'une courbe ATG ne fournit pas des résultats satisfaisants en vue d'une application à l'investigation post-incendie. Ce constat est principalement dû au fait que les propriétés cinétiques présentées sous la forme d'un triplet cinétique sont en réalité des valeurs apparentes et ne sont donc pas intrinsèques au matériau. La réalisation de prédictions sur le comportement d'un matériau lors d'une sollicitation thermique n'est alors pas fiable.

Dès lors une seconde approche de la modélisation de la pyrolyse a été envisagée. Il s'agit de l'approche isoconversionnelle. Le principe de base de cette approche est que le taux d'avancement d'une réaction, **calculé à un état d'avancement fixé**, est uniquement fonction de la température (VYAZOVKIN, et al., 2011). Pour rappel, le taux d'avancement d'une réaction s'exprime communément de la manière suivante.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (31)$$

L'assertion énoncée précédemment peut être facilement démontrée en considérant la dérivée du logarithme de l'équation (31) pour un  $\alpha$  donné :

$$\left[ \frac{\partial \ln (d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[ \frac{\partial \ln (k(T))}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[ \frac{\partial \ln (f(\alpha))}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \quad (32)$$

Or, pour une valeur de l'avancement  $\alpha$  donnée, la fonction  $f(\alpha)$  renvoie une valeur constante d'où :

$$\left[ \frac{\partial \ln (d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (33)$$

L'équation précédente montre que pour un état d'avancement donné, l'énergie d'activation peut être déterminée sans avoir à faire d'hypothèse sur la fonction  $f$ . Ainsi, bien souvent les méthodes isoconversionnelles de la modélisation de la pyrolyse sont appelées *model-free methods*. Cependant, bien que la fonction  $f(\alpha)$  ne soit pas mise sous forme analytique, cette dernière est bien présente dans l'expression du taux d'avancement.

En guise d'illustration, la Figure 32 présente un schéma de l'approche isoconversionnelle sur une faible plage de températures.

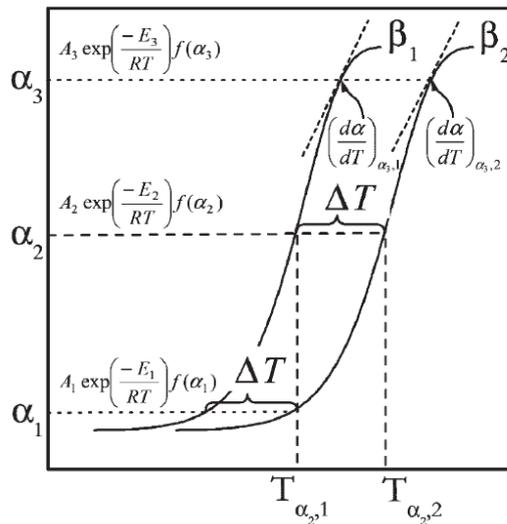


Figure 32 : Une méthode isoconversionnelle appliquée sur une faible plage de températures pour trois degrés d'avancement (VYAZOVKIN, et al., 2006)

Afin de disposer de données cinétiques considérées comme fiables, il est recommandé de réaliser et traiter entre trois et cinq essais à l'échelle matériau [(JUN, et al., 1999), (BROWN, et al., 2000)]. De plus, du fait des effets de bord, les incertitudes sur les valeurs de  $E_{\alpha}$  et  $A_{\alpha}$  sont minimisées pour des états d'avancement compris entre 0,05 et 0,95 avec un pas maximal de 0,05.

### 2.3.1 Modélisation de la pyrolyse selon l'approche isoconversionnelle

Le principe général de l'approche isoconversionnelle a été présenté. Sur cette base, de nombreuses méthodes ont été mises au point depuis la fin des années 1950. La majorité de ces modèles de pyrolyse peuvent être classés en deux catégories : les méthodes différentielles et les méthodes intégrales. Dans la suite de ce document, les principales méthodologies actuellement utilisées pour modéliser le processus de pyrolyse sont détaillées.

#### 2.3.1.1 Méthode de Kissinger

Au cours des années 1950, Kissinger développa un modèle de la pyrolyse s'inspirant de l'approche isoconversionnelle. Cependant, de nombreuses hypothèses ont été réalisées et il est actuellement admis que cette dernière ne peut être considérée comme suivant le principe



Enfin, l'expression du facteur pré-exponentiel est donnée par

$$A = \frac{E\beta}{RT_m^2 n(1-\alpha)^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right)} \quad (38)$$

Une hypothèse faite par Kissinger lors du développement de sa méthode est que l'ordre de la réaction reste constant au cours d'un essai ATG. Ainsi, la méthodologie mise en place n'est valable que pour des réactions se déroulant en une seule étape.

Cette méthode ne peut être réellement considérée comme étant une méthode isoconversionnelle car la notion de calcul pour plusieurs états d'avancements n'apparaît pas lors du calcul des paramètres cinétiques. La suite de ce paragraphe vise alors à présenter des modèles prenant effectivement en compte cette donnée.

### 2.3.1.2 Méthode différentielle : méthode de Friedman

Le modèle développé par Friedman, (FRIEDMAN, 1964), est le modèle différentiel le plus utilisé actuellement. La méthode est basée sur l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (39)$$

Le principal avantage de cette méthode est qu'elle permet l'obtention des paramètres cinétiques pour une sollicitation thermique quelconque. Pour chaque valeur de l'avancement  $\alpha$ , la valeur de l'énergie d'activation  $E_\alpha$  s'obtient en calculant la pente de la droite obtenue en traçant  $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$  en fonction de  $1/T_{\alpha,i}$ . De plus, l'évolution de  $[f(\alpha).A_\alpha]$  est déterminée en calculant le point d'intersection virtuel entre cette même droite et l'axe des ordonnées. Afin de limiter l'incertitude sur le résultat obtenu, il est recommandé d'effectuer ce calcul pour trois à cinq vitesses de chauffage. La Figure 34 présente une application de cette méthode.

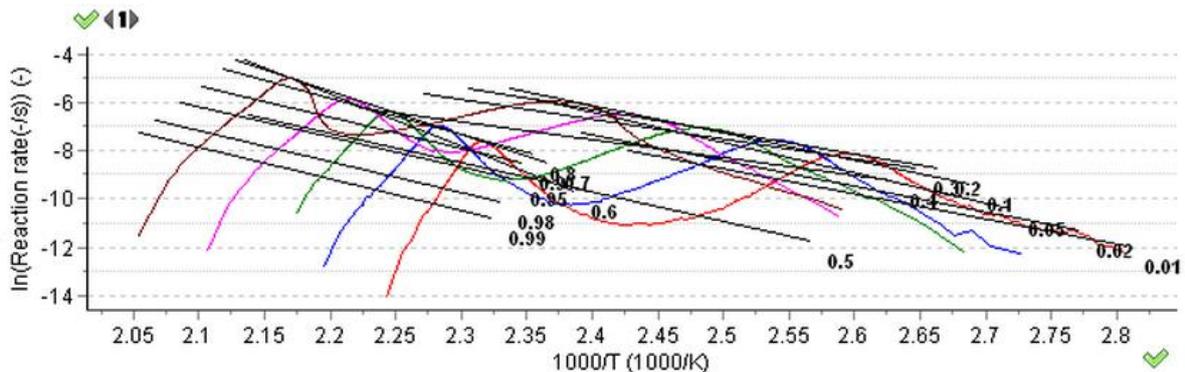


Figure 34 : Application de la méthode de Friedman à un matériau à partir de cinq courbes obtenues à l'ATG (AKTS)

L'utilisation de la méthode de Friedman présente le double avantage d'être particulièrement simple d'utilisation et de ne pas avoir à effectuer d'approximations. Toutefois, toute mesure est associée à une incertitude (ou bruit). Afin de limiter cette imprécision de mesure, il est recommandé de baser le calcul des propriétés cinétiques sur des courbes contenant quelques centaines voire milliers de points de mesure. Une autre source d'incertitude provient de la nécessité d'effectuer une ligne de base afin de déterminer l'évolution de l'avancement en fonction de la température. De ce fait, l'application d'une méthode d'analyse cinétique différentielle est à privilégier sur des données obtenues via une analyse thermique différentielle (DSC, ATD). En effet, lorsque des données intégrales (obtenues par ATG notamment) sont traitées par la méthode de Friedman, les données doivent être dérivées

numériquement pour pouvoir effectuer cette ligne de base, ce qui peut accroître l'incertitude sur le résultat final.

Le traitement de données expérimentales obtenues via une analyse thermogravimétrique se fera donc prioritairement via une méthode isoconversionnelle intégrale. Trois méthodes sont majoritairement utilisées pour la détermination des propriétés cinétiques d'un matériau quelconque.

### 2.3.1.3 Méthodes intégrales

Les méthodes intégrales de la modélisation de la pyrolyse utilisent la forme intégrale de l'équation (31) telle que :

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (40)$$

Cette expression n'admettant pas de solution analytique pour une évolution quelconque de la température, l'intégration est réalisée sur une isotherme  $T_i$  (VYAZOVKIN, et al., 2011). L'expression de  $g(\alpha)$  est alors la suivante :

$$g(\alpha) = A_\alpha \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) t \quad (41)$$

Un réarrangement de l'équation (41) associé à l'application du principe isoconversionnel conduit à l'expression (42).

$$\ln t_{\alpha,i} = \ln \left[ \frac{g(\alpha)}{A_\alpha} \right] - \frac{E_\alpha}{RT_i} \quad (42)$$

L'équation (42) permet de constater que  $E_\alpha$  s'obtient en traçant le logarithme du temps  $t_{\alpha,i}$  en fonction de  $1/T_i$  pour une série d'isothermes.  $t_{\alpha,i}$  correspond au temps nécessaire pour atteindre un état d'avancement  $\alpha$  pour différentes températures  $T_i$ .

Lorsque les expériences traitées sont non-isothermes, trouver une solution analytique à l'équation (40) est plus complexe. Dans le cas d'un essai à vitesse de chauffage constante  $\beta$ , l'équation (31) est modifiée de sorte à devenir :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{A_\alpha}{\beta} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (43)$$

La forme intégrale de l'équation (43) s'exprime alors comme suit

$$g(\alpha) = \frac{A_\alpha E_\alpha}{R\beta} \left[ \frac{\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)}{R\beta} - \int_0^\infty \frac{\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)}{\frac{E_\alpha}{RT}} d\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \right] = \frac{A_\alpha E_\alpha}{R\beta} \cdot p\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) = \frac{A_\alpha E_\alpha}{R\beta} \cdot p(x) \quad (44)$$

$$\text{Avec } x = \frac{E_\alpha}{RT} \quad (45)$$

L'intégrale  $p(x)$  est couramment appelée intégrale de température (STARINK, 2003). L'obtention d'une expression analytique de cette intégrale ne pouvant être définie, différents développements ont été réalisés afin d'approximer au mieux cette fonction  $p(x)$ . Dans la suite de ce document sont présentées deux méthodes intégrales linéaires permettant

l'obtention de l'énergie d'activation pour tout état d'avancement ainsi qu'une méthode intégrale non linéaire.

### 2.3.1.3.1 Méthode d'Osawa – Flynn – Wall

La méthode développée en parallèle par Osawa (OSAWA, 1965) et Flynn et Wall (FLYNN, J.H., WALL, L.A., 1966) repose sur l'approximation de la fonction  $p(x)$  réalisée par Doyle (DOYLE, 1962). Ce dernier propose l'expression suivante de  $p(x)$  :

$$\text{Pour } 20 < x < 60 \quad \ln(p(x)) \cong -5,3305 - 1,052x \quad (46)$$

Cette définition d'une plage de  $x$  provient du fait que l'énergie d'activation peut être considérée comme constante sur une plage limitée de température.

La détermination de l'énergie d'activation est alors possible grâce à l'équation (47)

$$\ln(\beta_i) \cong \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{R}\right) - \ln(g(\alpha)) - 5,3305 - 1,052\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right) \quad (47)$$

Dès lors, lorsque l'on se place à un état d'avancement  $\alpha$  donné, l'expression précédente devient :

$$\ln(\beta_i) \cong \text{Cste} - 1,052\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right) \quad (48)$$

L'énergie d'activation s'évalue alors en traçant le terme de gauche de l'équation (48) en fonction de l'inverse de la température pour une valeur donnée de  $\alpha$  et pour chaque vitesse de chauffage  $\beta_i$ .

### 2.3.1.3.2 Méthode de Kissinger – Akahira – Sunose

Cette seconde méthode intégrale linéaire a été développée par Akahira et Sunose (AKAHIRA, T., SUNOSE, T., 1971) à partir des travaux de Kissinger (KISSINGER, 1956), (KISSINGER, 1957).

La méthode développée est valable uniquement lorsque  $20 < x < 50$ . Lorsque  $x$  est supérieur ou inférieur à ces valeurs, l'incertitude associée au calcul de l'énergie d'activation augmente. Les auteurs considèrent que pour cette plage de valeurs de  $x$ ,  $p(x)$  peut être approximé par :

$$p(x) \cong \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad (49)$$

L'équation dite de Kissinger – Akahira – Sunose obtenue suite à cette approximation (49) est la suivante :

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) \cong \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha}\right) - \ln(g(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (50)$$

Dès lors comme pour la méthode d'Osawa – Flynn – Wall,  $E_\alpha$  se détermine pour un état d'avancement  $\alpha$  donné et pour plusieurs vitesses de chauffage  $\beta_i$ .

Cette méthode consiste en une amélioration importante de la première méthode intégrale linéaire présentée quant à l'incertitude associée au calcul des valeurs de  $E_\alpha$ . En effet, l'approximation de  $p(x)$  réalisée par Doyle et utilisée dans la méthode Osawa – Flynn – Wall est particulièrement grossière et conduit à une incertitude relativement élevée sur  $E_\alpha$ .

### 2.3.1.3.3 Méthode non-linéaire intégrale

La dernière méthode présentée dans ce paragraphe est une des plus récemment développée. L'approche choisie est non linéaire et vise à limiter les erreurs dues aux approximations sur  $p(x)$ .

L'idée suivie est que pour chaque état d'avancement, l'énergie d'activation peut être déterminée en appliquant en tout  $\alpha$ , une méthode inverse visant à minimiser la quantité suivante (VYAZOVKIN, et al., 1996):

$$\Phi(\alpha) = \sum_{i=0}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J(E_\alpha, T_i(t_\alpha))}{J(E_\alpha, T_j(t_\alpha))} \quad (51)$$

$$\text{Avec } J(E_\alpha, T(t_\alpha)) = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT(t)}\right) dt \quad (52)$$

La minimisation de cette expression peut être réalisée par une méthode numérique quelconque. Afin de limiter au maximum l'incertitude sur le calcul de l'intégrale  $J$ , l'intégration est réalisée sur de faibles plages de temps et/ou de températures. Le principal apport de cette approche est qu'elle permet de prendre en compte n'importe quelle évolution de la température en fonction du temps. A titre d'information, lorsque les données analytiques sont obtenues à l'ATG selon une vitesse de chauffage linéaire tout au long de l'essai, les expressions (51) et (52) deviennent :

$$\Phi(\alpha) = \sum_{i=0}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_i(t_\alpha))\beta_j}{I(E_\alpha, T_j(t_\alpha))\beta_i} \quad (53)$$

$$\text{Avec } I(E_\alpha, T(t_\alpha)) = \int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^T \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT \quad (54)$$

Les valeurs de  $E_\alpha$  obtenues suite à l'application de cette méthodologie sont alors comparables à celles calculées par la méthode de Friedman (VYAZOVKIN, et al., 2011).

### 2.3.1.4 Bilan sur les méthodes isoconversionnelles de modélisation de la pyrolyse

L'objectif de cette partie du manuscrit n'est pas d'effectuer une revue de tous les modèles de pyrolyse existants mais de présenter les principaux modèles utilisés pour la modélisation de la pyrolyse selon l'approche isoconversionnelle ainsi que leurs limitations. Parmi les méthodes présentées, les différents modèles numériques permettant la détermination des paramètres cinétiques privilégient les méthodes dites « numériquement simples ». De ce fait, la méthode de Friedman est la plus représentée. L'autre avantage de ce modèle est qu'il permet la prise en compte de tout type de sollicitations thermiques. En ce qui concerne les méthodes isoconversionnelles intégrales, la méthode d'Osawa – Flynn – Wall est la plus couramment utilisée malgré une précision sur les résultats fournis moins importante que pour la méthode de Kissinger – Akahira – Sunose et le fait que les évolutions de la température en fonction du temps prises en compte soient nécessairement linéaires. Toutefois, l'application d'une telle méthode ou des autres modèles intégraux linéaires fournit des résultats satisfaisants dès lors que les variations de  $E_\alpha$  en fonction de  $\alpha$  sont limitées. Ainsi, lorsque la différence maximale entre la valeur minimale et la valeur maximale de  $E_\alpha$  est

de l'ordre de  $\pm 20 - 30\%$  par rapport à la moyenne, l'utilisation d'une méthode plus complexe comme celle développée par Vyazovkin n'a pas lieu d'être.

### 2.3.2 Logiciel de détermination des propriétés cinétiques AKTS

Les deux paragraphes précédents ont présenté les principaux modèles développés selon l'approche isoconversionnelle de la modélisation de la pyrolyse en comparaison avec l'approche *model-fitting*. Les phénomènes physico-chimiques de la décomposition thermique sont en effet mieux appréhendés, ce qui permet d'effectuer des prédictions sur la réponse d'un matériau à une sollicitation thermique quelconque comme cela sera vu au paragraphe suivant. Cependant, l'obtention des paramètres cinétiques d'un matériau au moyen de méthodes isoconversionnelles nécessite un outil numérique adapté. Au LCPP, il a été fait le choix d'utiliser le logiciel AKTS© développé par la société éponyme, l'acronyme AKTS signifiant Advanced Kinetics and Technology Solutions.

Afin de disposer des paramètres cinétiques en fonction de l'avancement dans le mécanisme de dégradation thermique d'un matériau quelconque, trois à cinq courbes obtenues soit par analyse thermogravimétrique soit par calorimétrie différentielle à balayage sont implémentées dans le logiciel. Lorsque des données ATG sont prises en compte, il est nécessaire d'en calculer les dérivées pour permettre la réalisation de la ligne de base, étape de base à la détermination du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation en fonction de l'état d'avancement. La Figure 35 présente un exemple de thermogramme traité.

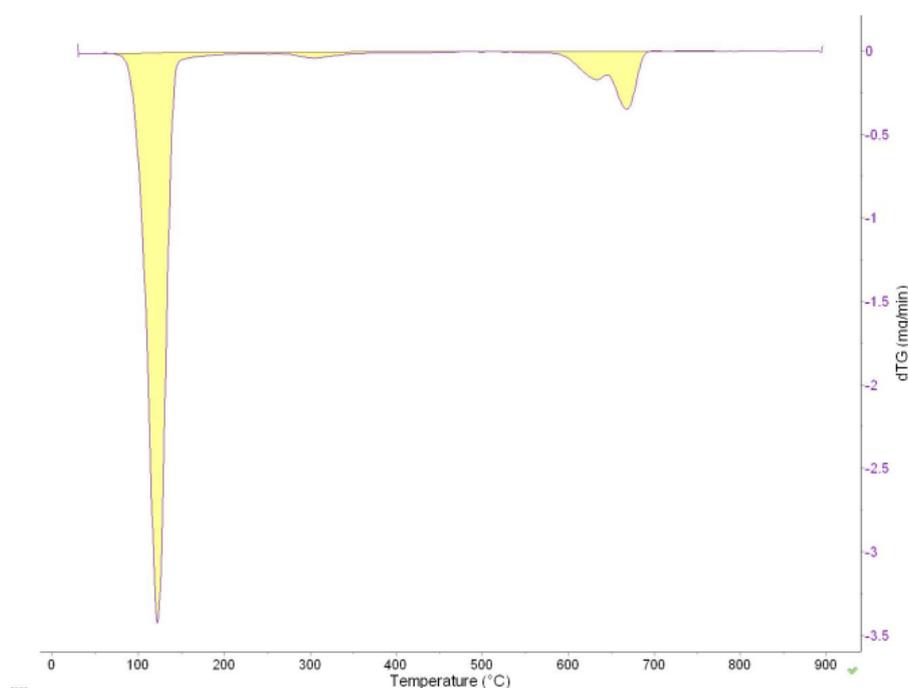


Figure 35 : Exemple de *baseline* sur un essai ATG conduit sur du plâtre lors d'un post-traitement de données ATG via le logiciel AKTS

Une fois cette étape conduite pour tous les essais, l'outil de détermination des propriétés cinétiques est lancé et une optimisation sur les paramètres cinétiques est réalisée afin de permettre une reproduction au plus proche des évolutions des états d'avancement pour les différentes vitesses de chauffage considérées. La méthode de calcul est dite d'ordre zéro local car la différence entre deux états d'avancements pour lesquels sont déterminés  $A_\alpha$  et  $E_\alpha$  est infinitésimale. Enfin, lorsque le coefficient de corrélation entre les données cinétiques et les données numériques est supérieur à 0,99, le calcul est arrêté et les évolutions des propriétés cinétiques en fonction de l'état d'avancement sont extraites du logiciel sous la

forme d'un tableur Excel. La détermination des propriétés cinétiques variant en fonction de l'avancement sont réalisées selon deux méthodes, et celle fournissant les résultats les plus fiables sont extraits. Les deux modèles utilisés sont le modèle de Freidman et le modèle d'Osawa – Flynn – Wall.

### 2.3.3 Applications

La partie 2.2 de ce mémoire a fait état de limitations quant à la représentation de la pyrolyse d'un matériau selon la méthode « triplet cinétique ». Il a notamment été vu que la réalisation de prédictions sur le comportement d'un échantillon de matière à une sollicitation thermique quelconque est particulièrement délicate car les paramètres cinétiques obtenus sont déterminés pour des conditions expérimentales données. Un changement dan ces dernières engendre une modification du triplet cinétique calculé.

Avec la prise en compte de paramètres cinétiques évolutifs en fonction de l'avancement, la réalisation de prédictions sur l'évolution de la décomposition thermique d'un matériau est désormais possible. Sbirrazzuoli étudie la réponse des modèles de pyrolyse développés selon l'approche isoconversionnelle (SBIRRAZZUOLI, et al., 2009) et détaillés dans ce paragraphe, lors de l'application d'une sollicitation thermique isotherme à un matériau. Il est à préciser que ces paramètres cinétiques ont été obtenus suite à des expériences réalisées à différentes vitesses de chauffage donc via des sollicitations thermiques dynamiques. Les conclusions de cette étude sont que la méthode de Friedman et la méthode non-linéaire développée par Vyazovkin fournissent les résultats les plus représentatifs de l'expérience. Les méthodes intégrales présentent toutefois un bon accord avec les données expérimentales obtenues *a posteriori*. A titre d'illustration, la Figure 36 présente les évolutions de l'avancement obtenues expérimentalement et numériquement.

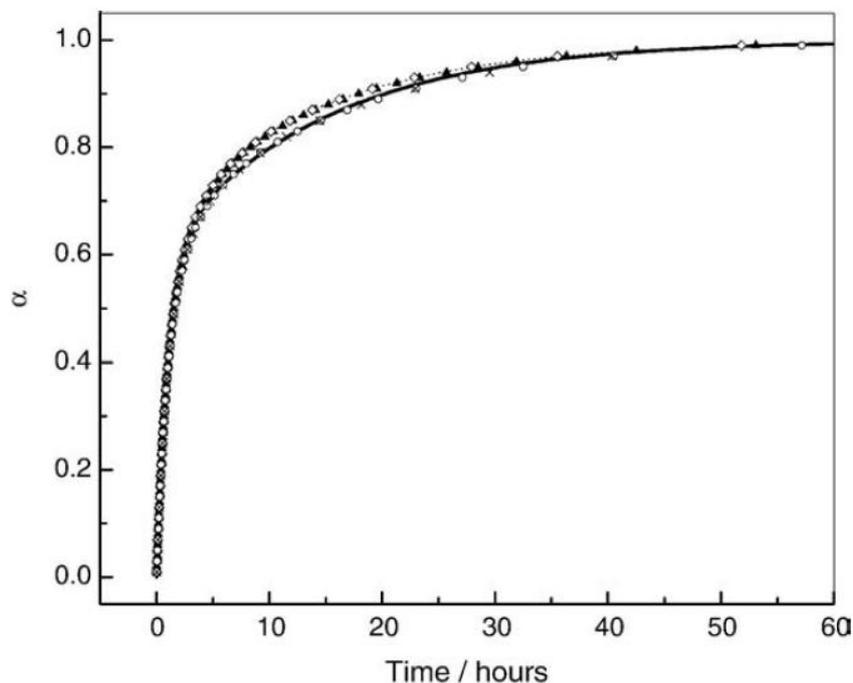


Figure 36 : Prédiction de l'évolution de l'avancement selon plusieurs méthodes de modélisation de la pyrolyse et comparaison avec une courbe expérimentale obtenue pour une isotherme à 80°C (SBIRRAZZUOLI, et al., 2009)

Sur la Figure 36, les formes géométriques associées aux méthodes de modélisation sont les suivantes : croix : non-linéaire de Vyazovkin ; cercles : Friedman ; losanges : Kissinger – Akahira – Sunose ; triangles : Osawa – Flynn – Wall.

Une seconde application d'un modèle de pyrolyse développé via la méthode isoconversionnelle est présentée dans (RODUIT, et al.). Il s'agit dans ce cas d'une application à la sécurité industrielle et notamment d'une évaluation du risque d'auto-échauffement du 3-méthyl-4-nitrophénol dans des conditions adiabatiques et pseudo-adiabatiques. Cette étude a notamment permis de montrer l'influence de l'état d'avancement  $\alpha$  dans la décomposition thermique atteint par l'échantillon au moment du début du stockage. En effet, pour un  $\alpha$  initial égal à zéro, lorsqu'un échantillon de ce composé chimique est stable 24h lorsqu'il est soumis à une isotherme de 151°C. Par contre lorsque cet état d'avancement vaut 0,025, l'échantillon n'est stable que 17,6h.

Les deux études précédentes présentent un des intérêts principaux de l'approche isoconversionnelle de la pyrolyse. La caractérisation des paramètres cinétiques en fonction de l'état d'avancement permet une prise en compte de la physique et la chimie entrant en jeu lors de la décomposition thermique du matériau étudié. Ainsi, la réalisation de prédictions sur le comportement de ce dernier lorsqu'il est soumis à une sollicitation thermique quelconque est possible. De plus, les domaines d'application de ces prédictions sont particulièrement variés comme cela a été montré avec les deux exemples donnés ci-dessus.

### **2.3.4 Conclusions sur l'approche isoconversionnelle de la pyrolyse**

Les paragraphes précédents ont présentés différents modèles de pyrolyse développés selon l'approche isoconversionnelle de ce phénomène physico-chimique. La philosophie de cette approche est de considérer que les paramètres cinétiques varient en fonction de l'état d'avancement dans le mécanisme réactionnel de dégradation thermique. Cette approche permet donc la prise en compte de l'intégralité des étapes de la décomposition thermique. De plus, afin d'obtenir l'évolution des propriétés cinétiques en fonction de l'état d'avancement, trois à cinq thermogrammes obtenus pour différentes vitesses de chauffage sont traités. Ainsi, les propriétés cinétiques calculées sont représentatives de la physico-chimie du matériau et non plus de simples propriétés apparentes. La réalisation de prédictions sur le comportement d'un échantillon de matière à une sollicitation thermique est donc possible. Du point de vue matériau, la prise en compte de paramètres cinétiques variant avec l'état d'avancement permet de tenir compte de l'évolution des propriétés du matériau lorsque ce dernier se dégrade selon un mécanisme relativement complexe. Cette approche de la cinétique chimique de décomposition thermique est donc notablement plus physique que l'approche par *model-fitting*.

Il sera alors vu dans la suite de ce mémoire que cette approche de la pyrolyse a été privilégiée pour l'étude de la décomposition thermique des divers matériaux pouvant être retrouvés sur une scène d'incendie et analysés dans le cadre de l'application de la méthodologie « points de comparaison » lors de la reconstitution numérique du sinistre investigué.

## **2.4 Cinétique chimique et analyse thermique**

Les deux grandes méthodologies de modélisation de la pyrolyse présentées précédemment, *model-fitting* et modèles isoconversionnels entrent dans la famille des modèles mathématiques. L'objectif de tels modèles est de prendre en compte les aspects physico-chimiques de la pyrolyse afin d'en permettre une représentation fidèle. Pour ce faire, les propriétés cinétiques des matériaux sont déterminées à partir d'essais expérimentaux réalisés à l'échelle de la matière. Les données expérimentales analysées sont alors

principalement issues de l'analyseur thermogravimétrique. En fonction du capteur positionné en son sein, cet outil permet d'effectuer plusieurs types d'analyses thermiques comme l'analyse thermique différentielle, la calorimétrie différentielle à balayage ou encore l'analyse thermogravimétrique. Les deux premières méthodes citées permettent principalement la caractérisation des processus physico-chimiques mis en jeu lors de la décomposition thermique d'un matériau (transition vitreuse, fusion, mesure de capacités calorifiques, mesure de chaleur de changement d'état...). L'analyse thermogravimétrique, quant à elle, permet une caractérisation des mécanismes de décomposition thermique via la détermination des températures auxquelles ont lieu les différentes étapes de cette décomposition. Cette technique d'analyse thermique a alors été privilégiée dans le cadre de ces travaux de thèse. Pour plus d'informations sur les différentes méthodes d'analyse thermique, le lecteur peut se référer à (MENDHAL, et al., 2000) ou (CRM2).

Il a été vu que dans le cadre de la détermination de paramètres cinétiques via l'utilisation d'une méthode isoconversionnelle, il est nécessaire de disposer de données obtenues pour plusieurs vitesses de chauffage. Parallèlement à ce paramètre, de nombreux autres ont à être définis par l'utilisateur avant tout essai comme l'atmosphère dans laquelle se produit la dégradation thermique, la masse initiale de matériau dans le creuset ou encore la façon dont est réalisé l'échantillonnage. Afin de déterminer l'influence de ces quatre paramètres d'essais sur le résultat final, de nombreux essais ont été menés. L'objectif final de cette série d'essais est de mettre en place un protocole d'analyses thermogravimétriques permettant de limiter l'incertitude sur les propriétés cinétiques de matériau obtenues après post-traitement de tels essais. De plus, il s'agit de valider expérimentalement les hypothèses liées au calcul des propriétés cinétiques et notamment l'hypothèse de comportement thermiquement mince d'un échantillon soumis à un essai ATG.

### **2.4.1 Dispositif expérimental utilisé**

Les expériences menées au cours de ces travaux de thèse ont été conduites sur l'analyseur TGA/DSC1 développé par METTLER-TOLEDO. La Figure 37 présente une vue de l'appareil à disposition au Laboratoire Central.



Figure 37 : Analyseur thermo-gravimétrique TGA/DSC1

Les principales caractéristiques techniques de cet appareil sont les suivantes :

<b>Données sur le contrôle de la température</b>	<b>Petit four</b>
Plage de température	RT ... 1100 °C
Précision de la mesure <sup>1)</sup>	± 0,25 K
Reproductibilité de la mesure <sup>1)</sup>	± 0,15 K
Résolution de la température du four	0,001 K
Durée du chauffage	5 min (RT ... 1100 °C)
Durée du refroidissement	20 min (1100 ... 100 °C)
Durée du refroidissement sous Hélium	≤ 10 min (1100 ... 100 °C)
Vitesse de chauffe <sup>2)</sup>	250 K/min
Vitesse de refroidissement <sup>2)</sup>	-20 K/min (≥ 150 °C)
Volume max du creuset	≤ 100 µL

Tableau 17 : Caractéristiques de l'ATG utilisé (METTLER-TOLEDO)

Afin d'interpréter correctement les résultats obtenus suite à une analyse thermogravimétrique, et notamment dans l'optique de déterminer les paramètres cinétiques du matériau analysé, il est nécessaire de connaître précisément la température de l'échantillon. Or, la mesure de cette température est réalisée grâce à un thermocouple placé au contact du creuset. Dès lors, il est considéré que le gradient thermique entre l'échantillon et le creuset sont négligeables du fait de la faible taille des creusets utilisés. Dans le cadre des essais réalisés au cours de ces travaux de thèse, les creusets utilisés sont en alumine et de volume 70 µL.

Par ailleurs, deux gaz vecteurs peuvent être utilisés pour balayer le four lors de la dégradation des échantillons de matière. Dans le cas du LCPP, l'azote et l'air ont été sélectionnés. Enfin, la balance servant à mesurer l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction du temps et de la température a une sensibilité de 0,1 µg. L'erreur effectuée sur la mesure est donc particulièrement faible.

## **2.4.2 Phénomènes physiques influençant la mesure**

Les incertitudes liées à la mesure sont particulièrement basses lors d'un essai ATG. Cependant, plusieurs phénomènes physiques peuvent venir perturber cette mesure (DAUDON, 2012). Les principales sources d'influence de la masse mesurée sont la poussée d'Archimède et la force de traînée exercée par le gaz vecteur.

### **2.4.2.1 Poussée d'Archimède**

La loi d'Archimède affirme que « tout corps plongé dans un fluide reçoit une poussée de bas en haut égale au poids du volume du fluide déplacé ». Or, au cours d'un essai ATG, le fluide environnant le bras de pesée est chauffé en continu. Ainsi, la densité de ce fluide diminue progressivement ce qui engendre un phénomène de prise de masse apparente. De plus, plus l'échantillon analysé aura un volume élevé, plus cet effet sur la masse mesurée sera important. Cependant, du fait de la diminution continue de la densité, la poussée d'Archimède aura une influence de plus en plus faible tout au long de l'essai et sera donc plus importante au début de l'expérience.

A titre d'exemple, (DAUDON, 2012) détermine un différentiel de masse de 977  $\mu\text{g}$  lorsqu'un volume de  $1\text{cm}^3$  est chauffé de 0 à  $1200^\circ\text{C}$ . Au vu de la sensibilité de la balance micrométrique, une telle valeur ne peut être négligée.

Afin de limiter l'effet de cette force, il peut être envisagé de réduire la taille du creuset ainsi que celle de l'échantillon. Une seconde solution consiste en la diminution de la pression dans le four ou encore d'utiliser un gaz vecteur le plus léger possible comme l'hélium.

#### 2.4.2.2 Force de trainée

La circulation d'un gaz autour de l'échantillon et du bras de pesée engendre une force parasite de même direction que l'écoulement et dont l'intensité est fonction du débit, de la température et de la pression (REVERTE, 2007). Afin de limiter cet effet dû à l'écoulement gazeux, les constructeurs tendent à placer un système de baffles à l'entrée du four. Ce système permet alors de « casser » le flux gazeux.



Figure 38 : Photographie du système de baffles (cercles blancs en partie droite) mise en place en amont du porte-échantillon

De plus, un balayage de gaz perpendiculaire à la force de gravité (dans les fours horizontaux) permet de diminuer cette force de trainée.

#### 2.4.2.3 Autres facteurs d'influence

Au cours d'une analyse thermogravimétrique, d'autres phénomènes physiques peuvent venir perturber la mesure réalisée. Entre autres, on peut citer (DAUDON, 2012):

- L'effet Brownien : résulte de la collision entre des molécules et le bras de pesée. Cet effet engendre une perturbation faible de l'ordre de  $10^{-2} \mu\text{g}$  et augmente avec la température
- Les forces de Knudsen : dû à l'hétérogénéité des températures au niveau de l'échantillon engendrant des chocs moléculaires d'énergie plus élevée sur le côté le plus chaud.
- L'effet de la gravité : la balance mesure un poids et non une masse. Pour obtenir la masse, la prise en compte de l'accélération de la pesanteur sur Terre est nécessaire. Or ce coefficient varie en fonction de la position sur le globe et peut engendrer une faible erreur de mesure.

Il ne s'agit pas ici de recenser toutes les causes d'erreurs de mesure pouvant être présentes lors d'une analyse thermogravimétrique mais de prendre conscience que la mesure réalisée via cet outil expérimental n'est pas une mesure exacte.

#### 2.4.2.4 Courbe à blanc

Afin de compenser ces différentes sources d'erreurs, il est fortement conseillé d'effectuer avant toute mesure de flux de chaleur ou d'évolution de la masse un essai dit à blanc. Lors de cet essai, aucun matériau n'est dégradé et la seule influence des phénomènes physiques est déterminée. La Figure 39 présente les résultats obtenus suite à trois essais à blanc réalisés pour trois vitesses de chauffage distinctes.

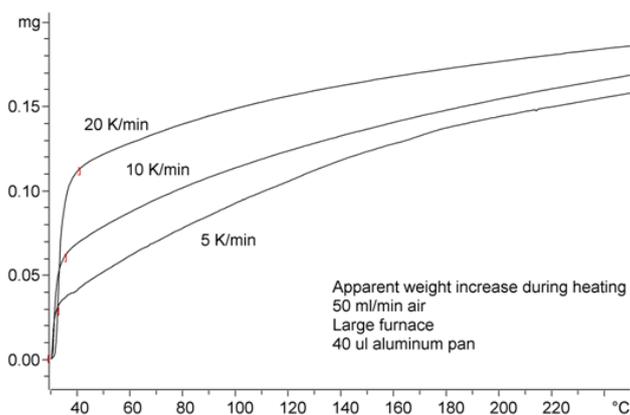


Figure 39 : Exemples de courbes à blanc (METTLER TOLEDO)

La Figure 39 montre que les effets des différents phénomènes influençant la mesure ne sont pas négligeables. Dès lors, avant toute analyse, un blanc correspondant à la méthode appliquée, c'est-à-dire à l'évolution de la température en fonction du temps associée au gaz vecteur choisi, doit être réalisé.

### 2.4.3 Sensibilité de la mesure aux conditions expérimentales

Les essais présentés ci-dessous ont été réalisés sur des échantillons de PMMA présentés sous trois formes différentes. Dans la série 1 les échantillons sont sous forme de blocs, la série 2 sous forme de morceaux et la série 3 sous forme de poudre.

#### 2.4.3.1 Décomposition thermique du PMMA

Lorsque l'on s'intéresse à la décomposition thermique d'un matériau, les études sont majoritairement menées sous deux atmosphères : inerte (azote) ou oxydante (air). Les mécanismes réactionnels obtenus sont alors très souvent différents et des réactions supplémentaires, voire différentes, sont observées sous atmosphère oxydante. Dans le cas du PMMA, (ROGAUME, 2010) propose le mécanisme global suivant :

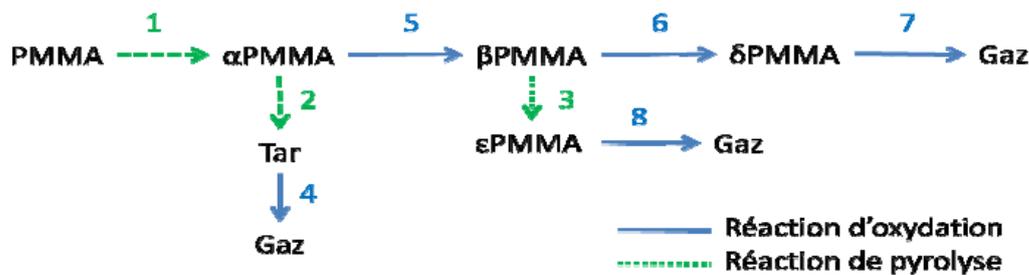


Figure 40 : Mécanisme réactionnel du PMMA sous atmosphères oxydante et inerte

Trois réactions sont donc observées sous azote et huit sous atmosphère oxydante. Afin d'évaluer la réponse de l'analyseur thermogravimétrique disponible au LCPP, deux essais ont été conduits, un sous air et un sous azote. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 41.

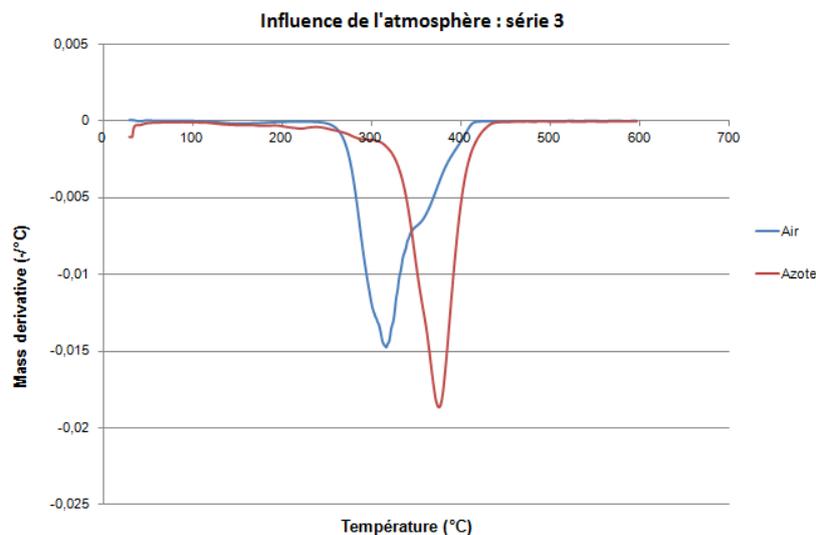


Figure 41 : Influence de l'atmosphère sur la vitesse de perte de masse du PMMA

La Figure 41 montre que le PMMA semble se décomposer en trois étapes sous air et en deux étapes sous atmosphère inerte. Cependant, on observe une inversion des intensités des pics de vitesse de perte de masse en fonction du gaz considéré. En effet, sous air, le premier pic est bien plus important alors que sous azote, c'est le second qui est prépondérant. Ceci est le signe d'une modification du mécanisme réactionnel (ROGAUME, 2010). De plus, les réactions ont tendance à se produire pour de plus faibles températures sous air que sous azote. Ainsi, la présence d'air semble accélérer la dégradation thermique, ce qui est confirmé par (CABALLERO, et al., 1995), (DAKKA, et al., 2002) et (SENNECA, et al., 2004).

### 2.4.3.2 Analyse de répétabilité

L'objectif de cette importante série d'essais est d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur le résultat obtenu. Pour ce faire, les thermogrammes obtenus vont être comparés entre eux. Dès lors, il est important de s'assurer en premier lieu de la bonne répétabilité des analyses thermogravimétriques conduites avec les mêmes conditions initiales. Cette étude de répétabilité a été menée sur du PMMA avec pour critères d'essais 5 mg à 2°C/min sous azote. Les échantillons étaient présentés sous la forme d'un seul morceau de matière. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 42.

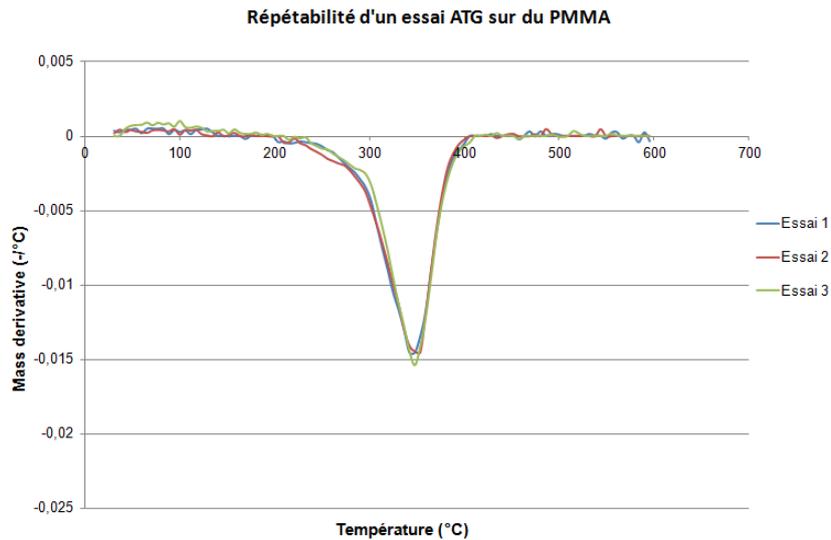


Figure 42 : Répétabilité d'une analyse thermogravimétrique menée sur 5 mg de PMMA à 2°C/min sous azote

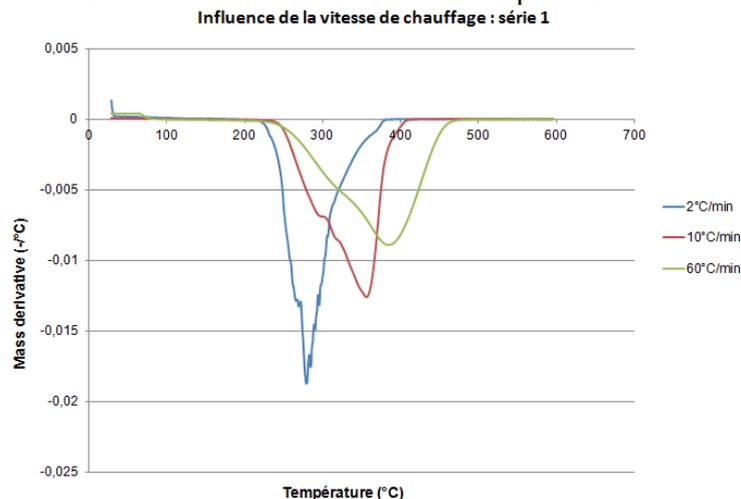
La Figure 42 permet de constater que la répétabilité des essais ATG réalisés sur du PMMA est particulièrement bonne. Ainsi, toute différence sur la température de début de réaction ou la position du pic de vitesse de perte de masse sera significative dans l'étude qui suit.

### 2.4.3.3 Influence de la vitesse de chauffage

Lors de l'étude de la dégradation thermique d'un matériau et notamment lorsque l'objectif des essais est la détermination des paramètres cinétiques, il est recommandé d'effectuer plusieurs essais à différentes vitesses de chauffage (BROWN, et al., 2000). Le premier paramètre d'influence étudié a donc été la vitesse de chauffage.

Il est communément admis qu'un échantillon soumis à une analyse thermogravimétrique a un comportement thermiquement mince. Dès lors, la température au sein de ce dernier est supposée uniforme et égale à la température du four. Une augmentation de la vitesse de chauffage ne devrait donc avoir que peu d'influence sur l'évolution de la perte de masse en fonction de la température. Un second objectif de ces travaux, est de déterminer si l'hypothèse de comportement thermiquement mince communément réalisée à l'ATG, est valable quels que soient les paramètres d'essais choisis. Si cette dernière n'est pas vérifiée, les matériaux n'ayant pas une inertie thermique nulle, la vitesse de chauffage aura certainement une influence sur la position des pics de vitesse de perte de masse.

Les essais présentés ci-dessous ont été réalisés sous air pour des échantillons de 10 mg.



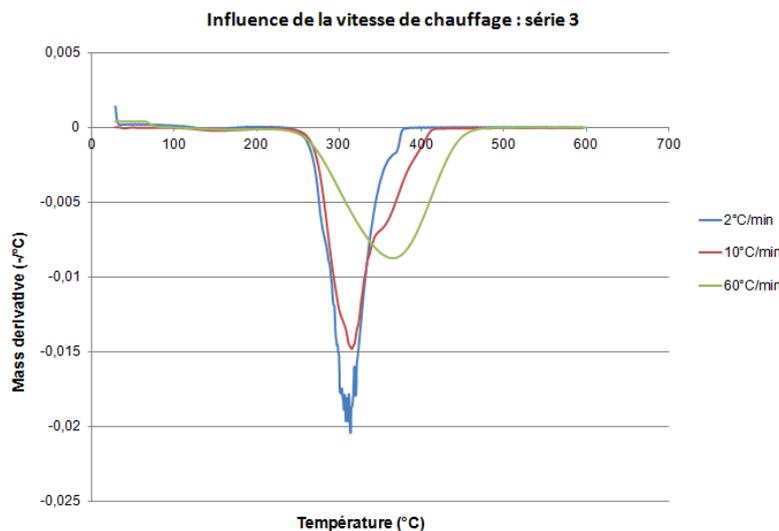


Figure 43 : Influence de la vitesse de chauffage en fonction de la forme de l'échantillon (bloc (gauche) et poudre (droite)). Analyses conduites sur 10 mg de matière sous air.

La Figure 43 permet d'observer que les différents pics de vitesse de perte de masse se produisent pour des températures plus importantes lorsque la vitesse de chauffage augmente. Ce phénomène s'explique par le fait que lorsque la vitesse de chauffage est faible, l'échantillon dispose de plus de temps pour permettre l'établissement d'une température uniforme en son sein. L'inertie thermique de l'échantillon est alors fortement réduite donc les réactions de dégradation thermique ont lieu plus tôt. De plus, lorsque l'épaisseur d'un échantillon est augmentée, le gradient de température au sein de ce dernier augmente également (lorsque l'hypothèse de comportement thermiquement mince de l'échantillon n'est pas vérifiée). En additionnant ces deux phénomènes, en théorie pour les échantillons sous forme de poudre, les pics de vitesse de perte de masse devraient être atteints pour des températures plus proches. La Figure 43 permet de constater que cette supposition est effectivement vérifiée.

Cependant, des différences entre les thermogrammes sont toujours visibles sur cette figure. Ceci est dû au fait que les vitesses de perte de masse sont représentés en fonction de la température. Or, lorsqu'une vitesse de chauffage de 2°C/min est appliquée, un delta de température de 10°C se produit en 5 minutes. Or pour une vitesse de chauffage de 60°C/min, ce même différentiel de température se produit en moins de 14 secondes. Ainsi, pour une même température de début de réaction, l'échantillon chauffé à 60°C/min disposera d'un temps inférieur pour perdre de la masse ce qui engendre une diminution de la vitesse de perte de masse correspondant à cette température. Dans un tel cas, l'aspect cinétique chimique prend le pas sur l'aspect échanges thermiques au sein de l'échantillon. La confirmation de cette assertion réside dans le fait que la température de début de première réaction de dégradation thermique est identique, quelque soit la vitesse de chauffage.

Ainsi, présenter les échantillons sous la forme de poudre permet une homogénéisation plus rapide de la température au sein du creuset même lorsque des vitesses de chauffage importantes sont appliquées. Dès lors, l'incertitude sur le résultat final s'en voit diminuée.

#### 2.4.3.4 Influence de la masse de l'échantillon

Le second critère analysé a été l'influence de la masse de l'échantillon sur l'intensité et la position des pics de vitesse de perte de masse. Tout comme lors de l'étude sur l'influence de la vitesse de chauffage, en théorie, si l'hypothèse de comportement thermiquement mince

d'un échantillon soumis à une analyse thermogravimétrique est vérifiée, la masse initiale de ce dernier ne devrait pas influencer sur le thermogramme.

Les résultats obtenus suite à l'analyse de dix échantillons sont présentés ci-dessous. Ces derniers ont été obtenus sous azote. Il est à noter sur la Figure 45 que la masse initiale 20 mg n'a pas été analysée pour la présentation sous forme de poudre. Ceci est dû à un manque de place dans le creuset pour en permettre l'analyse.

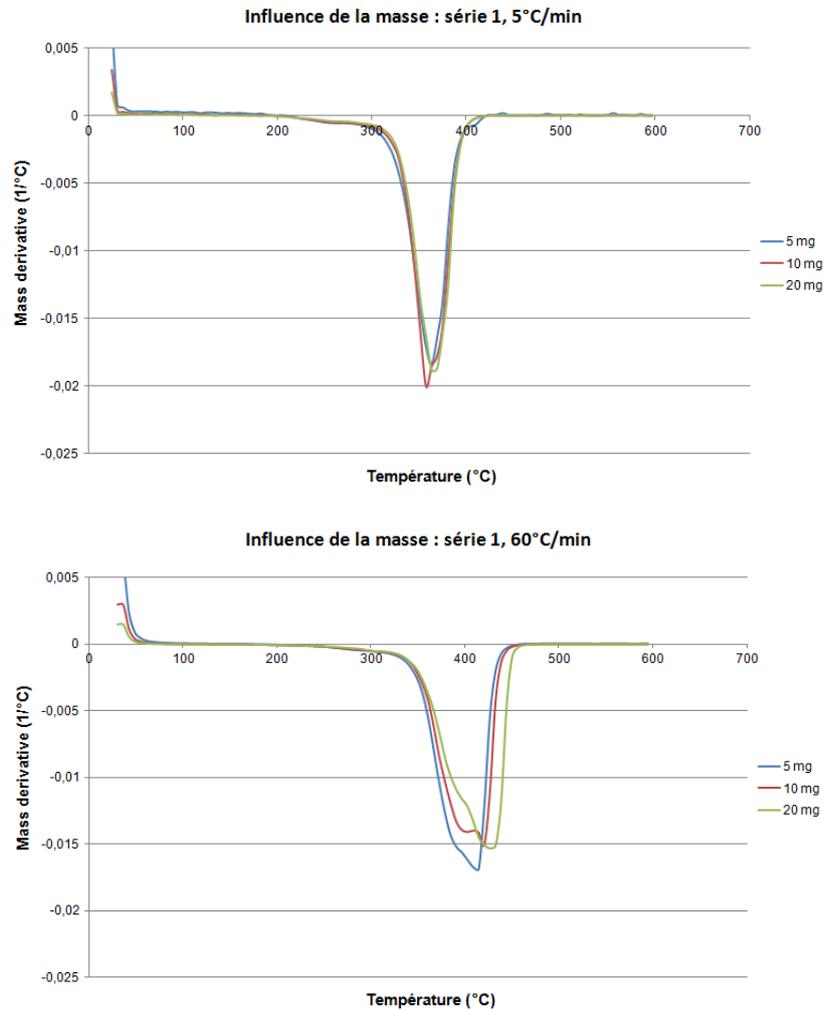


Figure 44 : Influence de la masse de l'échantillon en fonction de la vitesse de chauffe (5°C/min (haut) et 60°C/min (bas)). Analyses conduites sous azote pour des échantillons sous forme de blocs

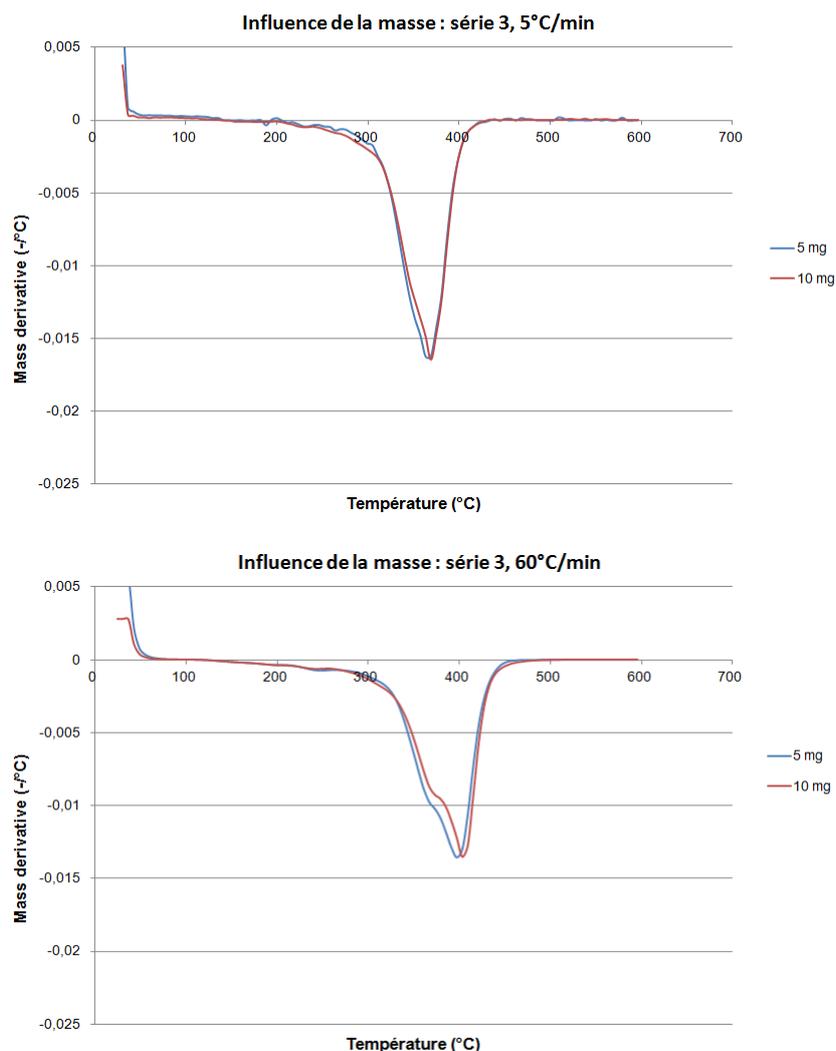


Figure 45 : Influence de la masse de l'échantillon en fonction de la vitesse de chauffe (5°C/min (haut) et 60°C/min (bas)). Analyses conduites sous azote pour des échantillons sous forme de poudre

Les Figure 44 et Figure 45 présentent les évolutions de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour deux vitesses de chauffage, 5 et 60°C/min et pour des masses initiales d'échantillon différentes. Les résultats obtenus suite à cette partie de l'étude montrent que l'influence de la masse est diminuée lorsque l'échantillon est présenté sous forme de poudre. Cette conclusion s'explique par de meilleurs échanges thermiques au sein de l'échantillon lorsque ce dernier est mis sous forme de poudre.

Au vu de ces résultats et afin de limiter l'influence d'un éventuel bruit sur la mesure effectuée, une masse initiale de 10 mg a alors été considérée pour la suite de ce travail.

#### 2.4.4 Bilan de l'étude de sensibilité

Dans l'optique de déterminer les paramètres cinétiques d'un matériau quelconque trois à cinq essais à différentes vitesses de chauffage doivent être réalisés à l'analyseur thermogravimétrique. De plus, une analyse de sensibilité aux paramètres d'essais était donc nécessaire afin de définir un protocole expérimental optimisant l'incertitude sur les valeurs calculées sur la base de ces essais.

Les conclusions de cette étude de sensibilité sont que lorsque plusieurs vitesses de chauffage ont à être appliquées à un matériau, la présentation de ce dernier sous forme de

poudre permet une diminution du déplacement de la position des pics de vitesse de perte de masse. L'hypothèse de comportement thermiquement mince de l'échantillon est alors mieux respectée. De même, le meilleur compromis entre influence du bruit de mesure et respect de cette hypothèse est obtenu pour une masse initiale proche de 10 mg.

## **2.5 Conclusions**

La caractérisation de la décomposition thermique d'un matériau est une problématique particulièrement importante dans le cadre de ces travaux de thèse. L'objectif de ce chapitre était alors d'effectuer une étude bibliographique sur ce sujet en s'intéressant notamment aux différents modèles de pyrolyse développés.

Il a alors été vu que deux principales méthodes sont appliquées pour l'obtention des paramètres cinétiques propres à un matériau : la méthode « triplet cinétique » ou *model-fitting method* qui impose la connaissance du mécanisme réactionnel de décomposition thermique, et la méthode isoconversionnelle pour laquelle ce mécanisme est considéré dans sa globalité. Au vu de l'application des modèles de pyrolyse qui est faite dans le cadre de ce travail, l'approche isoconversionnelle de la pyrolyse a été privilégiée. La prise en compte de paramètres cinétiques variant avec l'état d'avancement dans le mécanisme de décomposition thermique permet la réalisation de prédictions quant au comportement d'un échantillon du matériau considéré lorsque ce dernier est soumis à une sollicitation thermique. Cette particularité de l'approche isoconversionnelle est alors particulièrement intéressante et constitue le cœur des développements présentés au Chapitre 4 de ce mémoire.

De plus, afin d'obtenir les évolutions des paramètres cinétiques en fonction de l'état d'avancement, il est nécessaire de disposer d'une série de données expérimentales. Ces données sont obtenues via des analyses thermogravimétriques effectuées pour trois à cinq vitesses de chauffage différentes. Dès lors, afin de limiter les incertitudes sur les données expérimentales, une analyse de sensibilité aux paramètres d'essais (masse, vitesse de chauffage et présentation des échantillons) a été conduite. Cette étude réalisée sur plus de 80 échantillons a permis de définir un protocole expérimental optimal en vue d'un traitement des thermogrammes obtenus par le logiciel de détermination des données cinétiques AKTS.

# CHAPITRE 3.

## APPROCHE QUANTITATIVE PAR UTILISATION DE L'ATG

---

Lorsqu'un enquêteur arrive sur une scène d'incendie, il ne dispose que de matériaux dégradés pour l'aider dans son investigation. Il a donc fallu développer une méthode permettant l'obtention d'informations sur la sollicitation thermique subie à partir de ces éléments dits brûlés.

Ayant démontré au chapitre précédent l'intérêt de l'utilisation de l'ATG lorsque l'on s'intéresse à la décomposition thermique de matériaux, l'idée suivie dans ce chapitre est que la comparaison entre le résultat ATG obtenu sur un échantillon du matériau brûlé et celui obtenu pour un échantillon sain, i.e. n'ayant pas été soumis à une sollicitation thermique, permet l'obtention d'informations. En effet, les réactions du mécanisme de décomposition thermique s'étant produites lors de l'incendie en seront notablement modifiées sur le thermogramme. De plus, chaque réaction se produisant sur une plage de température donnée, l'absence d'une ou de plusieurs réactions sera la preuve que certains niveaux de températures ont été atteints dans l'environnement de l'objet étudié.

Afin de mettre au point la méthodologie de post-traitement de ces analyses thermogravimétriques, de nombreux essais ont été conduits, à la fois en laboratoire et lors d'essais grandeur réelle.

Lors des essais en laboratoire, trois techniques de dégradation de matériaux ont été utilisées. La première technique consiste à chauffer au four tubulaire (pour plus de détails sur cet appareil, se référer à la norme (NF X 70100-1, 2006)) des échantillons du matériau étudié. Cette méthode permet dès lors d'avoir un total contrôle sur la température dans l'environnement de l'échantillon ainsi que sur le temps d'exposition. Cependant, aucune variation maîtrisée de température n'est possible et les montées et descentes en température sont brutales.

La seconde méthode employée pour obtenir des échantillons dégradés thermiquement, a été de chauffer les échantillons au cône calorimètre (ISO 5660, 2002). Dans ce cas, un flux thermique est sélectionné et des thermocouples sont placés au sein du matériau étudié afin de connaître la température atteinte lors des essais de dégradation. Dès lors, de même que pour une chauffe au four tubulaire, les conditions expérimentales sont maîtrisées. Toutefois, étant donnée la position de l'échantillon par rapport au cône calorimètre, il n'est possible de connaître la température dans l'environnement du matériau que grâce à des thermocouples, ce qui complique la réalisation des essais. De plus, la sollicitation thermique imposée est l'échantillon est relativement complexe. C'est pourquoi cette technique a été appliquée uniquement à un matériau : les organes dentaires.

Enfin, il a été possible, au cours d'une campagne d'essais sur la ventilation opérationnelle menée à Dole, de fixer à un mur des éléments d'usage courant couplés à des thermocouples. Ainsi, les résultats obtenus lors des essais ATG peuvent être associés aux températures relevées au plus près des matériaux lors de l'incendie.

Par ailleurs, bien que non utilisées dans le cadre des études sain / brûlé présentées dans ce document, d'autres techniques de dégradation thermique peuvent être utilisées telles que

l'utilisation des échantillons soumis aux essais de comportement au feu. Les différents moyens d'essais disponibles et utilisés au LCPP dans le cadre de la caractérisation du comportement au feu de divers matériaux sont présentés en Annexe 1.

### 3.1 Essais en laboratoire

Comme précisé en introduction de ce chapitre, lors de la chauffe d'un matériau en laboratoire, la température à l'intérieur du four ou le flux thermique rayonné par le cône calorimètre ainsi que le temps d'exposition sont contrôlés par l'utilisateur.

Les schémas ci-dessous représentent les deux moyens d'essais en laboratoire utilisés pour dégrader les matériaux étudiés.

Il est à préciser dans cette partie que nos échantillons sont soumis à deux types de sollicitations thermiques différentes.

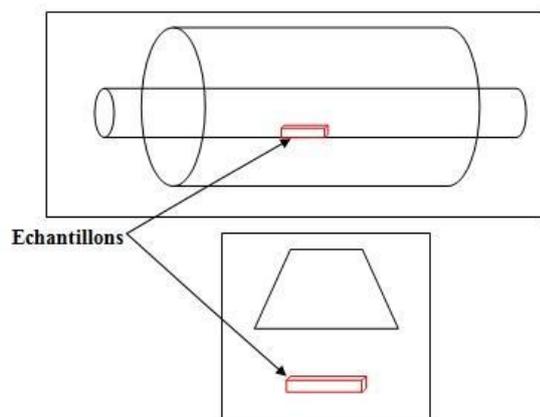


Figure 46 : Schématisations d'un four tubulaire (haut) et d'un cône calorimètre (bas)

Dans le cas du four tubulaire, il est possible de considérer que la sollicitation est à la fois radiative et convective. Ce moyen d'essai est représentatif d'une situation d'incendie lorsque l'on se place relativement loin du foyer de l'incendie. En ce qui concerne le cône calorimètre, la sollicitation thermique est purement radiative. Une telle sollicitation est plus représentative de ce à quoi sont soumis des éléments situés en partie basse d'une scène d'incendie ainsi que ceux en voisinage direct de la flamme. Dans ces deux cas, le rayonnement de la couche chaude de fumées ou du foyer est alors le principal moteur de la dégradation thermique.

La méthode développée étant basée sur la comparaison de deux courbes ATG, il est nécessaire de vérifier en premier lieu la répétabilité d'une telle analyse sur le matériau considéré. En effet, si une grande dispersion est observée dans les thermogrammes, aucune conclusion ne pourra être extraite des résultats de l'étude sain / brûlé.

Cette analyse permet de visualiser les températures auxquelles les vitesses des différentes réactions de la dégradation thermique du matériau étudié sont maximales. La détermination de ces températures est réalisée en se basant sur les recommandations de la norme (ISO 11358, 1997) proposée en Annexe 2. Dès lors, ce sont ces températures caractéristiques qui sont sélectionnées pour dégrader les échantillons de matière au four tubulaire. Ensuite, afin de visualiser l'influence du temps d'exposition sur les résultats obtenus à l'ATG, trois durées ont été définies pour les premiers essais : 30 secondes, 1 minute et 1 minute 30. Ces temps d'exposition ont été choisis suite à un calcul de conduction en instationnaire effectué au préalable pour les matériaux étudiés. En effet, en considérant que seul le premier millimètre de matière sera analysé à l'ATG par la suite, ces temps d'exposition ont été supposés suffisants. Ce protocole d'essais a été appliqué à deux matériaux thermoplastiques : l'ABS et le PVC.

Dans un second temps, un protocole d'essais a été mis en place pour l'étude du PMMA. L'objectif de cette seconde série d'essais était d'évaluer la possibilité d'obtenir une estimation des niveaux de température et du temps d'exposition à ces températures par une analyse thermogravimétrique. Ainsi, des sollicitations thermiques supposées équivalentes ont été appliquées à trois échantillons de PMMA. Il a en effet été considéré dans cette partie de l'étude que soumettre un échantillon de matière à 300°C pendant 10 minutes conduisait à

un niveau de dégradation similaire à une sollicitation thermique de 650°C pendant 45 secondes.

Concernant les essais réalisés au cône calorimètre, sept flux de chaleur différents (de 5 à 80 kW/m<sup>2</sup>) ont été appliqués au matériau. Des thermocouples placés à l'intérieur de chaque élément permettent de connaître la température atteinte en leur sein. Le temps d'exposition est de 30 minutes. Les flux thermiques et le temps d'exposition ont été choisis en accord avec les différents niveaux de flux pouvant être atteints lors d'un incendie ainsi qu'avec leur temps caractéristique.

Enfin, afin d'obtenir les échantillons brûlés pour l'ATG, la surface du matériau a été grattée. Dès lors, de par la nature même des sollicitations thermiques employées, il est possible de considérer que la partie la plus dégradée du matériau a été prélevée puis analysée.

L'intérêt principal de ces premières séries d'essais est que la sollicitation thermique est connue avec précision. Elles vont donc permettre la mise en place d'une méthodologie de post-traitement pour les futures études sain / brûlé appliquées à des éléments prélevés sur une scène d'incendie.

Enfin, pour chaque graphique, les comparaisons sont effectuées entre les courbes "brûlé" et la courbe "sain".

### 3.1.1 ABS au four tubulaire

Les premiers essais de cette étude ont été réalisés sur de l'Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS) provenant d'un détecteur avertisseur autonome de fumée. Afin de définir la répétabilité d'un essai ATG effectué sur un tel matériau, 3 essais sont réalisés avec pour paramètres : échantillon de 10 mg sous forme de poudre et essais réalisés sous air à 10°C/min.

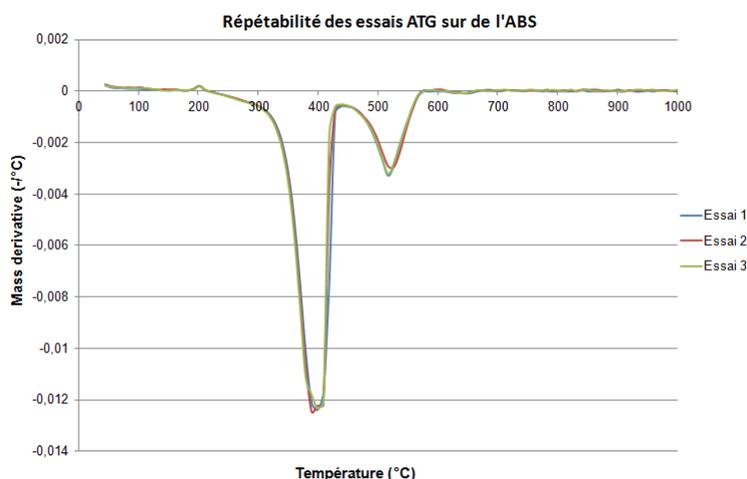


Figure 47 : Essais de répétabilité menés sur des échantillons de 10 mg d'ABS, sous air et à 10°C/min

Le graphique précédent montre une excellente répétabilité des essais ATG lorsqu'un tel élément en ABS est analysé. La position des pics de vitesse de perte de masse ainsi que leurs intensités sont identiques pour les trois essais. De plus, il est possible de remarquer que ces pics de vitesses de perte de masse sont maximaux pour des températures proches de 350 et 500°C.

Dès lors, ce sont ces deux températures qui ont été programmées pour la dégradation d'échantillons au four tubulaire.

Comme détaillé en introduction de ce chapitre, trois temps d'exposition ont été définis pour chaque température. Les résultats obtenus pour les deux températures sélectionnées sont présentés sur les Figure 48 et Figure 49.

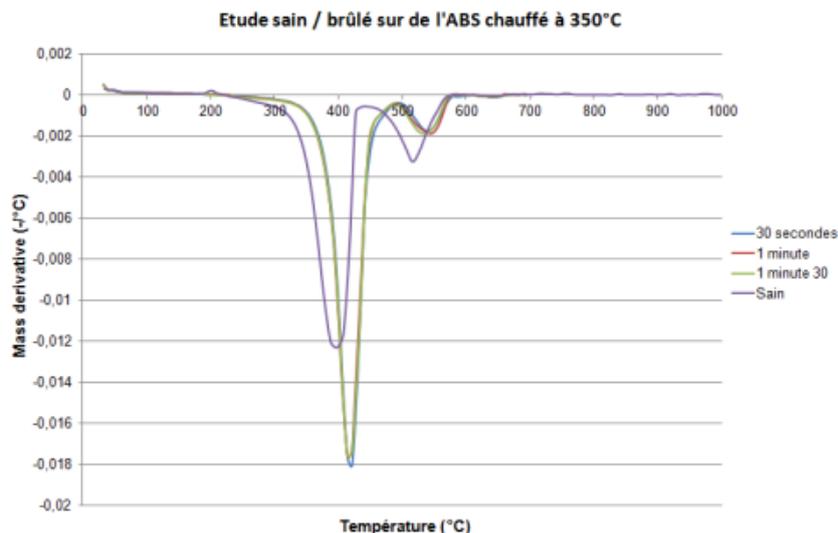


Figure 48 : Influence du temps d'exposition, échantillons chauffés au four tubulaire à 350°C puis analysés à 10°C/min sous air à l'ATG

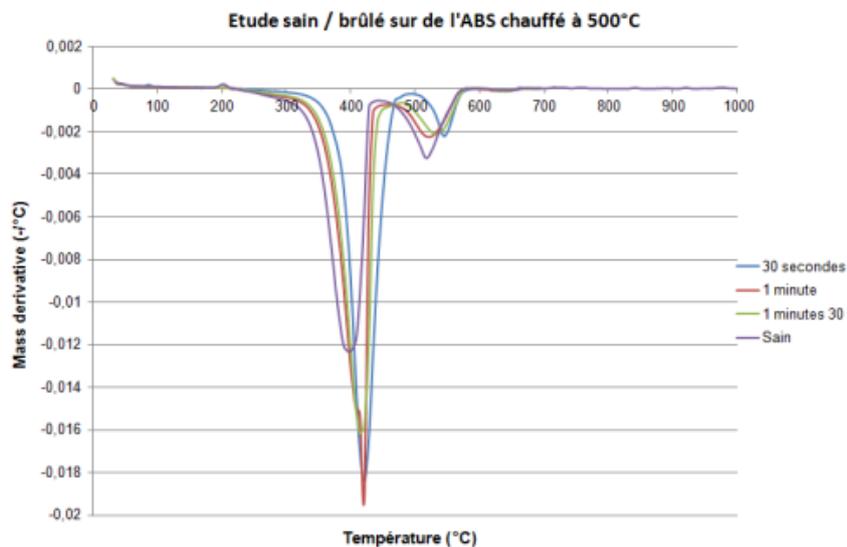
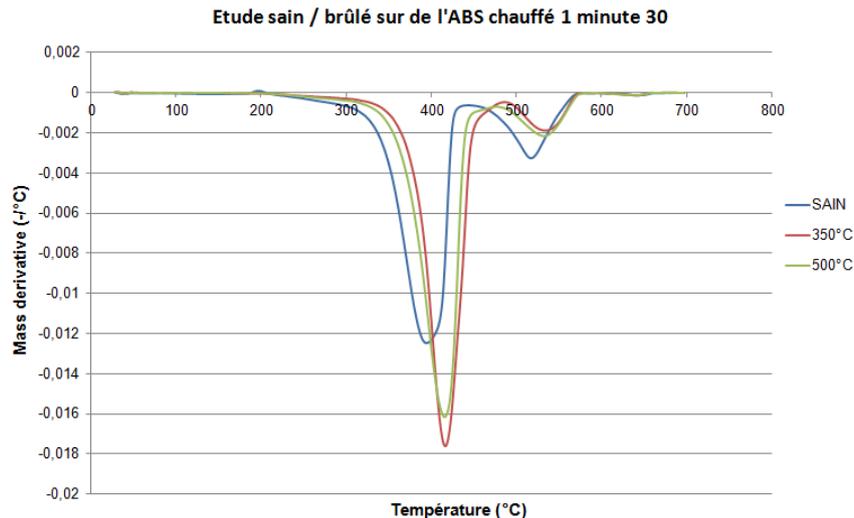


Figure 49 : Influence du temps d'exposition, échantillons chauffés au four tubulaire à 500°C puis analysés à 10°C/min sous air à l'ATG

De plus, afin d'évaluer l'influence de la température sur la dégradation thermique du matériau, la Figure 50 présente les thermogrammes obtenus suite à l'analyse TG d'échantillons chauffés durant 1 minute 30 au four tubulaire.



**Figure 50 : Influence de la température de chauffage au four tubulaire, exposition de 1 minute 30. Essais ATG menés sous air à 10°C/min**

Le graphique précédent et les Figure 48 et Figure 49 permettent de remarquer une différence d'intensité pour les deux pics de vitesse de perte de masse entre les échantillons dégradés pour différents temps d'exposition pour les deux températures sélectionnées. Les résultats de l'analyse de répétabilité permettent de considérer ces différences comme remarquables.

De plus, un décalage vers les plus hautes températures est visible pour tous les échantillons brûlés. Est-ce dû à la fonte puis au refroidissement du polymère ? A un début de réaction ? Aux différents additifs présents dans le matériau qui se dégradent sous l'effet de la chaleur ? Est-ce lié à la complexité des chaînes polymères constitutives du matériau ? A ce stade de nos recherches, la piste la plus probable est celle des additifs. En effet, lors de la fabrication d'objets, le polymère de base (ici l'ABS) est associé à divers adjuvants permettant d'augmenter ses propriétés physiques et thermiques rendant ainsi le matériau plus résistant et facile à mettre en œuvre. Cependant, la réaction au feu de ces adjuvants est bien souvent méconnue et difficilement quantifiable. Par exemple, considérons que le matériau pur est associé à un ignifugeant et que seul cet adjuvant réagit lors de la première sollicitation thermique. Lors de l'analyse du matériau brûlé à l'ATG, l'échantillon ne disposera plus de l'ignifugeant ce qui risque d'avancer l'initiation du mécanisme de dégradation thermique. L'exemple donné ci-dessus permet d'expliquer un potentiel décalage vers des températures plus faibles du début de réaction pour l'échantillon brûlé. Toutefois, la Figure 50 présente un décalage vers les plus hautes températures du début de réaction. Ainsi, tous les adjuvants vont modifier différemment le comportement au feu du matériau et leur absence lors de l'analyse de l'échantillon brûlé peut engendrer des différences sur les thermogrammes.

Dès lors, lorsque l'analyse thermogravimétrique ne permet pas d'obtenir de données sur la sollicitation thermique subie par un objet, un élément ayant à être considéré est la modification visuelle des échantillons. En effet, la fonte du matériau permet d'affirmer que la température de fusion a été atteinte dans son environnement (cf. Figure 51). Pour rappel la bibliographie donne une température de ramollissement de 130°C pour ce matériau. Il est question ici de température de ramollissement et non de température de fusion car ce polymère est amorphe. Or, la fusion d'un polymère est le résultat d'une transformation de la partie cristalline du thermoplastique considéré. De plus, il a été vu au Chapitre 2, que l'analyseur thermogravimétrique utilisé dans le cadre de ces travaux est couplé avec une calorimétrie différentielle à balayage. Une détermination plus précise de cette température caractéristique devrait donc être possible. Toutefois, la quantité d'énergie mise en jeu dans le cas d'un ramollissement est relativement faible et ne peut être obtenue dans les conditions d'un essai ATG classique. Il faudrait augmenter la masse de l'échantillon afin d'obtenir cette température de ramollissement du matériau.

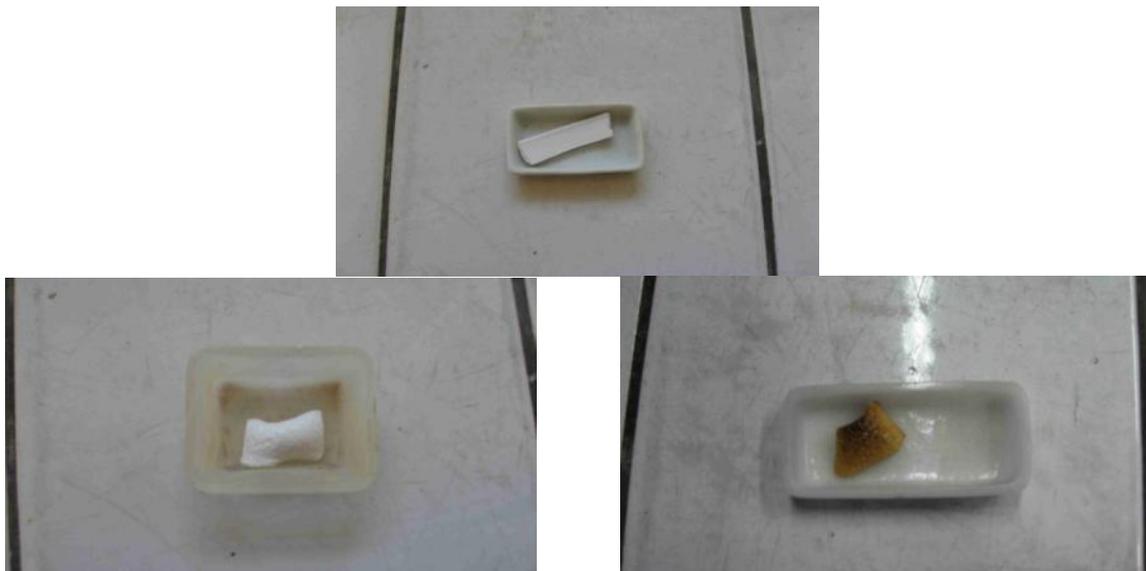


Figure 51 : Photographies de quelques échantillons d'ABS (Sain (haut) et brûlés 1 minute 30 à 350°C (bas gauche) et à 500°C (bas droite))

La Figure 51 présente deux photographies prises après les essais au four tubulaire. Les deux échantillons ont été chauffés durant 1 minute 30 à 350 et 500°C. On observe dans les deux cas une déformation. Toutefois, l'échantillon chauffé à 500°C a changé de couleur et est devenu ocre. Cette coloration de matières plastiques sous l'effet de la chaleur est un phénomène très courant qui fournit une information supplémentaire sur les niveaux de températures atteints.

### 3.1.2 PVC au four tubulaire

Suite aux essais réalisés sur l'ABS, un deuxième matériau a été analysé. Il s'agit du polychlorure de vinyle (PVC). De même que pour l'ABS, des essais de répétabilité ont été réalisés et les résultats ont permis de définir l'incertitude d'une analyse thermogravimétrique pour un tel matériau ainsi que les températures de débuts de réactions de dégradation thermique.

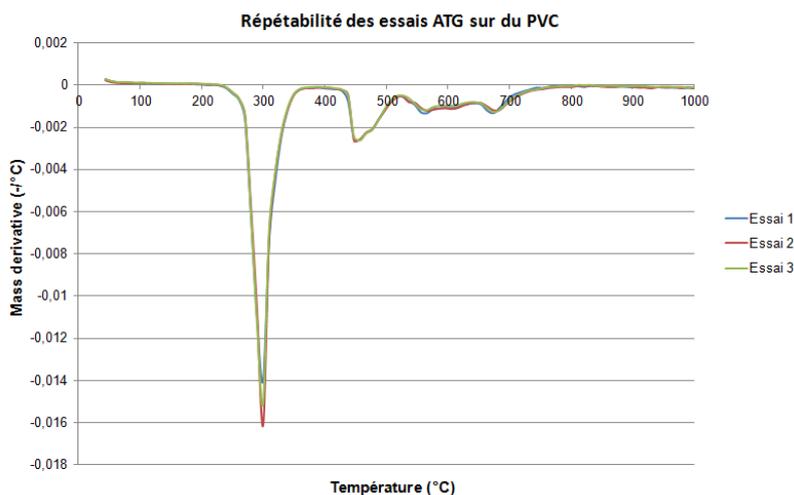


Figure 52 : Essais de répétabilité sur des échantillons de 10 mg de PVC, sous air et à 10°C/min

La Figure 52 montre une excellente répétabilité des essais ATG réalisés sur du PVC, que l'on considère la position des pics de vitesse de perte de masse ou l'intensité de ces pics

pour les réactions comprises entre 400 et 800°C. Une différence relative de 10% est cependant visible pour le premier pic de vitesse de perte de masse. De plus, au vu de ce graphique, trois températures ont été sélectionnées pour dégrader les échantillons au four tubulaire : 250, 500 et 600°C. Les différents résultats obtenus sont présentés sur les Figure 53, Figure 54 et Figure 55.

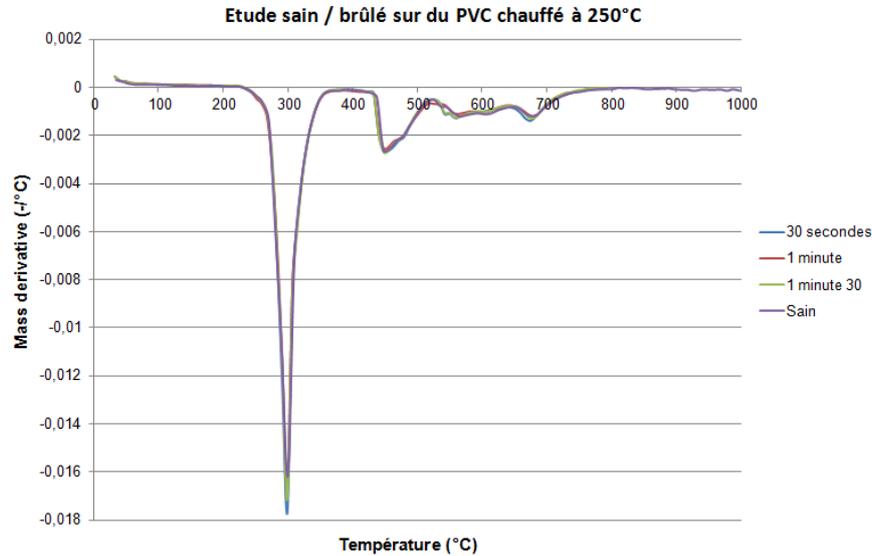


Figure 53 : Influence du temps d'exposition, échantillons chauffés au four tubulaire à 250°C puis analysés à 10°C/min sous air à l'ATG

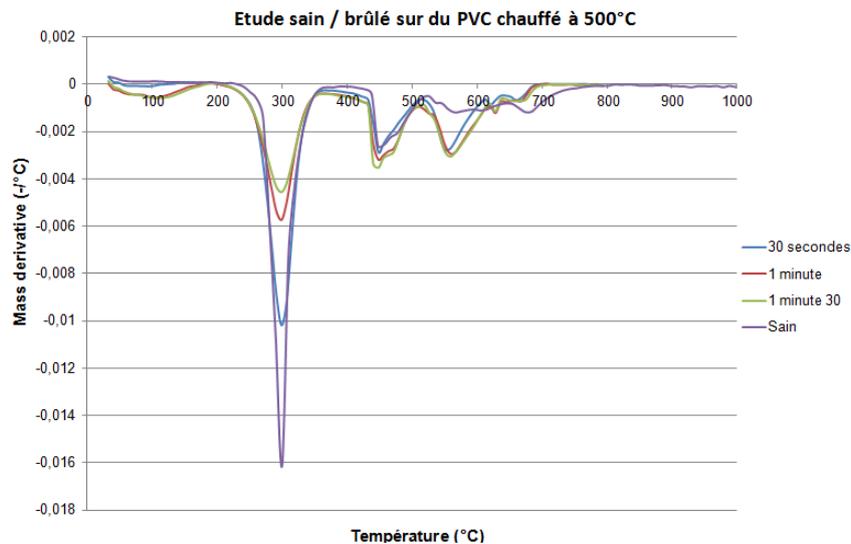


Figure 54 : Influence du temps d'exposition, échantillons chauffés au four tubulaire à 500°C puis analysés à 10°C/min sous air à l'ATG

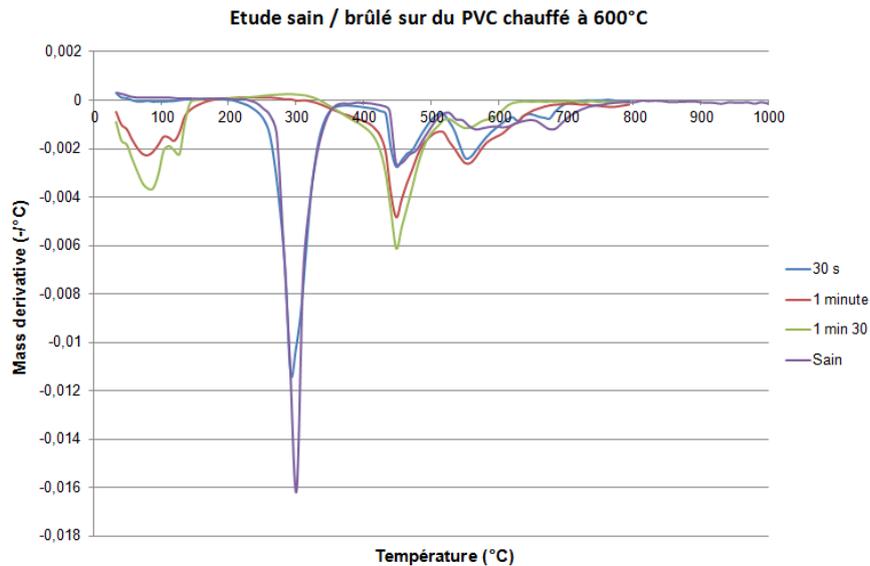


Figure 55 : Influence du temps d'exposition, échantillons chauffés au four tubulaire à 600°C puis analysés à 10°C/min sous air à l'ATG

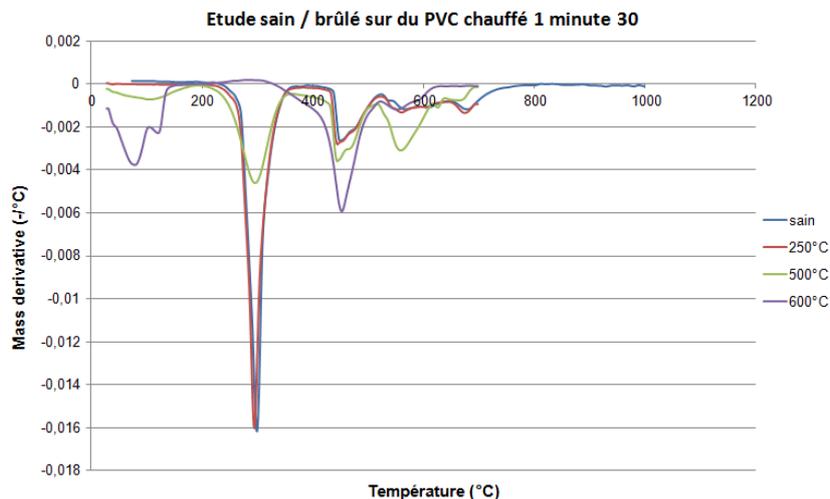


Figure 56 : Influence de la température de chauffage au four tubulaire, exposition de 1 minute 30. Essais ATG menés sous air à 10°C/min

Concernant les échantillons chauffés à 250°C au four tubulaire, une légère augmentation des intensités du premier pic de vitesse de perte de masse est observée mais la position et les intensités des pics suivants restent inchangées. De plus, les courbes montrent un niveau de dégradation indépendant du temps d'exposition. Ceci peut s'expliquer par le fait que 250°C correspond au début de la réaction de dégradation thermique du PVC. Dès lors, très peu de matière réagit pour une telle température et les différences visibles sont plus certainement dues à des modifications structurales du matériau qu'au début de la pyrolyse.

Pour les échantillons dégradés à 500°C, les trois pics ont des intensités quasiment équivalentes pour les temps d'exposition supérieurs à 1 minute. En sachant que la température de dégradation de la troisième réaction n'a pas été atteinte, il est possible de conclure que l'augmentation de l'intensité du pic correspondant (à partir de 550°C) est principalement due à la conservation de l'intégrale sous la courbe. En effet, la masse initiale de l'échantillon est la même pour les essais sain et brûlé et le PVC présente une faible quantité de résidu après dégradation. Ainsi, toute la matière placée dans le creuset va réagir et la masse totale perdue sera conservée. Or, il est considéré ici la dérivée de l'évolution de

cette perte de masse. Dès lors, l'intégrale sous la courbe est identique pour tous les essais réalisés.

Enfin, pour les derniers échantillons brûlés (four tubulaire à 600°C et dans une moindre mesure à 500°C), la présence d'un premier pic autour de 100°C dû à la présence d'eau dans l'échantillon est observée. Les échantillons brûlés sont en effet généralement plus poreux que les échantillons sains et l'eau tend à mieux se fixer sur ces échantillons. Afin d'éviter de retrouver cette eau "parasite" lors des essais ATG, l'ajout au protocole expérimental des études sain / brûlé d'un passage des échantillons à l'étuve quelques minutes à 100°C est recommandé, sous réserve d'avoir vérifié au préalable qu'aucune réaction ne se produit pour une température proche ou inférieure à 100°C.

Ainsi, ce premier pic de vitesse de perte de masse correspondant à la libération de l'eau, il n'a pas à être pris en compte lors du post-traitement de cette série d'essais. Dès lors, il est possible de considérer que sur les échantillons ayant été sollicités durant 1 minute et plus, seuls deux pics sont présents, ceux correspondant aux réactions 2 et 3 ; le pic de la réaction 2 présentant une intensité supérieure. Lorsque les résultats obtenus pour les échantillons chauffés à 600°C durant 1 minute et 1 minute 30 sont comparés, il peut être déduit que les deux dernières réactions ont débuté et que la réaction 2 est plus lente à se dérouler que la 3. En effet, l'échantillon chauffé 1 minute 30 montre une diminution de l'intensité du pic correspondant à la troisième réaction par rapport à celui chauffé durant 1 minute. Cependant, les intensités correspondant à la seconde réaction sont équivalentes. Ainsi, la troisième réaction est plus avancée que la seconde dans le cas de l'échantillon le plus sollicité, d'où la conclusion d'une vitesse de réaction plus élevée pour cette dernière réaction.

Les résultats présentés sur la Figure 56 permettent de remarquer que le choix des températures qui a été réalisé au vu du thermogramme sain est pertinent. En effet, une augmentation continue des dégradations thermique est observée à la fois visuellement et lors des essais ATG. La méthode de sélection des températures de sollicitation thermique est donc validée.

### **3.1.3 PMMA au four tubulaire**

Le dernier matériau testé est le polyméthyl méthacrylate (PMMA). L'analyse préliminaire de ce matériau a été réalisée lors de l'analyse de sensibilité de l'ATG. Le thermogramme sain de ce matériau (présent sur la Figure 57), obtenu sous air, montre trois principaux pics de perte de masse à 275, 300 et 380°C pour des réactions débutant à 250, 275 et 330°C. Ces trois pics sont montrés par des flèches sur cette même Figure 57 pour une meilleure visualisation.

Pour ce matériau, trois températures ont été testées avec des temps d'exposition différents : 10 minutes à 350°C, 2 minutes à 450°C et 45 secondes à 600°C.

L'objectif de cette série d'essais sur ce matériau d'usage courant est de définir si des estimations du temps d'exposition peuvent être obtenus via une étude sain / brûlé. Dans ce cadre, le protocole de dégradation a donc été modifié. Les sollicitations thermiques (pour rappel, couples temps / température) choisies pour la dégradation au four tubulaire se veulent alors équivalentes en terme de quantité de chaleur apportée à l'échantillon et la réponse de l'ATG aux différents choix réalisés est évaluée.

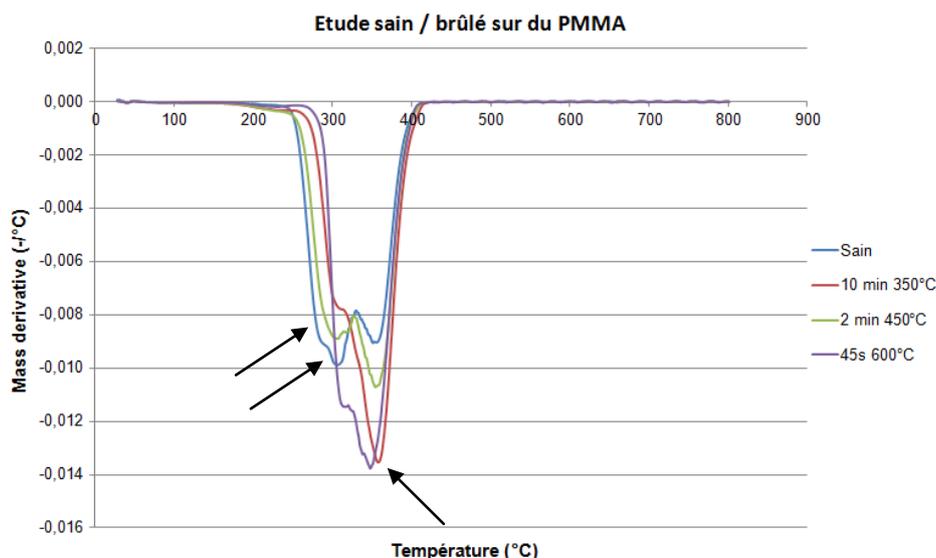


Figure 57 : Etude sain / brûlé en laboratoire sur du PMMA (10 mg de poudre à 10°C/min sous air)

Lors de l'étude de ce matériau, deux paramètres sont à relever : les différences d'intensité correspondant à une même réaction de dégradation pour l'échantillon sain et l'échantillon brûlé et les différences d'intensités relatives entre les réactions d'un même échantillon. Dans le cas du PMMA, de grandes différences dans les intensités relatives des deux derniers pics sont observées, comme résumé dans le tableau suivant :

Echantillon	Pic 2 / Pic 3 (%)
Sain	110
10 min à 350°C	60
2 min à 450°C	80
45 s à 600°C	80

Tableau 18 : Evolution des intensités relatives entre les deuxième et troisième pics en fonction de la sollicitation thermique

La courbe correspondant à une sollicitation de 10 minutes à 350°C montre une disparition du premier pic de perte de masse ainsi qu'une diminution de l'intensité du second pic de vitesse de perte de masse et une augmentation du troisième. Ainsi, dans ce cas, lorsque la température de réaction d'une partie du mécanisme de dégradation est atteinte, on remarquera une diminution des intensités correspondantes. De plus, dans le cas du PMMA, le résidu est nul, donc, afin de conserver la perte de masse totale, l'intensité du ou des pics restants augmente. Le décalage du début de la perte de masse confirme le fait que cette première réaction de dégradation a eu lieu lors de la dégradation au four tubulaire.

Concernant le second échantillon dégradé, une légère diminution d'intensité des deux premiers pics et une sensible augmentation du troisième est observée. Cet échantillon a été chauffé 2 minutes à 450°C, soit moins longtemps mais à une température supérieure à l'échantillon brûlé numéro 1. Cette courbe permet de déterminer que les premières réactions ont débuté mais n'ont pas atteint l'état de dégradation du premier échantillon. L'importance de la caractérisation d'un couple temps / température est illustrée grâce à ces deux premiers échantillons. En effet, l'état de dégradation du second est inférieur alors que la température de la sollicitation thermique est supérieure.

Le dernier échantillon brûlé a un comportement à l'ATG similaire à celui du premier échantillon brûlé. On observe en effet une augmentation de l'intensité du dernier pic et un décalage vers les plus hautes températures du début de la perte de masse, signifiant que la première réaction est terminée. Toutefois, contrairement au premier échantillon, l'intensité du second pic est supérieure à celle du matériau sain. Il est ainsi évident que la seconde

réaction a débuté lors de l'essai au four tubulaire. Deux phénomènes peuvent expliquer ces différences. Soit seules les deux premières réactions ont débuté mais la seconde dans des proportions moindres comparé à l'échantillon sollicité 10 minutes à 350°C (les réactions étant successives (d'après le mécanisme réactionnel du PMMA présenté au Chapitre 2), le temps d'exposition n'a pas été suffisant pour permettre aux deux réactions de se dérouler dans les mêmes proportions que dans le premier cas), soit les trois réactions ont débuté et cette augmentation d'intensité des pics est uniquement due à la conservation de la masse perdue, elle-même due à l'absence de résidu lors de la dégradation thermique du PMMA. En l'état des recherches menées, ces deux hypothèses ne peuvent être discriminées.

En conclusion de cette étude sain / brûlé particulière, il a été vu que l'analyseur thermogravimétrique ne permet pas de reconstituer l'historique de la sollicitation thermique subie par un échantillon brûlé. En effet, si des niveaux de températures représentatifs des températures atteintes dans l'environnement de cet échantillon peuvent être définis, le temps d'exposition à ces températures ne peut *a priori* être quantifié via cet outil expérimental.

### 3.1.4 Dents au cône calorimètre

Une autre étude sain / brûlé a été réalisée en laboratoire et portait sur la réaction des organes dentaires lorsqu'ils étaient soumis à une sollicitation thermique. Cette étude a été menée en collaboration avec l'Institut Médico-légal de Paris et présente un intérêt tout particulier lors d'incendies avec victimes. En effet, lorsqu'un corps humain est soumis au rayonnement thermique des flammes ou des fumées chaudes, les organes les plus résistants sont les os et les dents, du fait de leur composition majoritairement minérale. De plus, à l'inverse des os, les organes dentaires sont très rapidement impactés par le flux radiatif car la couche de chair est particulièrement peu épaisse au niveau des incisives. Ces organes subissent donc une partie importante de la sollicitation thermique totale.

Au cours de cette partie de l'étude, 24 dents ont été dégradées au cône calorimètre à 7 différents flux thermique, allant de 5 à 90 kW/m<sup>2</sup>.

Avant dégradation au cône calorimètre, une analyse de répétabilité des essais ATG avait été effectuée sur des dents saines.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 58.

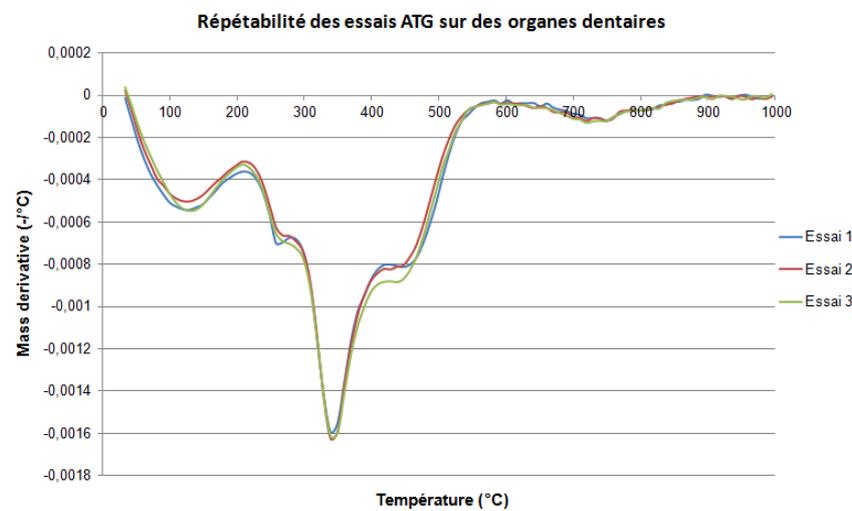


Figure 58 : Répétabilité des essais ATG sur des organes dentaires. Essais menés sous air à 10°C/min sur des échantillons de 10 mg.

La Figure 58 montre une bonne répétabilité des essais ATG réalisés sur un organe dentaire. On observe toutefois une différence d'environ 10% d'intensité pour le quatrième pic de vitesse de perte de masse (à environ 420°C). Cependant, pour ce qui est de la position des pics, la répétabilité est excellente. Dès lors, toute variation de position des pics et toute variation d'intensité supérieure à 12% en valeur sera considérée comme significative. De plus, un premier pic de vitesse de perte de masse est visible entre 100 et 200°C. Après une analyse plus complète de ce matériau, ce premier pic est associé à l'évaporation du liquide dans lequel sont conservés les organes dentaires. Ce dernier ne sera donc pas pris en compte lors du post-traitement des essais sain / brûlé.

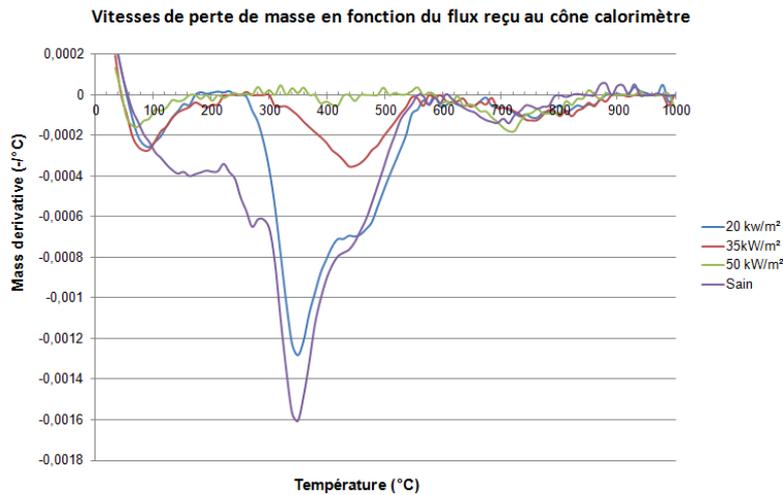


Figure 59 : Courbes des vitesses de perte de masse d'échantillons soumis à différents flux au cône calorimètre et d'un échantillon sain. Essais ATG menés sous air à 10°C/min sur des échantillons de 10 mg.

En considérant les résultats obtenus et présentés sur la Figure 59, le premier pic de vitesse de perte de masse pour les échantillons brûlés, situé autour de 100°C, ne sera pas considéré comme appartenant au mécanisme réactionnel de la dégradation thermique d'une dent. En effet, le liquide dans lequel étaient placées les dents saines ayant réagi lors des essais au cône calorimètre, il est possible de considérer, comme pour le PVC, que cette réaction est en réalité un dégagement d'eau certainement dû à la porosité du matériau, qui croit avec l'avancement de la dégradation de l'organe dentaire analysé. Ainsi, dans la suite, le premier pic de vitesse de perte de masse est considéré à 320°C.

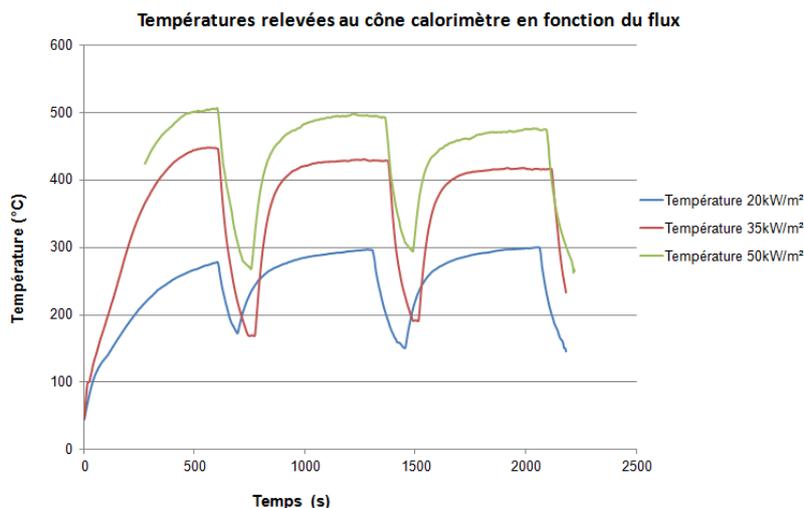


Figure 60 : Températures relevées au cône calorimètre pour différents flux thermiques à l'aide des thermocouples

Il est tout d'abord à préciser que les variations brutales de température visibles sur la Figure 60 sont dues à la prise de photographies toutes les 10 minutes lors des essais au cône calorimètre. Ces photographies impliquaient un éloignement des échantillons de la source de chaleur.

Lors de la sollicitation thermique de  $20 \text{ kW/m}^2$  appliquée à l'échantillon par le cône calorimètre, la température maximale atteinte était de  $300 \text{ °C}$ . De plus, la courbe de vitesse de perte de masse de l'échantillon sain permet de déterminer que la première réaction débute pour une température d'environ  $200 \text{ °C}$  avec un pic de perte de masse à  $320 \text{ °C}$ . La comparaison entre les courbes "sain" et " $20 \text{ kW/m}^2$ " montre alors un début de réaction à  $280 \text{ °C}$  et une intensité de ce premier pic moins importante. Ainsi, cette première réaction a débuté lors de la dégradation au cône calorimètre. De plus, une diminution du deuxième pic de vitesse de perte de masse (atteint pour une température de  $450 \text{ °C}$ ) est remarquable, ce qui tend à faire penser que cette dernière a également débuté lors de la chauffe au cône malgré le fait que la température de début de réaction n'ait pas été atteinte.

A partir de  $35 \text{ kW/m}^2$ , une importante différence entre les courbes de vitesses de perte de masse de l'échantillon sain et de l'échantillon brûlé est visible. De plus, la température atteinte au sein de l'organe dentaire analysé lors de l'exposition au cône calorimètre pour un flux de  $35 \text{ kW/m}^2$  était de  $420 \text{ °C}$ . Sur la courbe de vitesse de perte de masse de l'échantillon sain, il peut être remarqué qu'aucune réaction ne se produit avant  $320 \text{ °C}$  alors que, l'échantillon brûlé ayant déjà été soumis à une température supérieure à celle-ci, toutes les réactions de dégradations se sont déjà produites. Il n'y a donc plus de réaction visible avant  $400 \text{ °C}$  sur la courbe de vitesses de perte de masse. Cependant, au delà de  $400 \text{ °C}$ , il peut être constaté que la réaction se produisant pour l'échantillon sain se produit également pour l'échantillon brûlé mais avec une intensité moindre.

Lorsque la sollicitation thermique est égale à  $50 \text{ kW/m}^2$ , la courbe de vitesse de perte de masse de l'échantillon brûlé est quasi-nulle. Il n'y a aucune perte de masse. Cela s'explique par le fait qu'à  $50 \text{ kW/m}^2$ , une température de  $475 \text{ °C}$  a été atteinte pendant plusieurs minutes. Les réactions de dégradation se produisant sur cette plage de températures n'ont donc plus lieu d'être lors de l'analyse de l'échantillon brûlé.

Au vu des résultats obtenus précédemment, un point important à souligner lorsque l'on post-traite cette étude sur les dents, est la quantité de résidu après les essais ATG. En effet, de par sa composition majoritairement minérale, un résidu de 66% de la masse initiale est observé lors des essais sur les échantillons sains. Ainsi, plus l'échantillon brûlé aura été dégradé au préalable, plus la somme des intensités des pics de vitesse de perte de masse restants (i.e. l'aire sous la courbe) sera faible. A titre d'exemple, le résidu de l'échantillon dégradé à  $20 \text{ kW/m}^2$  est de 80% et celui de l'échantillon chauffé à  $50 \text{ kW/m}^2$  de 98%.

### **3.1.5 Bilan**

Après post-traitement des nombreux résultats obtenus en laboratoire sur quatre matériaux, quelques facteurs influençant les résultats ont été déterminés.

Tout d'abord, la présence ou non de résidu lors de la dégradation thermique du matériau étudié est importante. En effet, lorsqu'un matériau se dégrade sans laisser de résidu, la totalité de la masse de l'échantillon brûlé va également réagir lorsque la sollicitation thermique est suffisante (conservation de la masse totale perdue). Ainsi, l'étude de l'intensité absolue des pics de vitesse de perte de masse n'est pas significative dès lors que les échantillons sains et brûlés ont le même pourcentage de résidu. Ceci ne signifie pas nécessairement que le résidu doit être nul. En effet, ce que l'on cherche à déterminer

finalement est si la quantité totale de matière ayant réagi est la même pour les deux échantillons. Dans un tel cas, la partie intéressante à observer est la variation d'intensité relative entre deux pics d'un même thermogramme.

Dans le cas où le mécanisme de dégradation thermique est composé de plusieurs réactions et que plus d'une ont débuté lors de la chauffe de l'échantillon brûlé, deux cas de figure ont été relevés. Soit ces réactions sont successives, auquel cas des variations dans l'intensité relative entre le pic correspondant à la réaction en cours et celle(s) qui suit(vent) sont recherchées. Ainsi, une diminution d'intensité pour la réaction en cours et une augmentation de l'intensité du(es) pic(s) suivant(s) (PMMA) est visible. Dans l'hypothèse où plusieurs réactions se déroulent simultanément (PVC), les variations d'intensité des différents pics sont indépendantes et uniquement fonction des vitesses de réaction. Ainsi, la connaissance du mécanisme de dégradation thermique du matériau est indispensable au bon post-traitement des essais sain / brûlé à l'ATG. Dans le cadre d'une investigation incendie, le matériau étudié à l'ATG fait l'objet d'une analyse chimique (analyse élémentaire et/ou spectrométrie de masse ou infrarouge) dans la section *produits inconnus* du Laboratoire Central afin d'en déterminer la nature et ainsi permettre la recherche d'un squelette de dégradation.

De plus, des modifications dans les températures de réaction correspondant pourtant à une même étape du processus de dégradation sont souvent observées lorsque le matériau brûlé étudié a fondu. Plusieurs phénomènes physico-chimiques peuvent expliquer ces modifications. Tout d'abord, le processus de recristallisation lors du refroidissement d'un matériau cristallin peut engendrer un réarrangement moléculaire différents de l'initial et donc modifier le matériau. Cependant, l'explication la plus probable est celle de la modification de la composition chimique du matériau analysé notamment du fait d'une réaction des divers additifs et charges ayant pu être ajoutés au matériau.

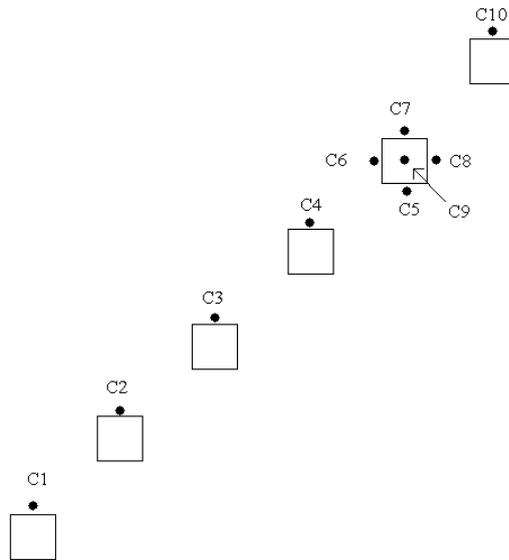
Enfin, l'analyse des dégradations en profondeur est un point qui n'a pas été abordé dans cette partie de l'étude. En effet, les échantillons dégradés au four tubulaire ont simplement été grattés pour obtenir de la poudre analysable à l'ATG. Ainsi, une perspective de travail est la définition d'un protocole de carottage permettant l'obtention d'échantillons ATG à différentes profondeurs permettant alors l'obtention de points de comparaison supplémentaires.

## **3.2 Etude sain / brûlé suite aux essais de Dole**

En avril 2012 a eu lieu une série d'essais en situation réelle visant à évaluer l'impact de l'utilisation de la ventilation opérationnelle sur l'intervention des services de secours. Lors de ces essais, des éléments d'usage courant ont été dégradés par les fumées chaudes émises par le foyer. Le positionnement de ces matériaux cibles avait été défini par des simulations numériques conduites au préalable sous FDS.

### **3.2.1 Protocole des essais sur site**

Comme détaillé en introduction, lors des essais de Dole, divers matériaux ont été placés sur une grille afin de subir les effets thermiques des fumées chaudes. Lors de chaque feu – il y en a eu quatre – un arbre composé de cinq à six éléments a été mis en place. Chaque cible a alors été couplée à un thermocouple gainé de type K 1,5 mm. Cela a permis d'étudier la dégradation thermique en fonction de la température de quatre matériaux différents. Les thermocouples ont été positionnés de la façon suivante par rapport aux cibles.



**Figure 61 : Positionnement des thermocouples par rapport aux cibles**

Autour de la cible 5, cinq thermocouples ont été positionnés afin de quantifier la différence de température pouvant être observée autour d'un même élément. De plus, la cible 1 (associée au thermocouple C1) était positionnée en bas et la cible 6 (associée au thermocouple C10) en haut.

Les matériaux choisis ont été les suivants :

- l'ABS : prises de courant fournies par l'entreprise Legrand©. L'ABS est un matériau très présent dans les habitations. En effet, la majorité des prises électriques et autres interrupteurs sont fabriqués en ABS.
- Le PVC : carrés de 10 cm par 10 cm extrait d'un lambris. Ce matériau est le principal constituant des canalisations et se retrouve parfois en tant que revêtement mural.
- Le PET : principal composant des bouteilles d'eau est très souvent retrouvé lors d'investigations post-incendie.

La liste précédente montre que seuls trois matériaux ont été étudiés alors que quatre feux ont eu lieu. Ceci est dû au fait que le premier feu n'a pas permis d'atteindre des températures suffisantes pour dégrader les matériaux de manière significative. Ainsi, les échantillons de PVC ont subi les effets de deux feux.

Cette étude expérimentale, menée en parallèle des essais en laboratoire présentés précédemment, a donc pour objectif principal d'appliquer la méthode d'investigation en cours de développement au LCPP à des échantillons dégradés en conditions réelles d'incendie. Les essais ATG menés sur ces différentes cibles ainsi que les analyses de répétabilité ont tous été réalisés sous air sur des échantillons présentés sous forme de poudre, de masse 10 mg et à 10°C/min.

### 3.2.1 Photographies des cibles

Hauteur (m)	PVC	Prise de courant	PET
0,5  Cible 1			Tombée pendant l'essai
0,8  Cible 2			
1,2  Cible 3			
1,6  Cible 4			
1,9  Cible 5			
2,2  Cible 6	 Tombé pendant l'essai		

Figure 62 : Photographies des cibles prises après chaque essai

Lors des essais, des photographies des cibles ont été prises après chaque feu. Les images obtenues sont présentées sur la Figure 62. Pour le PVC et l'ABS, un début de fusion ainsi qu'un jaunissement à partir de la cible 3 est observé. Pour ce qui est des bouteilles en PET, un début de ramollissement est visible dès la cible 2. Dès lors, il est possible de conclure que l'étude des dégradations visuelles fournit tout de même des informations importantes sur les niveaux de températures atteints lors du sinistre investigué. En effet, en connaissant la température de fusion du polymère analysé (déterminée par un essai DSC ou par une étude

bibliographique), une plage de températures cohérente avec les dégradations obtenues lors de l'incendie peut être déterminée ; la température minimale étant la température de fusion et la maximale, la température de début de la première réaction.

Suite à cette première étude visuelle des éléments dégradés, les résultats obtenus suite aux analyses sain / brûlé sont présentés dans la suite de ce chapitre.

### 3.2.2 Résultats ATG : Prises de courant

Avant de commencer à traiter tout résultat issu d'une étude sain / brûlé, une analyse de répétabilité des essais ATG est nécessaire. Cette analyse menée sur des échantillons d'ABS sains a donné les résultats suivant.

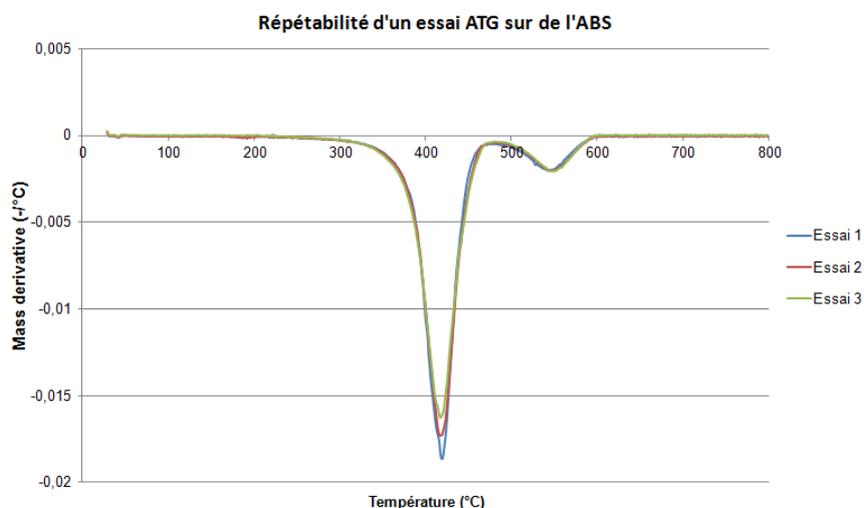


Figure 63 : Etude de répétabilité des essais ATG sur les échantillons composés d'ABS. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

La Figure 63 montre une excellente répétabilité des essais quant à la position des pics de vitesse de perte de masse. Toutefois, une différence notable entre l'intensité du premier pic pour les trois essais réalisés peut être remarquée, avec des valeurs comprises entre -0,016 et -0,0185  $-1^{\circ}\text{C}$ , soit un écart de 16%. Ainsi, lors du post-traitement toute valeur comprise entre ces bornes sera considérée comme étant due à la sensibilité de l'ATG alors que tout autre écart à la courbe "sain" sera considéré comme significatif.

Un point pouvant être soulevé à propos du thermogramme présenté précédemment est que l'intensité du premier pic de vitesse de perte de masse pour les échantillons sains sont différentes de celles obtenues lors des essais sain / brûlé réalisés en laboratoire. Ceci s'explique simplement par le fait que les échantillons n'ont pas été obtenus à partir du même objet. En effet, en laboratoire, un détecteur de fumées avait été analysé alors que dans ce cas il s'agit de prises de courant. Ainsi, bien que le principal constituant de ces objets soit de l'ABS, les additifs et certainement la charge en ABS diffèrent, expliquant ces quelques différences.

Les résultats obtenus lors des essais ATG menés sur les cibles "prise de courant" sont présentés sur la Figure 64.

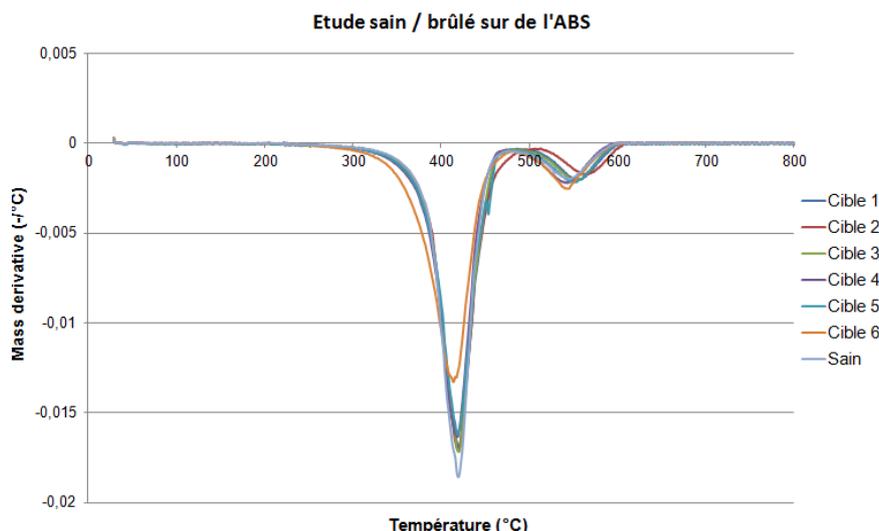


Figure 64 : Résultats de l'étude sain / brûlé menée sur les prises de courant en ABS. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.

La Figure 64 permet de conclure que les échantillons 1 à 5 n'ont pas été dégradés lors de l'incendie. Ceci s'explique par le fait que les températures atteintes dans l'environnement de ces cibles lors des essais n'ont pas été suffisantes pour permettre au mécanisme de dégradation thermique de débiter. Cependant, les photographies prises après essai montrent que les matériaux ont tout de même été impactés par les fumées chaudes étant données les dégradations visibles.

La courbe correspondant à l'échantillon 6 (thermocouple C10) présente un léger décalage de la courbe de vitesse de perte de masse vers les plus faibles températures ainsi qu'une diminution de l'intensité du premier pic. Il peut donc en être déduit qu'une température de 250°C a été atteinte lors des essais dans l'environnement de cette cible, la première réaction de dégradation débutant environ à cette température (un changement de pente des courbes par rapport à l'axe des abscisses est ant observé pour cette température).

Afin de confirmer ou infirmer les conclusions obtenues pour ce matériau, les températures relevées au cours de l'essai sont présentées sur la Figure 65.

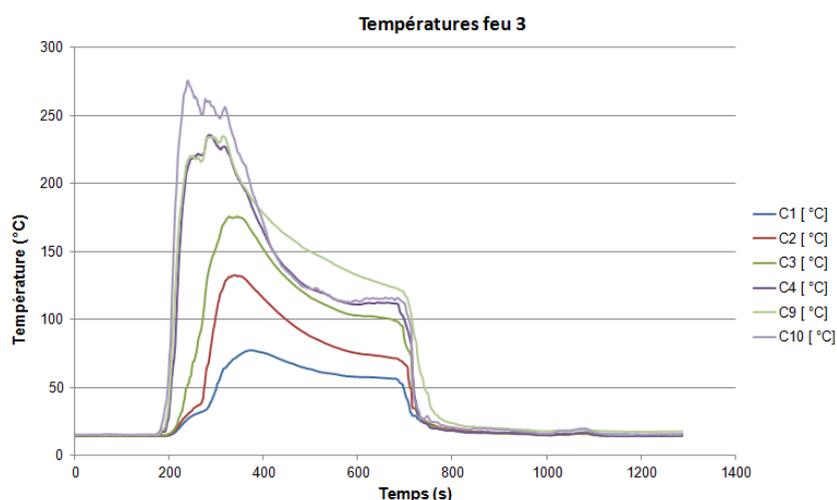


Figure 65 : Températures relevées au niveau des cibles –prises de courant– lors des essais de Dole

La Figure 65 montre que la température de 250°C a été atteinte lors des essais durant 2 minutes environ au niveau de la cible 6 (thermocouple C10) uniquement. Cette sollicitation thermique (temps et température) permet alors d'expliquer la diminution de l'intensité du pic

correspondant à la première réaction de la cible 6. De plus, la conclusion selon laquelle les échantillons 1 à 5 n'ont pas suffisamment été sollicités thermiquement pour permettre à leur décomposition thermique de débuter est validée par le relevé de températures.

### 3.2.3 Résultats ATG : PVC

De même que lors de l'analyse de l'ABS, une analyse de répétabilité a été menée avant tout essai sain / brûlé. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 66.

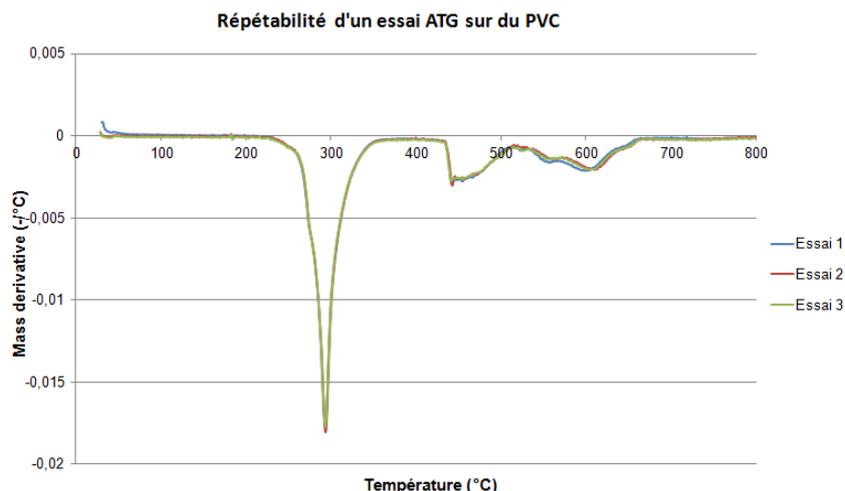


Figure 66 : Analyse de répétabilité des essais ATG sur des échantillons composés de PVC. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.

L'analyse du PVC à l'ATG est particulièrement répétable, que l'on considère la position des pics de perte de masse ou leur intensité. Ainsi, lors du post-traitement des essais sain / brûlé, toute différence visible entre un échantillon sain et un échantillon brûlé sera considérée comme significative pour l'investigation. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus lors de l'analyse de répétabilité précédente, les matériaux utilisés ayant la même origine.

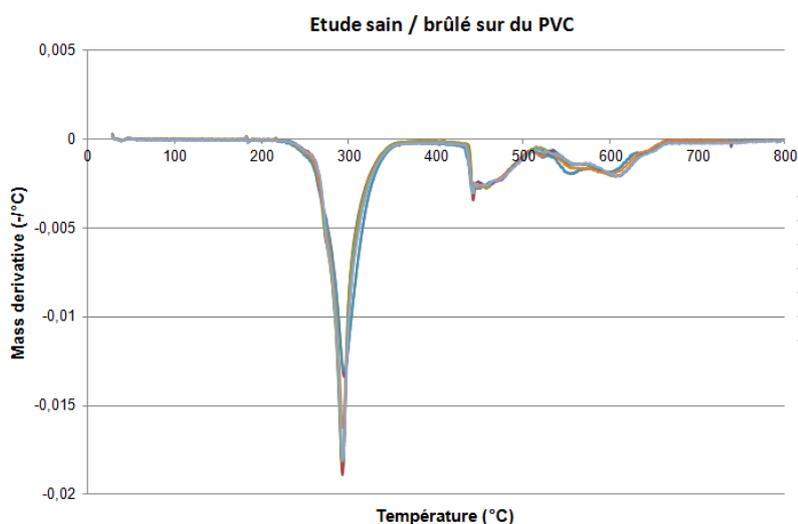


Figure 67 : Résultats de l'étude sain / brûlé menée sur le PVC suite aux essais de Dôle. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.

La Figure 67 fournit des informations sur la température atteinte au niveau des cibles 4 et 5 principalement. En effet, une diminution de l'intensité du premier pic de vitesse de perte de

masse est visible lors des essais réalisés sur ces deux cibles. De plus, les réactions de dégradation thermique débutent pour une température de 235°C. Il est donc possible d'affirmer que cette température a été atteinte dans l'environnement de ces deux cibles.

La Figure 68 représente les températures relevées par les thermocouples placés au niveau des cibles. En considérant les thermocouples C4 (cible 4) et C6, C7, C8 (cible 5), on remarque que la température de 235°C a bien été atteinte autour de la cible 5 mais pas dans l'environnement de la cible 4, où la température maximale relevée est de 210°C. Ces deux températures ont été atteintes pendant environ 3 minutes. On remarque donc une légère différence (11%) entre la température théorique de début de dégradation (déterminée à l'ATG) et la température effective. Cette différence permet de mettre en lumière l'influence du temps d'exposition sur le processus de dégradation thermique d'un matériau; ce qui distingue l'essai ATG de l'essai réel étant la présence d'un plateau quasi isotherme de trois minutes alors que l'essai ATG est réalisé selon une rampe de montée en température continue.

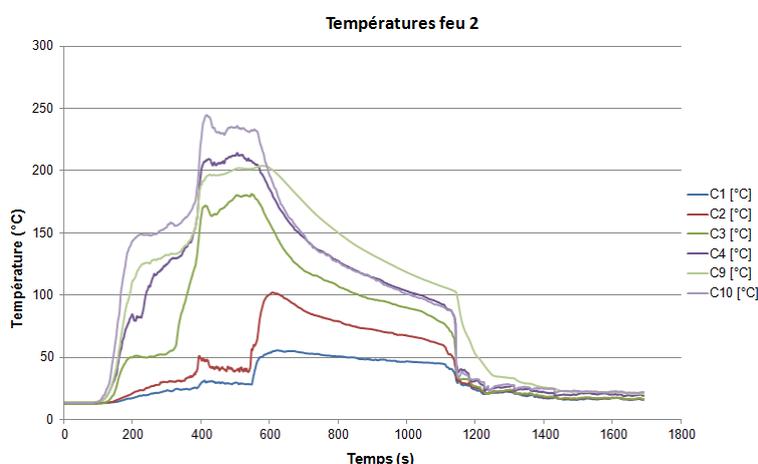


Figure 68 : Température relevées au niveau des cibles -PVC- lors des essais de Dole

### 3.2.4 Résultats ATG : Bouteilles d'eau

Le dernier matériau étudié lors de ces essais est le poly-téréphtalate d'éthylène (PET). L'analyse de répétabilité menée sur ce matériau a donné les résultats suivants.

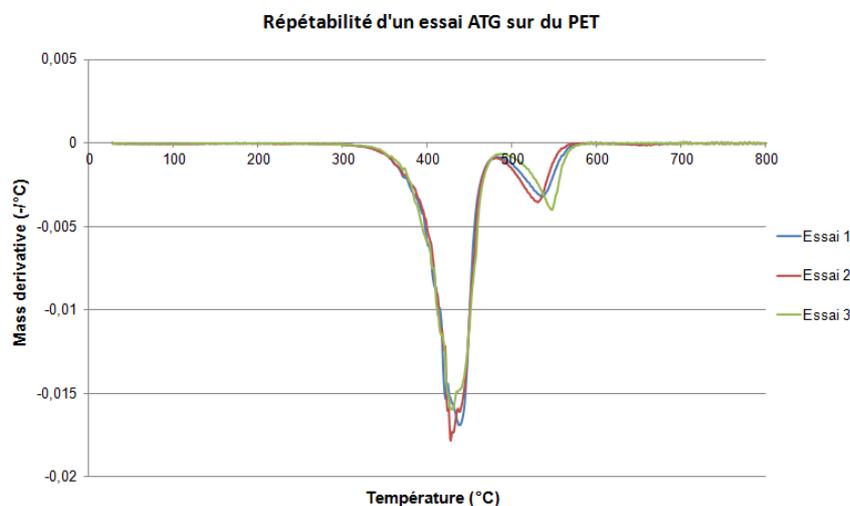


Figure 69 : Analyse de répétabilité des essais ATG sur des échantillons composés de PET. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.

La Figure 69 permet de voir que les essais ATG réalisés sur du PET ne sont pas raisonnablement répétables. En effet, une incertitude est observée à la fois sur l'intensité des pics ainsi que sur leur position. Le post-traitement des essais sain / brûlé mené sur ce matériau devra donc être en cohérence avec ce constat.

Les résultats obtenus suite à l'étude sain / brûlé menée sur les différents échantillons obtenus suite au dernier feu sont présentés sur la Figure 70.

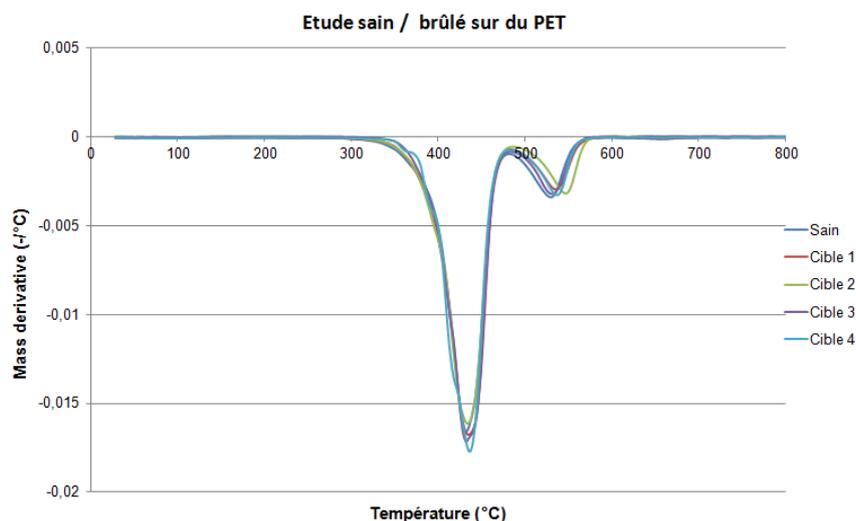


Figure 70 : Résultats de l'étude sain / brûlé menée sur les bouteilles d'eau (PET)

Cette figure montre une très faible dispersion dans les thermogrammes obtenus. Dès lors, il est possible de conclure que la température de début de réaction, qui est de 350°C, n'a pas été atteinte durant l'essai. Afin d'évaluer la pertinence de cette conclusion, les températures relevées au niveau des cibles lors de l'essai numéro 4 sont présentées sur la Figure 71.

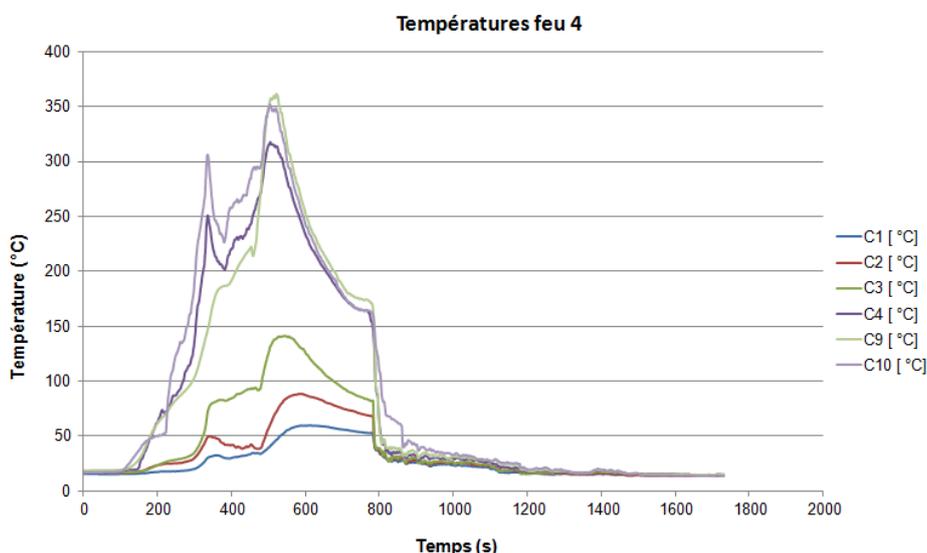


Figure 71 : Températures au niveau des cibles -bouteilles d'eau- lors des essais de Dole

La température maximale déterminée suite aux analyses sain / brûlé est donc cohérente avec les relevés effectués par les thermocouples. De plus, les températures atteintes ont été bien plus importantes que lors des feux précédents. Toutefois, les bouteilles d'eau en PET sont particulièrement peu épaisses et le résidu obtenu après dégradation est nul. Ainsi, dès lors que la température de réaction est atteinte sur une plage de temps suffisamment longue, tout le matériau réagit. De plus, on remarque une importante différence de températures

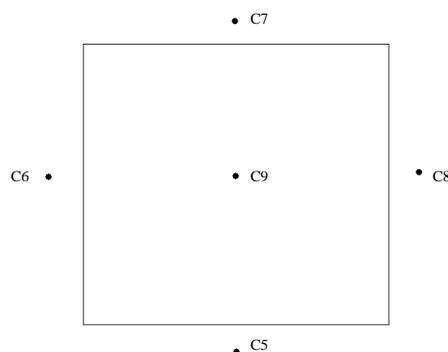
entre la cible 3 (thermocouple C3) et la cible 4 (thermocouple C4). Ainsi, seuls deux états de dégradations distincts ont été obtenus : soit les cibles sont totalement dégradées et ne sont donc plus exploitables (cas des cibles 5 et 6) soit le processus de dégradation n'a pas débuté, les températures atteintes à leur niveau étant trop faibles.

Cette dualité de comportement pour ce matériau en fait un point de comparaison particulièrement intéressant. En effet, si un élément en PET partiellement dégradé est retrouvé sur une scène d'incendie, de nombreuses informations sur la sollicitation thermique pourront être obtenues via des études visuelle et sain / brûlé.

### **3.2.5 Uniformité de la température autour d'une cible**

L'objectif de la méthodologie détaillée dans ce chapitre est de permettre la détermination de la sollicitation thermique subie par divers éléments d'une scène d'incendie afin de comparer cette dernière avec les évolutions de la température en fonction du temps calculées par l'outil numérique de reconstitution d'incendie FDS. Or, par définition, la mise en place d'un modèle via un code à champs entraîne une représentation discrétisée de l'espace. Par ailleurs, l'effet d'une sollicitation thermique sur des éléments fusibles conduit à la déformation de cet objet. Déterminer avec précision la position de l'échantillon ATG brûlé peut donc se révéler délicat. Dès lors, afin d'évaluer la pertinence de la méthodologie développée, il est indispensable de définir si un gradient de température peut être observé autour d'un objet.

Une sous-partie de cette étude visait à déterminer si les températures relevées en un point de la cible (ici en partie haute) pouvaient être extrapolées à l'ensemble de la surface de la cible. Pour ce faire, cinq thermocouples ont été positionnés autour et au centre de la cible 5 comme schématisé sur la Figure 72.



**Figure 72 : Schématisation de l'implantation des thermocouples autour d'une cible**

Les températures relevées autour de la cible 5 lors des essais 1 et 4 sont présentées sur la Figure 73.

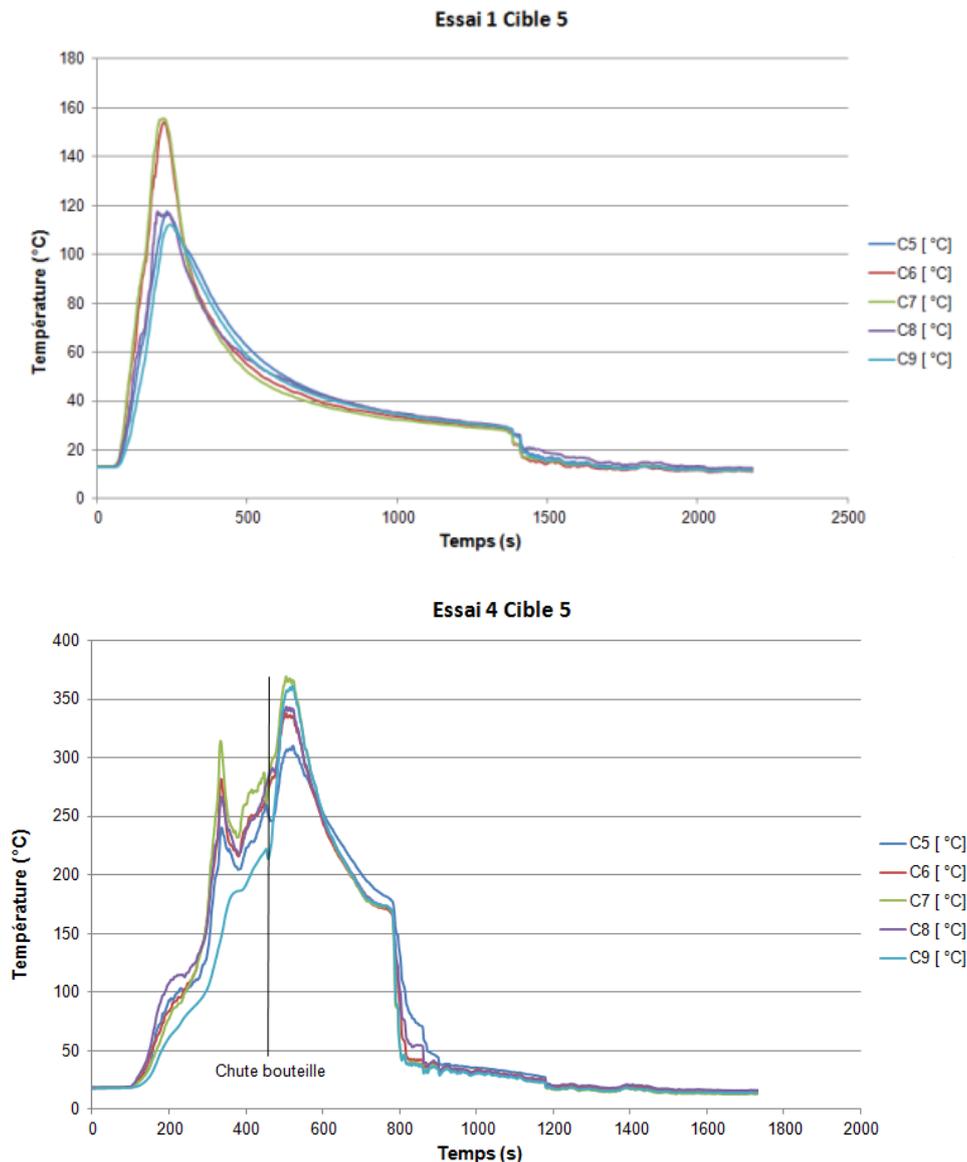


Figure 73 : Températures relevées au cours de deux essais autour de la cible 5

Les graphiques composant la Figure 73 illustrent l'inhomogénéité des températures relevées autour d'une cible d'environ 10 cm par 10 cm. En effet, des différences maximales d'environ 60°C sont observées entre le thermocouple situé en haut (C7) et celui situé en bas (C5) de la cible. Cette non-uniformité des températures relevées au niveau d'une même cible illustre les questions de l'échantillonnage pour les matériaux brûlés. Pour cela deux méthodes sont proposées.

Tout d'abord, il s'agit de considérer la partie la plus dégradée de l'objet à analyser. Ceci peut être fait à l'œil nu sur certains matériaux comme le PVC ou l'ABS qui changent fortement d'aspect une fois dégradés mais est beaucoup moins aisé sur des matériaux tels que le bois ou le plâtre par exemple.

En ce qui concerne la seconde méthode, il faut se souvenir de l'application finale de tels essais. Il s'agit de réaliser par la suite une modélisation numérique du sinistre puis de comparer les résultats (température / temps d'exposition) obtenus avec ceux déterminés expérimentalement. L'idée ici est donc de définir avec précision la position du prélèvement pour pouvoir comparer des résultats obtenus au même point.

### 3.2.6 Bilan

Suite aux essais réels réalisés à Dole en avril 2012, des échantillons de matière plus ou moins dégradés ont été récupérés puis analysés à l'analyseur thermogravimétrique afin de déterminer l'influence de la température de chauffage lors des feux sur leurs réponses. Cependant, étant donné que les températures atteintes ont été globalement trop faibles par rapport aux températures de dégradation thermique des matériaux, les résultats obtenus n'ont pas permis d'apporter d'amélioration particulière à la méthode d'investigation en cours de développement. Les résultats obtenus suite aux analyses thermogravimétriques étaient toutefois cohérents avec les niveaux de température relevés.

## 3.3 Etude sain / brûlé : Application au plâtre

Le plâtre est un matériau très présent sur les scènes d'incendies sur lesquelles intervient la permanence générale. Dès lors, l'application de la méthodologie sain / brûlé à un tel matériau est particulièrement intéressante. Pour ce faire, des prélèvements ont été effectués lors d'une campagne d'essais grandeur réelle menée par le LCPP. Les différents résultats sont présentés dans la suite de ce paragraphe.

### 3.3.1 Essais ATG

Suite à l'étude bibliographique préliminaire sur le mécanisme de décomposition thermique du plâtre présentée au Chapitre 1, des essais ATG ont été réalisés sur des échantillons sains afin de vérifier la bonne répétabilité des essais ATG sur ce matériau. Les paramètres d'essais choisis ont été : essais réalisés sous air, à une vitesse de chauffe de 10°C/min et sur une plage de température comprise entre 25 et 1000°C. Enfin, la masse des échantillons était de 10 mg  $\pm$ 1.

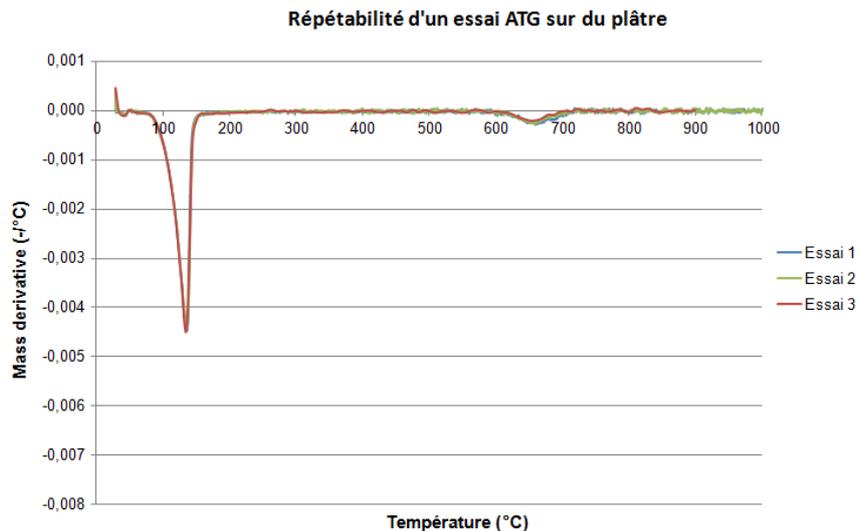


Figure 74 : Répétabilité des essais ATG sur des échantillons en plâtre. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.

Les résultats obtenus permettent de constater la très bonne répétabilité des essais sur un tel matériau. De plus, les courbes de vitesse de perte de masse présentées sur la Figure 74 montrent deux pics de perte de masse principaux. Le premier se situe entre 80 et 150°C et correspond à la déshydratation du matériau sans pour autant que l'on puisse distinguer les deux étapes de cette réaction (cf. le mécanisme réactionnel du plâtre présent au Chapitre 1).

La seconde réaction de dégradation entraînant une perte de masse se produit à des températures comprises entre 600 et 700°C et correspond à la dégradation du  $\text{CaSO}_4$ . Finalement, les résultats de cette étude préliminaire sont compatibles avec ce que l'on peut trouver dans la littérature, bien que d'après (SCHROEDER, 1999), la seconde réaction se produise jusqu'à une température de 200°C. Or la Figure 74 propose une température de fin de réaction proche de 150°C.

### **3.3.2 Résultats de l'étude sain / brûlé**

Une fois l'étude préliminaire terminée, d'autres essais ATG ont été réalisés sur les échantillons ayant été soumis à une sollicitation thermique lors des essais grandeur réelle réalisés à Herblay en juin 2012. Dans le cadre de cette étude, les résultats obtenus pour des échantillons dits sains (n'ayant pas été soumis à une sollicitation thermique) sont comparés à ceux obtenus pour des échantillons dits brûlés. Les différences relevées sur les thermogrammes permettent alors la détermination d'une plage de température ayant été potentiellement atteinte lors des essais.

Dans le cadre de cette étude sur le plâtre, des échantillons ont été prélevés sur deux scènes de feux différentes.

#### **3.3.2.1 Feu dans le bureau**

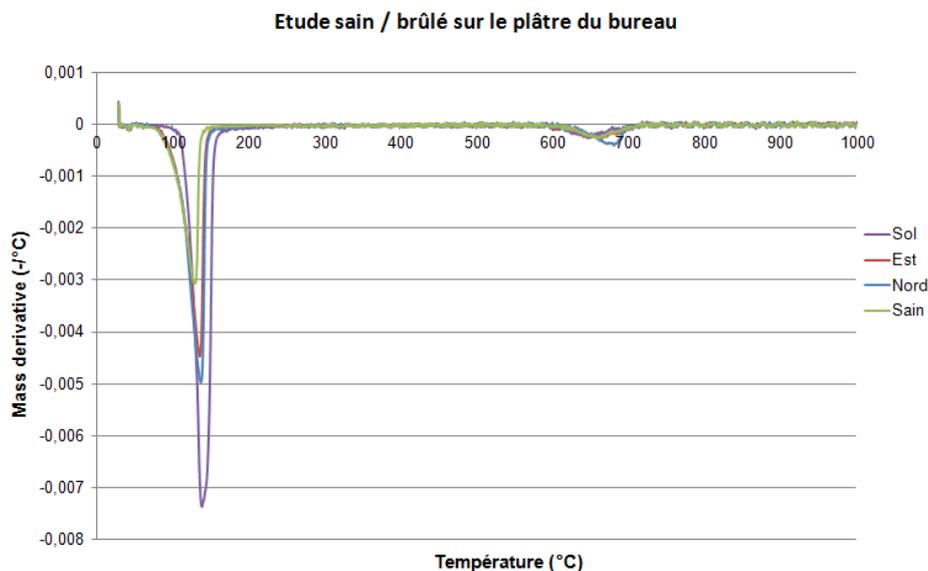
Le scénario pour ce feu était un départ de feu accidentel dû à une lampe allumée posée sur un canapé. En guise d'illustration, la Figure 75 propose deux photographies de la première scène d'incendie, avant et après la mise de feu.



**Figure 75 : Photographies avant et après l'incendie dans le bureau (FEU 3)**

Des échantillons de plâtre ont été prélevés sur les quatre murs ainsi qu'au sol. Ces échantillons ont été nommés "Nord", "Sud", "Est", "Ouest" et "Sol" en fonction du point de prélèvement et en considérant que le mur avec la fenêtre correspond au Nord et celui avec le calendrier à l'Est sur la partie gauche de la Figure 75. L'échantillon prélevé au sol provient en réalité du plafond qui s'est effondré sous l'effet de la chaleur.

Les résultats de l'étude sain/brûlé appliquée aux plâtres prélevés sur cette scène d'incendie sont les suivants.



**Figure 76 : Etude sain / brûlé sur les échantillons de plâtre prélevés dans le bureau. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.**

Au vu de la Figure 76, les effets thermiques obtenus dans l'environnement des échantillons Nord et Est sont semblables. En effet, l'intensité du premier pic de vitesse de perte de masse est similaire pour ces deux échantillons. Concernant l'échantillon sain, l'intensité est plus faible pour ce premier pic. A l'inverse, un pic de plus grande intensité est observé pour l'échantillon Sol. Ceci peut s'expliquer par le fait que le prélèvement correspondant a été réalisé au sol et a donc baigné dans les eaux d'extinction des pompiers qui sont intervenus sur l'incendie. Concernant les différences d'intensités entre l'échantillon sain et les échantillons Est et Nord, il est possible que cela provienne également des eaux d'extinction. Lors de l'intervention des sapeurs pompiers, de l'eau est projetée sur les murs. Or le plâtre étant un matériau poreux, l'eau est facilement absorbée et stockée. Cela se retrouve ensuite lors des essais ATG.

Il est également possible de remarquer que la première réaction de déshydratation ne commence pas à la même température pour l'échantillon Sol que pour les deux autres. Il est ainsi possible de supposer que le plâtre étudié s'est totalement déshydraté avant d'être réhumidifié par les pompiers. Toutefois, la température dans son environnement ayant dépassé les 200°C, ce dernier s'est transformé en  $\beta$ -anhydrite qui ne peut s'hydrater à nouveau. Ainsi, l'eau perdue par l'échantillon Sol ne provient pas du plâtre en lui-même mais uniquement de l'accumulation d'eau du fait d'un séjour prolongé dans un environnement très humide. Il serait donc nécessaire à terme de limiter le temps de contact des échantillons avec de l'air humide en les conditionnant suite au prélèvement. De plus, lors du prélèvement, nous avons pu constater un changement de coloration de ce plâtre ce qui confirme la thèse d'une sollicitation thermique relativement importante.

Les conclusions pour cette pièce sont donc que les échantillons Est et Nord n'ont pas été soumis à des températures supérieures à 200°C car la première réaction de déshydratation est toujours présente sur le thermogramme alors que, pour l'échantillon Sol, une température comprise entre 200 et 600°C a été atteinte dans son environnement.

### 3.3.2.2 Feu dans le salon

De même que pour le feu dans le bureau, des échantillons de plâtre issus de cette seconde scène d'incendie ont été prélevés et analysés. Dans ce cas, le scénario de feu était un incendie volontaire avec mise à feu sur le canapé. La Figure 77 présente les photographies du salon prises avant et après incendie.

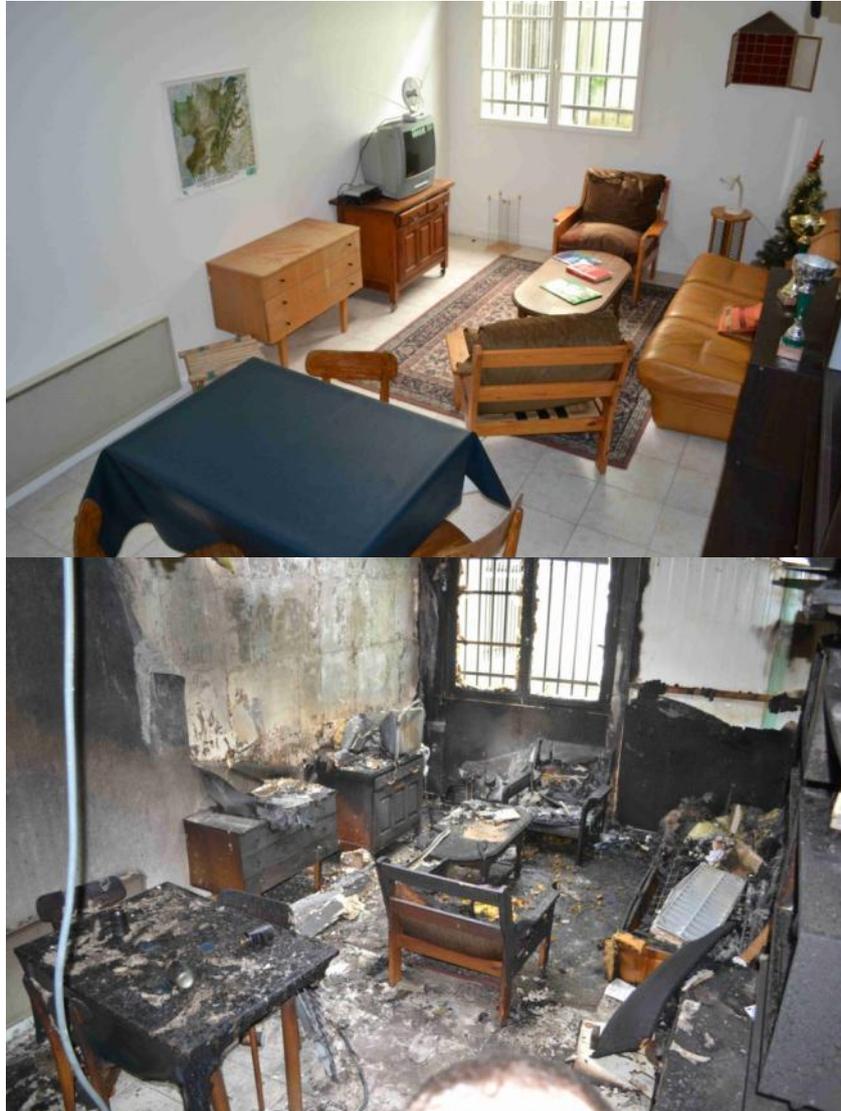
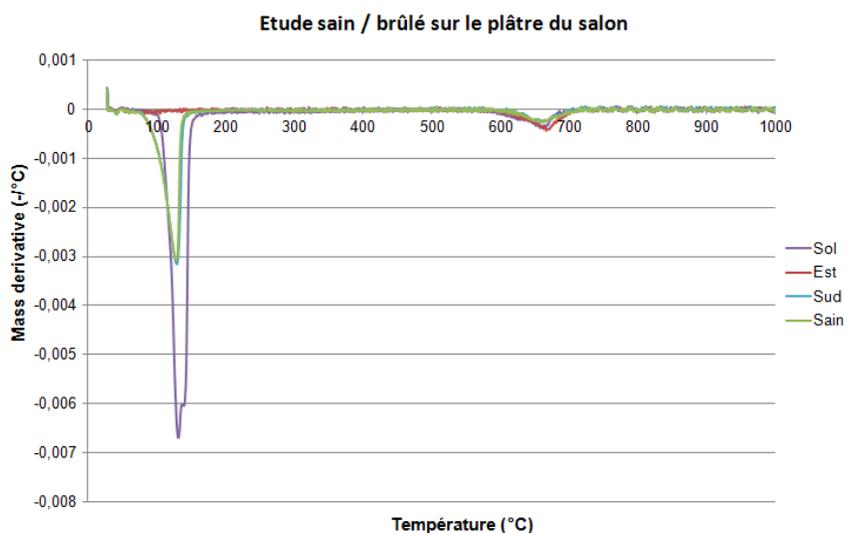


Figure 77 : Photographies avant et après l'incendie dans le salon (FEU 4)

De plus, comme pour les échantillons prélevés dans le bureau, ces derniers ont été nommés "Sud", "Est", "Ouest" et "Sol" en considérant que le mur avec la fenêtre correspondait au nord et celui de gauche sur la Figure 77 à l'ouest.

Les résultats des essais ATG menés sur les échantillons de plâtre prélevés sur la scène d'incendie « Salon » sont présentés sur la Figure 78.



**Figure 78 : Etude sain / brûlé sur les échantillons de plâtre prélevés dans le salon. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.**

Concernant les essais ATG menés sur du plâtre prélevé sur la scène d'incendie SALON, trois comportements sont relevés. Tout d'abord, l'échantillon Est ne présente plus de pic de vitesse de perte de masse autour de 100°C. Cependant, le pic de perte de masse correspondant à la dernière réaction de dégradation thermique du plâtre et au dégagement de l'eau résiduelle, qui se produisent autour de 650°C est toujours présent. Ainsi, la température atteinte dans son environnement n'a pas atteint cette valeur. De plus, les prélèvements ont été réalisés plusieurs jours après les mises à feu. Les échantillons sont donc restés plusieurs jours dans un environnement humide. Or, la Figure 78 permet de remarquer que l'échantillon Est ne s'est pas réhydraté durant ce laps de temps. Les développements menés sur le mécanisme de dégradation thermique du plâtre au Chapitre 1 permettent alors de conclure que le matériau analysé n'est pas du  $\alpha$ -anhydrite mais bien du  $\beta$ -anhydrite.

Pour ce qui est des deux autres échantillons, des différences d'intensité sont visibles. L'échantillon Sud a été prélevé très loin du foyer, et n'a probablement pas été dégradé lors de l'incendie. Il peut donc être considéré comme un échantillon de référence.

Enfin, considérant l'échantillon Sol, les mêmes remarques que dans le cas du bureau peuvent être faites.

Les conclusions pour cette pièce sont donc que l'échantillon Est a été soumis à des températures comprises entre 200 et 600°C. De plus, l'échantillon Sud n'a pas été dégradé donc pas soumis à des températures supérieures à 100°C. Enfin, pour l'échantillon Sol, une température comprise entre 200 et 600°C a été atteinte dans son environnement.

### **3.3.3 Vérification des résultats**

Lors des essais, l'instrumentation a été réalisée de la manière suivante :

Chaque arbre était composé de quatre thermocouples situés à 1m, 1.5m, 2m et 2.5m (respectivement TC1, TC2, TC3 et TC4). De plus, les prélèvements de plâtre, pour les échantillons provenant des murs, ont été réalisés à une hauteur d'environ 1m60. Pour ce qui est de l'échantillon prélevé au Sol, il a été considéré qu'il provenait du plafond.

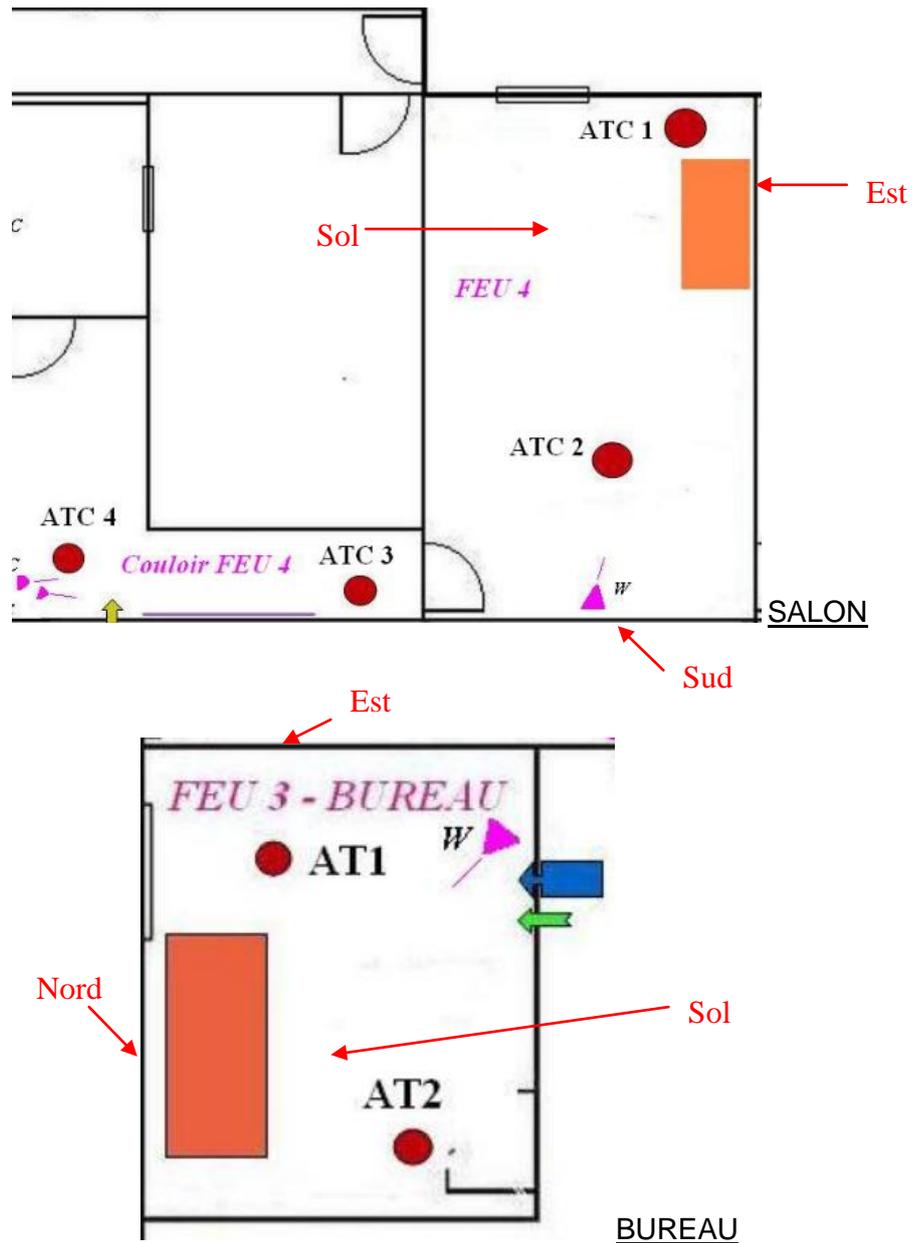


Figure 79 : Schématisation de l'emplacement des capteurs lors des mises à feu dans le salon et le bureau lors des essais menés à Herblay

Sur la Figure 79, les triangles roses représentent la position des caméras et les points rouges celle des arbres à thermocouples.

### 3.3.3.1 Feu dans le bureau

Les températures relevées lors de l'essai dans le bureau sont les suivantes :

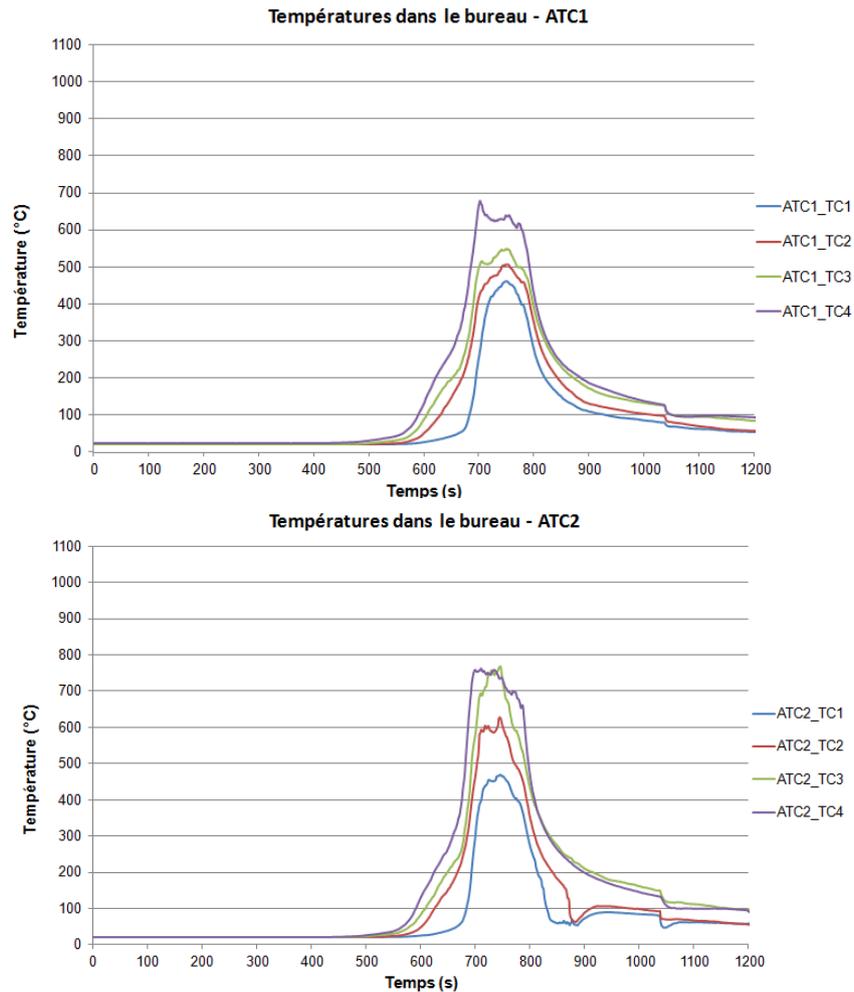


Figure 80 : Températures relevées sur les arbres à thermocouples 1 et 2 lors du FEU 3 des essais de Herblay

La Figure 80 montre que des températures bien plus importantes que celles déterminées lors des analyses ATG ont été atteintes au cours des essais, notamment pour les échantillons Est et Nord.

Ces différences ont plusieurs explications. Tout d'abord, il est important de relier les températures atteintes à un temps d'exposition. Ainsi, il peut être remarqué que la sollicitation thermique dépasse les 200°C pendant environ 2 minutes. Or, comme vu lors des essais en laboratoire sur le PMMA, cette durée de sollicitation thermique peut n'induire qu'un faible avancement dans la dégradation thermique du fait de la cinétique chimique mise en jeu. De plus, un paramètre important à prendre en compte est l'inertie thermique du matériau. En effet, ce n'est pas parce que l'air environnant l'élément étudié est à 600°C que la température à l'intérieur de cet élément atteint cette valeur (surtout dans le cas d'un isolant comme le plâtre). De plus, du fait de cette inertie thermique de l'élément de construction, un mouvement de convection se produit à sa surface, ce qui tend à refroidir l'air effectivement en contact avec le mur. Ainsi, bien que la température de dégradation thermique ait été atteinte dans l'environnement des murs considérés lors de l'incendie, cela ne transparaît pas sur les thermogrammes car plusieurs phénomènes physiques entraînent une diminution de la température au niveau du point de prélèvement des échantillons de plâtre.

Cependant, pour l'échantillon Sol, les températures atteintes au niveau du plafond lors de l'incendie (et avant la chute de l'échantillon étudié) ont permis à la première déshydratation de se produire.

Ces essais confirment donc l'importance de la connaissance de la donnée temporelle lorsque l'on cherche à connaître la sollicitation thermique subie par un matériau lors d'un incendie.

### 3.3.3.2 Feu dans le salon

Les températures atteintes dans le salon lors du feu 4 sont présentées sur la Figure 81.

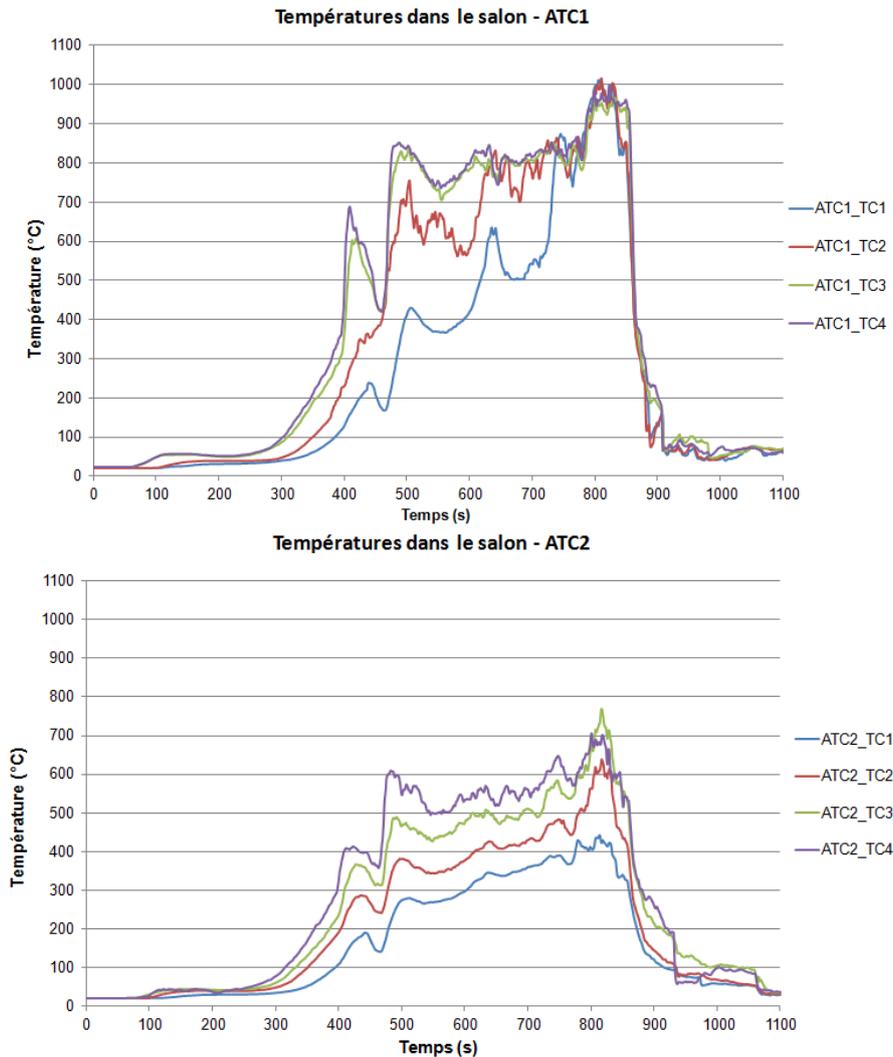


Figure 81 : Valeurs relevées sur les arbres à thermocouples 1 et 2 lors du FEU 4

En regardant le schéma d'implantation des thermocouples, il peut être remarqué que l'arbre de thermocouples le plus proche des échantillons Sol et Est est l'arbre numéro 1. De plus, bien que les températures soient quasi-équivalentes à celles atteintes dans le bureau, les temps d'exposition sont bien plus longs. Ainsi, les réactions qui avaient seulement débuté dans le cas du bureau sont désormais complètes.

Ensuite, concernant Sud, aucune donnée n'est disponible à proximité du point de prélèvement. Cependant, la Figure 82, représentant les températures derrière la porte, permet d'obtenir une tendance pour les valeurs atteintes au niveau du mur Sud.

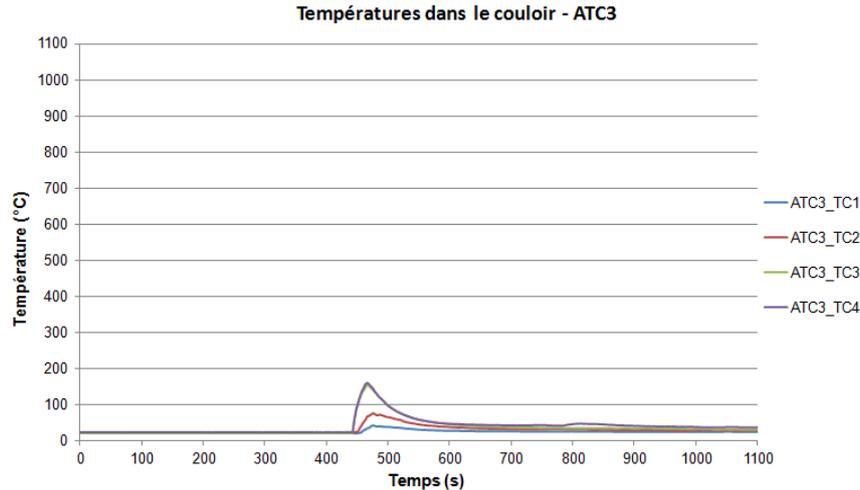


Figure 82 : Valeurs relevées sur l'arbre à thermocouples 3 lors du FEU 4

Les températures atteintes au niveau de la porte lors de l'incendie correspondent aux valeurs définies par le biais des essais ATG. L'échantillon Sud avait en effet été considéré comme un échantillon de référence du fait de son éloignement vis à vis du foyer de l'incendie. Or la Figure 82 montre que la température à 1m50 atteint environ 80°C ce qui ne permet pas à la déshydratation de débuter.

### 3.3.4 Bilan

Cette étude sur le plâtre met en avant les difficultés qui peuvent être rencontrées lors du post traitement des études sain / brûlé. En effet, tout d'abord, l'influence du temps d'exposition sur la dégradation thermique du matériau a été mise en lumière. Ensuite, un autre point, qui n'a pas encore été évoqué dans ce rapport est l'inertie thermique du mur. En effet, bien que la température extérieure soit d'environ 500°C, le matériau ne va pas réagir immédiatement à la sollicitation thermique. De plus, le phénomène de convection se produisant à la surface des parois entraîne une diminution de la température de surface de ces parois murales. Dès lors, durant l'incendie, les températures relevées au niveau des arbres à thermocouples n'ont pas nécessairement été atteintes au niveau des échantillons prélevés.

Cependant, un élément qu'il serait intéressant d'étudier pour ce matériau est la profondeur de carbonisation. Cette profondeur est représentative du temps d'exposition du plâtre à la sollicitation thermique. Un autre avantage du prélèvement d'échantillon dans la profondeur du mur est qu'il n'y aura plus d'influence des eaux d'extinction sur les résultats ATG. Dès lors, l'état de déshydratation "réel" du plâtre pourra être défini.

## 3.4 Application à un cas réel

Ce chapitre a pour objectif de présenter la méthode expérimentale développée afin d'obtenir des informations sur la sollicitation thermique subie par un élément lors de l'incendie investigué. Après avoir détaillé les différentes études ayant permis la mise au point de cette méthode, les résultats obtenus dans le cadre d'une application à un cas réel d'enquête sont présentés.

Suite à une investigation sur site, il a été demandé de réaliser une étude sain / brûlé sur des boîtiers électriques afin de confirmer l'hypothèse de départ de feu émise par l'enquêteur. Ce dernier supposait une initiation du feu au niveau de la prise électrique correspondant au

boîtier numéro 1 et cherchait à étayer son propos par une analyse scientifique de ces éléments.

Afin de pouvoir effectuer une analyse comparative des dégradations subies par les différents boîtiers d'encastrement concernés, cinq de ces boîtiers ont été prélevés et analysés au LCPP. Ces derniers sont présentés ci-dessous.

	<p>Boite d'encastrement, fiches et fils d'une prise de courant située au niveau d'une plinthe dans la chambre, local siège de l'incendie.  <b>Échantillon analysé à l'ATG</b></p>
	<p>Boite d'encastrement d'un interrupteur situé à hauteur de mains dans la chambre, local siège de l'incendie.  <b>Échantillon analysé à l'ATG</b></p>
	<p>Boite d'encastrement d'une prise de courant située au niveau d'une plinthe dans la chambre, local siège de l'incendie.</p>
	<p>Boite d'encastrement d'une prise de courant située au niveau d'une plinthe dans la chambre, local siège de l'incendie.</p>
	<p>Boite d'encastrement et plaque d'une prise de courant située au niveau d'une plinthe dans une pièce non affectée par l'incendie (référence)  <b>Échantillon analysé à l'ATG et en spectrométrie IRTF</b></p>

Les éléments fournis par le demandeur sont constitués de matière plastique de couleur orange provenant de boîtiers d'encastrement électriques. Une partie a subi des dégradations thermiques localisées. Afin de déterminer quel est le matériau constitutif de ces boîtiers, une analyse de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée. Le résultat obtenu est qu'il s'agit de polyéthylène (PE) sans additifs en quantité suffisante pour être détectés.

Le mécanisme réactionnel du PE se compose de deux principales réactions : la première débute pour une température proche de 300°C et la seconde à environ 400°C. Une étude bibliographique de la décomposition thermique de ce matériau a permis l'obtention d'un mécanisme réactionnel simplifié lorsqu'un élément en polyéthylène est sollicité thermiquement. La Figure 83 permet alors de constater qu'après un réarrangement moléculaire les deux réactions de dégradation sont concurrentes.

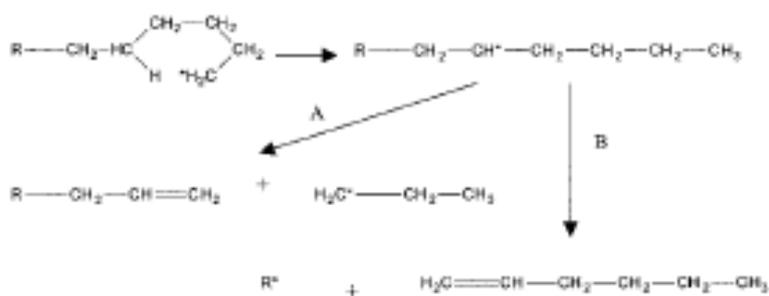


Figure 83 : Schéma réactionnel du polyéthylène (PATTERSON, et al., 2001)

### 3.4.1 Répétabilité des essais ATG sur l'échantillon sain

Avant d'effectuer les comparaisons entre les thermogrammes obtenus pour les échantillons sain et brûlés, une analyse de répétabilité des essais ATG sur un tel matériau a été conduite. Les résultats obtenus pour le matériau sain sont présentés sur la Figure 84.

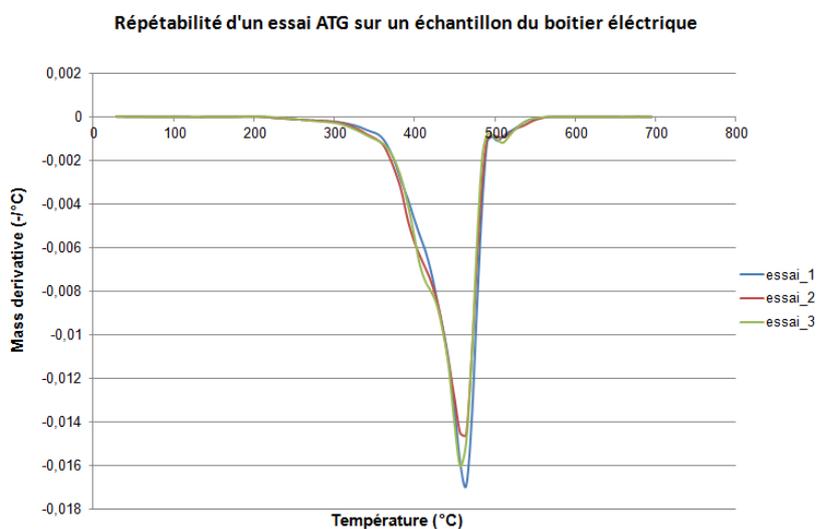
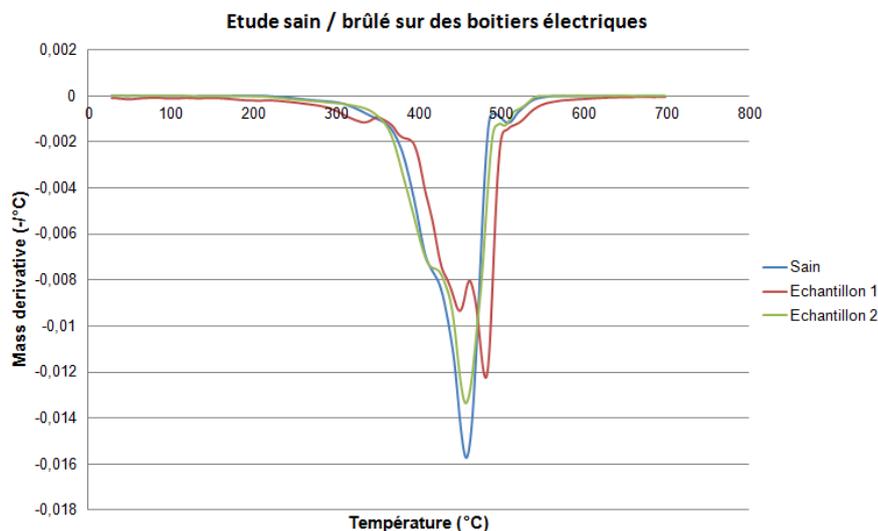


Figure 84 : Analyse de répétabilité des essais ATG sur des échantillons en polyéthylène. Essais menés sur des échantillons en poudre de 10 mg, sous air et à 10°C/min.

La Figure 84 montre une excellente répétabilité quant à la position des minimums de vitesse de perte de masse mais une légère dispersion sur leur intensité.

### 3.4.2 Résultats de l'étude sain / brûlé

Suite à l'analyse de répétabilité, une étude sain / brûlé a été conduite sur les échantillons 1, 2 et 5 (échantillon sain). Les résultats obtenus suite aux analyses thermogravimétriques sont présentés sur la Figure 85.



Les analyses conduites sur l'échantillon sain ont montré que le résidu après dégradation thermique est nul. Ainsi, quel que soit l'état de dégradation initial, la perte de masse totale sera identique. Les intensités absolues des différents pics ne sont donc pas considérées mais leurs intensités relatives.

En comparant les courbes obtenues pour les échantillons sain et numéro 1, une augmentation de l'intensité du premier pic et une diminution du second sont observées. Au vu des résultats obtenus lors des essais au four tubulaire sur le PVC, l'ABS et le PMMA, nous pouvons en conclure que les températures de réaction des deux mécanismes ont été atteintes. De plus, la seconde réaction a une vitesse plus importante que la première. Enfin, le décalage vers les plus hautes températures de la courbe reste inexpliqué.

Concernant l'échantillon brûlé 2, il est possible de remarquer une diminution de l'intensité du second pic de vitesse de perte de masse. Cette variation est légère mais suffisante pour que l'on puisse conclure que la réaction correspondante a débuté lors de l'incendie.

L'étude visuelle des thermogrammes obtenus confirme donc une sollicitation thermique plus importante en température et/ou en temps d'exposition pour l'échantillon 1. En effet, les photographies de ces deux échantillons montrent que l'échantillon 1 est beaucoup plus dégradé que l'échantillon 2.

### 3.4.3 Bilan sur cette étude sain / brûlé

La méthode sain / brûlé a été appliquée à un cas réel d'incendie. Une analyse de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier a permis de déterminer le matériau constitutif de ces objets. Ensuite, les essais ATG, couplés à une rapide étude bibliographique, ont été réalisés et ont permis de déterminer que les réactions de dégradation principales sont successives. Ainsi, l'étude des variations d'intensités relatives

des deux pics correspondants nous a permis de définir qu'une température d'au moins 400°C a été atteinte dans l'environnement des deux échantillons brûlés analysés. Cependant, les dégradations subies par l'échantillon 1 sont bien plus importantes que celles subies par l'échantillon 2. Ainsi, une température et/ou un temps d'exposition supérieurs ont été rencontrés lors du sinistre investigué à proximité du premier boîtier.

Dans ce cas, la méthode sain / brûlé a donc permis de déterminer une plage de températures atteinte dans l'environnement de deux éléments de la scène d'incendie et a également fourni des informations quant à la durée de la sollicitation thermique à leur niveau. Enfin, concernant l'hypothèse de départ de l'expert de justice, nous avons pu confirmer qu'un départ de feu au niveau de la prise incriminée est cohérent avec les dégradations relevées et les résultats ATG.

### **3.5 Conclusions**

Dans ce chapitre les diverses études sain / brûlé réalisées dans le cadre du développement d'une nouvelle méthode d'investigation post-incendie ont été présentées. Trois principaux moyens ont été utilisés pour obtenir les échantillons brûlés : la dégradation en laboratoire, soit au four tubulaire, soit au cône calorimètre, la dégradation lors d'essais réels et le prélèvement sur une scène d'incendie. Les dégradations en laboratoire ont permis de définir quelle influence peut avoir l'état de dégradation d'un matériau sur les résultats ATG et ainsi définir quels paramètres sont à prendre en compte lors du post-traitement. La seconde méthode de dégradation permet d'obtenir des états de dégradation similaires à ceux obtenus lors d'investigations. De plus, le couplage des objets dégradés avec des thermocouples lors de leur dégradation thermique permet d'estimer la sollicitation thermique subie par ces derniers et ainsi confronter les résultats obtenus avec les valeurs de température atteintes dans l'environnement de l'objet étudié.

Les principaux résultats obtenus au cours de ces différentes études permettent d'affirmer que l'analyseur thermogravimétrique fournit des informations intéressantes pour l'investigation incendie, notamment sur les niveaux de températures atteints dans l'environnement des éléments analysés. Cependant, certains matériaux, du fait de leur mécanisme réactionnel, ne permettent l'obtention d'informations que sur une plage de températures limitée. Par exemple, dans le cas du plâtre, lorsque les deux premières réactions se sont déroulées dans leur intégralité, cela signifie qu'une température d'au moins 130°C a été atteinte durant l'incendie. Cependant, la sollicitation thermique ne peut être obtenue avec plus de précision car la réaction suivante se situe autour de 600°C. Ainsi, il n'est théoriquement pas possible d'effectuer une discrimination entre un échantillon chauffé à 300°C et un autre chauffé à 500°C.

La principale limitation observée au cours du développement de cette méthode concerne la détermination du temps d'exposition. En effet, cette donnée, particulièrement importante dans le cadre de la méthodologie « points de comparaison », ne peut être quantifiée dans le cadre d'une étude sain / brûlé. Toutefois, lorsque des niveaux de température équivalents sont atteints dans l'environnement de plusieurs éléments de la scène d'incendie, une information qualitative sur le temps d'exposition peut être obtenue, i.e. quel échantillon a été chauffé le plus longtemps.

Ce manque de données concernant la notion de temps d'exposition nécessite alors le développement d'une seconde méthode permettant l'obtention d'une sollicitation thermique comportant à la fois la température et le temps d'exposition à cette température. Pour ce faire un modèle numérique basé sur la modélisation de la cinétique chimique de la pyrolyse

a été mis au point. Les développements réalisés ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans la suite de ce document.



# CHAPITRE 4.

## METHODE COUPLEE

---

Le chapitre précédent a détaillé comment l'analyseur thermogravimétrique pouvait permettre d'estimer des niveaux de températures atteints dans l'environnement de l'élément considéré. Toutefois, la notion de temps d'exposition, particulièrement importante dans le cadre de la méthodologie « points de comparaison » est absente lors de l'application d'une telle méthode. Pour pallier ce manque, une nouvelle approche a été envisagée.

Comme cela a été détaillé précédemment dans ce document la dégradation thermique de chaque matériau suit un schéma réactionnel propre lorsqu'il est soumis à une sollicitation thermique. Ces mécanismes réactionnels peuvent être mono ou multi-étapes (cas le plus courant). L'initiation de chacune de ces étapes du mécanisme de dégradation thermique demande l'apport d'une quantité d'énergie suffisante pour permettre la rupture des liaisons covalentes ou de type Van der Waals entre les différentes chaînes moléculaires constitutives. Au cours du 19<sup>ème</sup> siècle, Van't Hoff puis Arrhénius ont relié ces seuils énergétiques à la vitesse de la réaction considérée. Comme cela a été détaillé au Chapitre 2, l'intégration de cette vitesse de réaction permet la détermination de l'avancement de la réaction en cours. Considérer l'approche isoconversionnelle de l'expression du taux d'avancement en fonction de la sollicitation thermique permet alors de s'affranchir d'une étude fine du mécanisme réactionnel de dégradation thermique du matériau. Dès lors, dans tout ce chapitre (excepté précision préalable), la décomposition thermique d'un matériau sera considérée dans sa globalité et non pas réaction par réaction.

L'objectif de cette partie du manuscrit est alors de présenter l'outil numérique et la méthode développés afin de permettre à l'investigateur de discriminer les scénarios mis au point lors de l'enquête. Les éléments à disposition sont des échantillons sains et brûlés d'un matériau ainsi que les simulations numériques réalisées. L'idée développée est alors de comparer l'état de dégradation atteint pour chaque point de comparaison étudié à l'analyseur thermogravimétrique avec un état de dégradation théorique, qui aurait été atteint pour ce même point de comparaison pour la sollicitation thermique calculée à la surface de ce dernier lors des simulations numériques. Les développements réalisés sont donc divisés en deux sous-modèles, dont les résultats sont ensuite comparés pour permettre la détermination du scénario le plus plausible.

Après avoir présenté le raisonnement ayant conduit à l'utilisation des concepts de cinétique chimique afin d'obtenir la donnée temporelle souhaitée, la méthodologie sera présentée, en particulier son application grâce au développement d'un modèle cinétique de dégradation thermique sous Scilab. Les étapes de vérification et validation de ce modèle seront présentées avant de conclure sur la justification de l'approche choisie pour représenter la pyrolyse des échantillons analysés.

### **4.1 Préambule**

L'objectif de ces travaux de thèse est de fournir aux investigateurs post-incendie un outil supplémentaire via l'utilisation de la modélisation numérique. Lorsque plusieurs hypothèses ne peuvent être départagées sur la base des constatations après sinistre, d'analyses éventuellement effectuées en laboratoire et des témoignages, l'outil numérique offre la possibilité de simuler et reconstituer, *a posteriori*, la progression de l'incendie pour les

différents scénarios suspectés. Dès lors il faut pouvoir déterminer le scénario reproduisant au mieux le déroulement du sinistre investigué. Il est donc nécessaire de pouvoir disposer de points de comparaison entre les données calculées et la scène d'incendie. Cette notion de points de comparaison est détaillée au Chapitre 1. Lors de ses travaux de thèse, Mathieu SUZANNE avait défini que la donnée de sortie de FDS la plus à même d'être exploitée est l'évolution de la température au niveau des différents éléments cibles analysés sur la scène d'incendie. Dès lors, l'objectif est de disposer d'une méthode permettant la détermination de l'historique de la sollicitation thermique subie par différents objets prélevés sur le lieu investigué.

Or il a été vu plus tôt dans ce mémoire que l'analyseur thermogravimétrique est un moyen expérimental particulièrement utilisé pour l'étude de la dégradation thermique des matériaux. Dès lors, les résultats limités obtenus via cet appareil tendent à montrer qu'une simple analyse expérimentale ne permet l'obtention des informations souhaitées. Une approche plus théorique de la dégradation thermique a alors été envisagée.

La propriété chimique permettant la quantification de l'état de dégradation d'un composé est l'avancement de la réaction  $\alpha$  qui se définit comme suit :

$$\alpha = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_\infty} \quad (55)$$

Pour rappel,  $m_0$  correspond à la masse initiale de l'échantillon,  $m(t)$  à sa masse à un instant  $t$  et  $m_\infty$  à la masse du résidu.

L'idée avancée est alors de chercher à déterminer l'avancement final atteint par le matériau dégradé lors du sinistre investigué afin de le relier à la sollicitation thermique subie par l'échantillon. Comme cela a été détaillé dans le Chapitre 2, Svante August Arrhénius a proposé une expression de la dérivée de l'avancement de réaction en fonction du temps et de la température. Pour la dégradation des matériaux solides, de très nombreuses formes ont été données à cette expression. L'approche isoconversionnelle de la cinétique chimique de pyrolyse s'exprime sous la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{E(\alpha)}{RT(t)}\right) \quad (56)$$

Le facteur  $A$  est appelé facteur pré-exponentiel et s'exprime en  $s^{-1}$  et  $E$  correspond à l'énergie d'activation (en J/kg).

Une telle approche se justifie par le fait que seule la réalisation d'un bilan thermique complet à la surface d'un matériau pourrait permettre la détermination directe d'un couple température / temps d'exposition via la résolution de l'équation de la chaleur couplée à la cinétique de dégradation. Toutefois, la prise en compte de tous les modes de transferts thermiques demande une connaissance exacte des propriétés thermo-physiques des différents matériaux. Or, s'il est envisageable de disposer des propriétés des produits vierges via une étude bibliographique, ce n'est pas nécessairement le cas pour les objets manufacturés d'usage courant, qui sont très souvent fabriqués avec diverses charges afin d'en améliorer leurs propriétés d'usage. Il faudrait alors déterminer ces propriétés thermo-physiques pour tous les matériaux analysés ce qui n'est pas réalisable.

## **4.2 Mise en place de la méthode**

### ***4.2.1 Présentation générale***

Lorsque l'enquête initiale ne permet pas d'obtenir des réponses à toutes les questions posées, l'investigateur peut émettre plusieurs hypothèses de scénarios expliquant l'état final de la scène d'incendie. Ces différentes hypothèses sont alors testées via la simulation de chaque scénario avec le logiciel FDS. L'objectif de la méthode développée est alors de permettre la détermination de l'hypothèse reproduisant le mieux le déroulement des événements. Pour ce faire les évolutions de la température en fonction du temps sont calculées à la surface des différents points de comparaisons prélevés par l'enquêteur.

Dans le chapitre précédent, il a été vu que pour obtenir des informations complémentaires sur les niveaux de température atteints en différents points de la scène d'incendie (points de comparaison), l'enquêteur peut prélever des matériaux dégradés avant de les étudier à l'analyseur thermogravimétrique. L'analyse en parallèle d'un échantillon sain de ces mêmes matériaux permet alors l'obtention de thermogrammes sain et brûlé pour les différents éléments considérés.

Les deux données obtenues, l'une numériquement, via la reconstitution numérique du sinistre par FDS, et l'autre expérimentalement, sont alors considérées comme données d'entrée de la méthode comparative mise au point. L'idée développée est de déterminer, pour chaque scénario modélisé numériquement, l'adéquation de l'évolution temporelle de la température calculée par FDS avec les dégradations subies par l'élément prélevé sur la scène de l'incendie. Si un couple temps/température, que nous appellerons sollicitation thermique, ne peut être déterminé uniquement grâce aux moyens expérimentaux comme cela a été vu au Chapitre 3, l'association de l'analyse du matériau dégradé à une méthode numérique peut, en principe, permettre de mieux déterminer cette exposition.

Le modèle développé, appelé modèle cinétique dans la suite de ce document, sera appliqué à chaque point de comparaison relevé sur la scène d'incendie. La multiplication des points de contrôle permettra alors de définir quel scénario est le plus pertinent au vu de l'état final de la scène d'incendie. La Figure 86 représente la méthodologie mise en place, c'est-à-dire l'association de l'analyse de la dégradation avec une modélisation numérique du scénario d'incendie. Chaque partie de la méthode est détaillée ci-dessous.

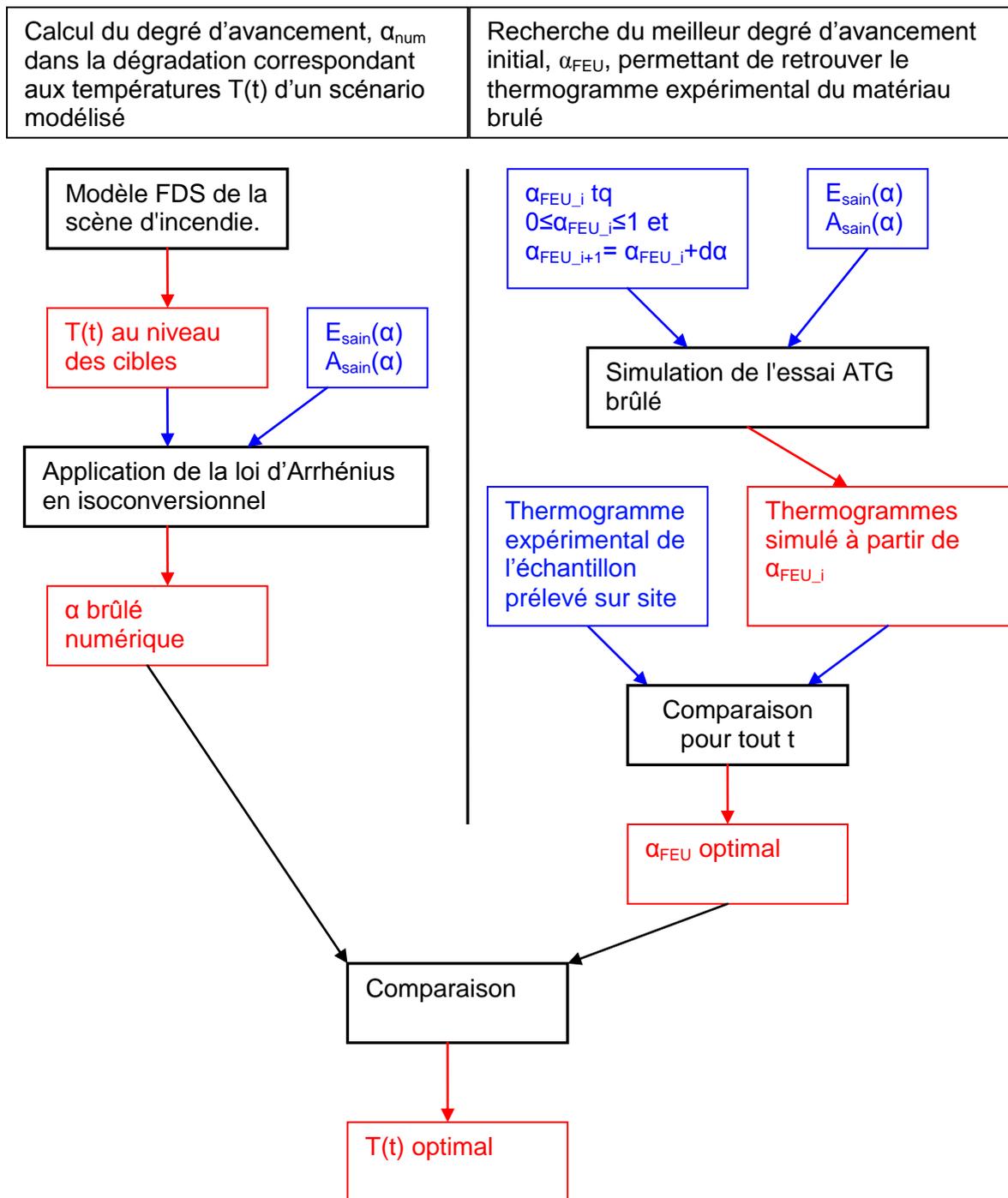


Figure 86 : Schématisation de la méthode mise en place

La partie gauche de la Figure 86 présente la partie numérique du modèle cinétique. Le détail de cette partie est fourni dans le paragraphe 4.2.2 de ce mémoire. La partie droite, quant à elle, est nommée partie expérimentale et vise à déterminer l'état d'avancement atteint lors du sinistre par le point de comparaison considéré, sur la base des essais sain / brûlé réalisés. Plus de détails sont fournis au paragraphe 4.2.3.

Enfin, pour effectuer les calculs des parties expérimentale et numérique, il est nécessaire de disposer des données cinétiques du matériau constituant le point de comparaison étudié ( $E_{sain}(\alpha)$  et  $A_{sain}(\alpha)$  sur la Figure 86). Le Chapitre 2 a défini comment déterminer les propriétés cinétiques des matériaux à partir d'analyses thermogravimétriques. Cinq essais sont réalisés sur le matériau sain pour des vitesses de chauffage comprises entre 2 et

30°C/min et le post-traitement via le logiciel d'analyse thermique AKTS permet l'obtention de l'évolution du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement de la réaction de dégradation thermique. Les données sont obtenues sous la forme d'un tableau de valeur.

#### **4.2.2 Détermination de la valeur numérique de l'avancement en fin de scenario**

Il s'agit ici de décrire les étapes de la partie numérique du modèle cinétique (partie gauche de la Figure 86). Une fois les simulations réalisées pour chaque scénario, l'évolution de la température en fonction du temps à la surface du solide analysé est extraite des modélisations pour les différents points de comparaison sélectionnés.

Les courbes d'évolution de la température en fonction du temps et les propriétés cinétiques ( $E_{\text{sain}}(\alpha)$  et  $A_{\text{sain}}(\alpha)$ ) composent les données d'entrée d'un modèle de dégradation thermique développé sous Scilab. Il a été décidé, comme cela a été vu au Chapitre 2, que la cinétique de dégradation serait représentée par une approche isoconversionnelle. L'équation de l'évolution du degré d'avancement est donc donnée par

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha) \exp\left(-\frac{E(\alpha)}{RT(t)}\right) \quad (57)$$

La résolution numérique de l'équation ci-dessus a été obtenue avec un schéma explicite du premier ordre :

$$\frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{\Delta t} = A(\alpha_i) \exp\left(-\frac{E(\alpha_i)}{RT(t_i)}\right) \quad (58)$$

La dégradation est appliquée uniquement à la surface du matériau. Le modèle ne propose pas la prise en compte de l'épaisseur du matériau analysé. La dégradation thermique du matériau est donc considérée comme étant un phénomène quasi-surfacique dans le cas présent. Cependant, une perspective de ce travail consiste en une prise en compte de l'épaisseur du matériau afin de prendre en compte les échanges thermique en son sein et donc améliorer la prise en compte des énergies échangées à la fois au sein de l'élément et avec le milieu ambiant.

La valeur finale de  $\alpha_i$  est alors considérée comme étant l'avancement théorique qu'aurait atteint le point de comparaison analysé après avoir subi une sollicitation thermique telle que calculée par FDS pour un scénario particulier. Cette valeur est nommée  $\alpha_{\text{num}}^j$ , l'exposant  $j$  correspondant au numéro du scénario considéré. Ce sous-modèle est ensuite appliqué à tous les points de comparaison relevés sur la scène d'incendie, et ce pour tous les scénarios modélisés.

#### **4.2.3 Détermination de l'état d'avancement $\alpha_{\text{FEU}}^k$ de l'échantillon brûlé**

Il s'agit ici de décrire les étapes de la partie droite de la Figure 86.

### 4.2.3.1 Théorie

La deuxième étape de la méthode a pour objectif la détermination de l'état d'avancement atteint par le point de comparaison considéré lors de sa dégradation thermique (considérée dans sa globalité) par l'incendie. Cette valeur est nommée  $\alpha_{FEU}^k$ , l'indice k représentant le point de comparaison considéré.

Le chapitre précédent a détaillé une méthodologie basée sur la comparaison de deux thermogrammes, l'un obtenu pour un échantillon sain et l'autre pour un échantillon brûlé du même matériau. Lorsque la sollicitation thermique au cours de l'incendie est suffisamment élevée dans l'environnement de l'élément considéré, le matériau se dégrade jusqu'à un état d'avancement particulier dépendant des niveaux de températures atteints, du temps d'exposition à ces températures et des données cinétiques de dégradation du matériau. Afin de quantifier cet état d'avancement atteint durant le sinistre,  $\alpha_{feu}$ , une modélisation de la dégradation thermique du matériau doit être réalisée.

Il est considéré que la proportion de matériau n'ayant pas réagi lors de l'incendie (i.e.  $1 - \alpha_{FEU}$ ) va se comporter identiquement au matériau sain sur cette plage d'avancements : la ou les réactions ne s'étant pas produites lors du sinistre se produiront lors de l'essai ATG aux mêmes températures.

Cette hypothèse peut être représentée mathématiquement comme suit :

$$\forall \alpha \in [\alpha_{FEU}; 1] \quad (59)$$
$$E_{BRULE}(\alpha) = E_{SAIN}(\alpha) = E(\alpha)$$
$$A_{BRULE}(\alpha) = A_{SAIN}(\alpha) = A(\alpha)$$

Toutefois, la définition même de l'état d'avancement va entraîner une modification des intensités relatives entre chaque réaction. Ce concept est schématisé sur la Figure 87.

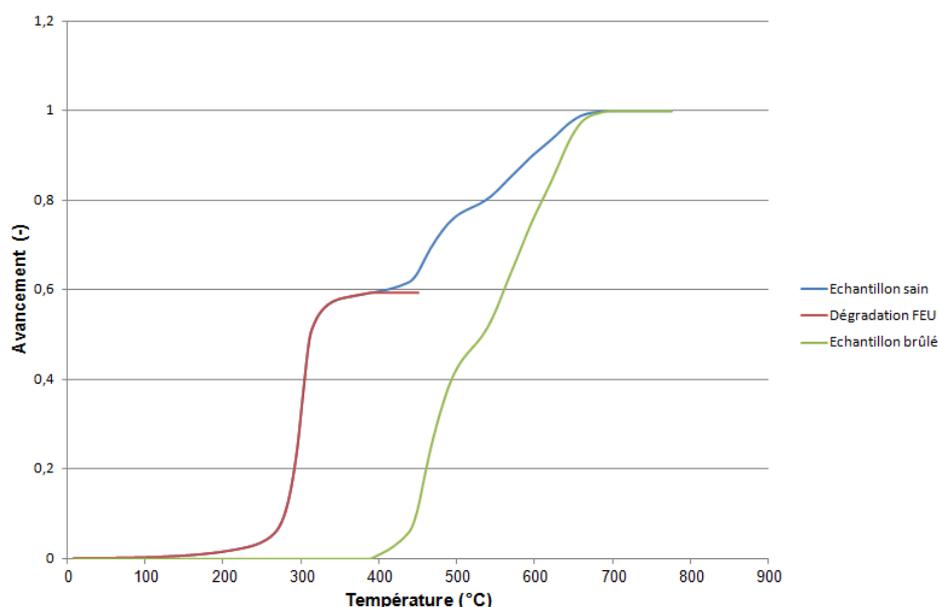


Figure 87 : Evolution de l'avancement en fonction de la température pour trois échantillons d'un même matériau. Données obtenues lors d'essais ATG réalisés sous air à 10°C/min, sur 10 mg de PVC.

La courbe rouge de la Figure 87 représente la dégradation engendrée par le feu, c'est-à-dire l'évolution de l'avancement d'un échantillon pour lequel la sollicitation thermique de l'incendie a permis à la première réaction de se produire dans son intégralité alors que les deux réactions suivantes n'ont pas été initiées. Par la suite, lors de la réalisation d'un essai ATG sur ce même échantillon (courbe verte), qui a donc été dégradé au préalable, cette première réaction n'est plus présente. Dès lors, la proportion de matière concernée par la seconde réaction passe d'environ 20% à 50%. Afin de contrôler au mieux l'étape de dégradation thermique de l'échantillon sain, permettant l'obtention de la courbe « Dégradation FEU », cette dernière a été réalisée via un essai ATG pour des températures comprises entre 25 et 400°C et à 10°C/min.

L'essai ATG mené sur le matériau brûlé met en évidence la différence entre l'essai ATG sur le matériau sain et la dégradation thermique sur site. La cinétique du matériau sain sera donc prise en compte à partir de l'état d'avancement  $\alpha_{FEU}$  lors de la simulation de l'analyse thermogravimétrique du matériau brûlé dans l'incendie. L'idée de cette étape est donc de modéliser l'essai ATG conduit sur l'échantillon brûlé en balayant tous les états de dégradation après incendie,  $\alpha_{FEU_i}$ , ayant potentiellement été atteints au cours du sinistre. Le thermogramme simulé qui correspondra au mieux au thermogramme expérimental permettra la détermination de l'état d'avancement  $\alpha_{FEU}$ .

#### 4.2.3.2 Simulation de l'essai ATG sur l'échantillon brûlé.

L'objectif de cette étape est de modéliser la dégradation thermique de l'échantillon brûlé lors de l'essai ATG.

Pour ce faire, la variable  $\alpha_{FEU_i}$  est introduite telle que pour tout  $i$

$$\begin{cases} 0 \leq \alpha_{FEU_i} \leq 1 \\ \alpha_{FEU_{i+1}} = \alpha_{FEU_i} + d\alpha \end{cases} \quad (60)$$

avec  $d\alpha$  fixé par l'utilisateur ( $d\alpha=0.05$  par exemple) et  $\alpha_{FEU_i}$  qui correspond à une hypothèse sur l'état d'avancement atteint par le matériau brûlé durant l'incendie investigué. Ce  $\alpha_{FEU_i}$  correspond donc au point de départ de la modélisation de la cinétique chimique de la dégradation thermique lors de l'essai l'ATG de l'échantillon brûlé.

Dès lors, il faut définir une nouvelle expression du degré d'avancement telle que les conditions suivantes soient respectées :

$$\begin{aligned} \alpha' &= 0 \text{ quand } \alpha = \alpha_{FEU_i} \\ \alpha' &= 1 \text{ quand } \alpha = 1 \end{aligned}$$

Ce couple de conditions fournit alors l'expression suivante de la variable  $\alpha'$  :

$$\alpha' = \frac{\alpha - \alpha_{FEU_i}}{1 - \alpha_{FEU_i}} \quad (61)$$

Dès lors, deux données d'entrée sont nécessaires : la cinétique de dégradation du matériau sain et l'évolution de la température en fonction du temps. La première donnée a été déterminée à l'étape précédente, lors de l'étude sur le matériau sain. La seconde donnée sera la sollicitation thermique reçue par l'échantillon brûlé lors de son essai ATG. L'évolution de la température en fonction du temps a alors la forme suivante :

$$T(t) = \beta t \quad (62)$$

avec  $\beta$  la vitesse de chauffage (en °C/s) sélectionnée à l'ATG. Bien entendu, lorsque l'essai n'est pas composé d'une seule rampe de chauffage dynamique, la forme de  $T(t)$  sera modifiée. Cependant, ce cas de figure n'a pas été utilisé dans ce travail.

La loi d'Arrhénius correspondant à la simulation de l'essai ATG sur l'échantillon brûlé est alors la suivante :

$$\frac{d\alpha'}{dt} = A(\alpha') \exp\left(-\frac{E(\alpha')}{R\beta t}\right) \quad (63)$$

Cette étape de la méthode (partie droite de la Figure 86) permet donc l'obtention de l'évolution de l'avancement de la réaction de dégradation thermique de l'échantillon brûlé pour tous les niveaux de dégradation initiaux possibles.

#### 4.2.3.3 Comparaison des thermogrammes

L'étape précédente a donc permis d'obtenir l'évolution de la perte de masse et de l'avancement (par dérivation de la perte de masse) en fonction du temps. L'objectif de cette étape suivante est maintenant de déterminer pour quelle valeur de  $\alpha_{FEU\_i}$  le thermogramme simulé est le plus proche du thermogramme obtenu expérimentalement sur le matériau brûlé. Le  $\alpha_{FEU\_i}$  correspondant est alors le  $\alpha_{FEU}$  recherché.

Pour effectuer ces comparaisons, deux séries de données de l'avancement sont disponibles en fonction de la température : l'évolution calculée pour chaque valeur de  $\alpha_{FEU\_i}$  et les valeurs expérimentales. Le critère de comparaison sera le coefficient de corrélation entre ces deux. Le coefficient de corrélation considéré est dit coefficient de Pearson (ADLER, 2011). L'expression de ce coefficient est la suivante :

$$R^2 = \frac{(\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y}))^2}{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2} \quad (64)$$

avec  $\bar{x}$  la valeur moyenne des données expérimentales et  $\bar{y}$  la valeur moyenne des données numériques pour une valeur de  $\alpha_{FEU\_i}$  donnée. Plus les courbes sont semblables, plus la valeur de  $R^2$  sera proche de 1. La Figure 88 fournit une illustration de cette assertion.

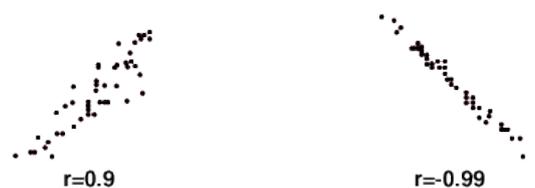


Figure 88 : Illustration des résultats fournis par le coefficient de Pearson (ENDER, 1998)

L'évolution de  $R^2$  en fonction de  $\alpha_{FEU\_i}$  est alors analysée et la valeur de  $\alpha_{FEU\_i}$  correspondant à la valeur maximale de  $R^2$  est assimilée à  $\alpha_{FEU}$ .

#### 4.2.4 Synthèse sur la méthode couplée développée

Une méthode permettant la détermination du scénario FDS optimal a été développée. Elle se décompose en trois principales parties, comme cela est schématisé sur la Figure 86. Tout d'abord, pour chaque scénario modélisé sous FDS, les évolutions de la température sont calculées au niveau de la surface des différents points de comparaison puis sont extraites

des modélisations. L'approche isoconversionnelle de la loi d'Arrhénius est appliquée à la surface du matériau avec pour paramètres d'entrée les températures extraites et les données cinétiques de l'élément considéré.

L'état d'avancement, dit numérique, atteint dans la réaction de décomposition thermique sous l'effet du feu est alors déterminé (voir la partie gauche de la Figure 86).

Dans un second temps, l'état d'avancement  $\alpha_{FEU}$  atteint par l'échantillon brûlé prélevé sur site est déterminé par le comportement de cet échantillon à l'ATG.

Enfin, ces deux états d'avancement sont comparés et un coefficient de corrélation entre ces deux valeurs est défini. Il servira de critère quantitatif pour le point de comparaison.

La multiplication des points de comparaison sur la scène d'incendie, qui sont alors associés à un poids relatif, permet la détermination du scénario le plus probable.

Comme pour toute modélisation numérique de phénomènes physiques, des hypothèses ont été réalisées. Ces hypothèses ont majoritairement vocation à rendre possible le traitement numérique des données souhaitées ou l'intégration des modèles physiques. Dans le cadre du développement de ce modèle cinétique, les principales approximations effectuées sont les suivantes :

- Pyrolyse surfacique : l'épaisseur du matériau n'est pas intégrée au modèle (*hypothèse sur le modèle*)
- Comportement du matériau brûlé à l'ATG : les propriétés cinétiques du matériau brûlé seront identiques à celles du matériau sain pour la proportion de matière n'ayant pas réagi (*hypothèse sur l'aspect physico-chimique*)
- Simplification de l'équation d'Arrhénius : la dérivée a été représentée sous la forme d'un schéma explicite du premier ordre (*hypothèse numérique*)
- Pas de rétroaction liée à la dégradation thermique

L'influence de ces hypothèses sur la précision des résultats obtenus est étudiée dans la suite de ce rapport, dans le cadre des processus de vérification et de validation du modèle cinétique développé.

### **4.3 Vérification et validation du modèle**

La méthode développée afin d'associer un état de dégradation d'un matériau brûlé à une sollicitation thermique a été détaillée dans les deux paragraphes précédents. Plusieurs phénomènes physiques et concepts mathématiques ont été codés sous Scilab. Leur modélisation impose des hypothèses pouvant altérer la fiabilité et la précision des résultats. Un processus de vérification et validation doit donc être conduit en vue d'une application concrète de ce type de méthode. Les définitions générales de la vérification et de la validation d'un modèle vont être développées avant de présenter les différents résultats obtenus pour les calculs réalisés dans le cadre de cette étape du développement du modèle cinétique.

La norme (9000, 2005) propose les définitions suivantes :

- Vérification : confirmation par l'examen et la fourniture de preuves objectives que les exigences spécifiées ont été remplies
- Validation : confirmation par l'examen et la fourniture de preuves objectives que les exigences pour un usage ou une application voulues, ont été remplies

La Figure 89 propose une représentation schématique de ces deux processus.

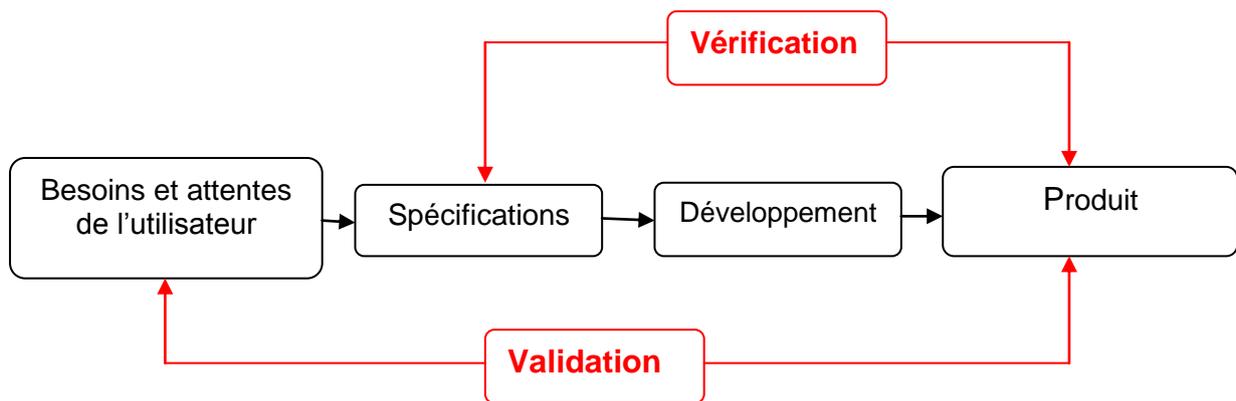


Figure 89 : Schématisation des principes de Vérification et Validation

## Etapes de la vérification

Le processus de vérification d'un modèle numérique se décompose en deux étapes (OBERKAMPF, 2004) :

- Vérification du code : trouver et corriger les erreurs dans le code source, trouver et corriger les erreurs dans les algorithmes numériques et optimiser le programme
- Vérification de la solution : assurer la précision des données d'entrée du problème, estimer l'incertitude de la solution et assurer la fiabilité des données de sortie du problème.

L'objectif principal de cette étape de vérification est de s'assurer, à chaque stade de sa mise au point, que le produit développé correspond aux exigences du cahier des charges et que les sous-modèles réalisés sont techniquement corrects. La méthodologie de vérification d'un modèle numérique se base donc principalement sur une lecture du code écrit puis sur la comparaison entre les résultats fournis par le modèle et ceux obtenus par une résolution exacte des concepts mathématiques modélisés. Le concept de vérification repose principalement sur l'analyse des concepts mathématiques et informatiques.

## Etapes de la validation

Contrairement à la vérification qui analyse principalement la partie théorique du modèle, la validation repose sur l'utilisation de données expérimentales. L'objectif de cette étape est de vérifier que les développements réalisés permettent une représentation correcte de la physique. Oberkampff donne la définition suivante de la validation d'un modèle : il s'agit du processus visant à déterminer à quel point le modèle est une représentation précise du monde réel dans le cadre des usages prévus (OBERKAMPF, 2004). La Figure 90 présente une schématisation du concept de validation.

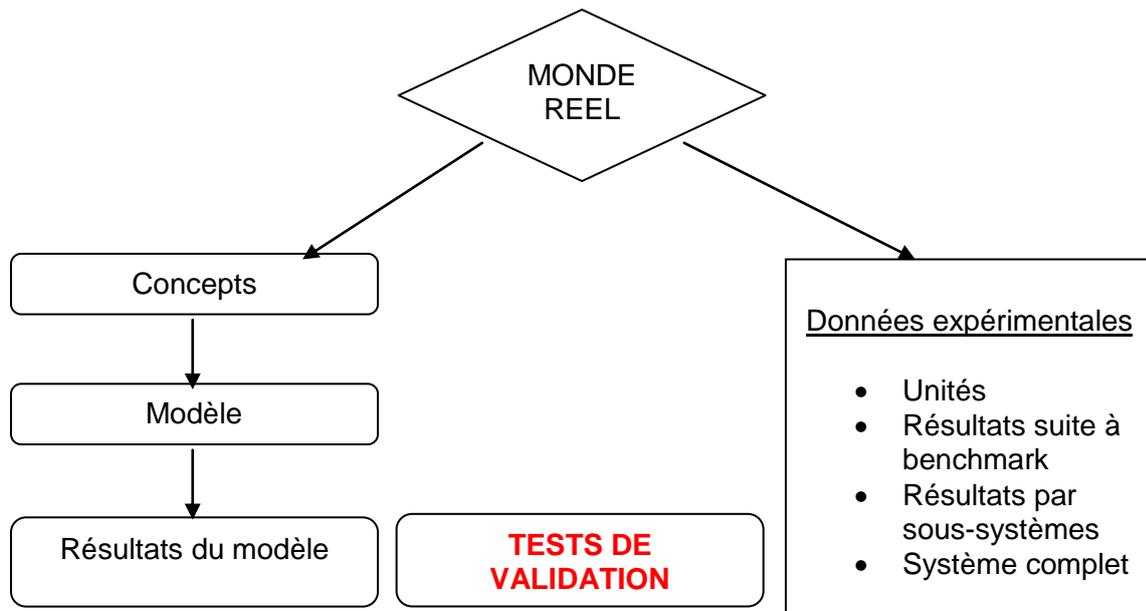


Figure 90 : Schématisation du principe de validation

### 4.3.1 Vérification du modèle

Les principales étapes de la vérification d'un modèle ont donc pour objectif de s'assurer que les résultats obtenus après application du modèle correspondent bien aux données d'entrée prises en compte lors du calcul, c'est-à-dire que ces dernières sont correctement intégrées au modèle. La première étape à réaliser est donc l'évaluation technique du code mis en place. Ce dernier a donc été soumis à un double 'debuggage' : par le compilateur intégré à Scilab et par une vérification humaine de type *peer review* de ce code. Les algorithmes permettant l'organisation de l'encodage et définissant les différentes données nécessaires au bon fonctionnement du modèle ont également été vérifiés et approuvés par plusieurs utilisateurs externes au développement du code.

La majeure partie du processus de vérification a alors été effectuée sur un contrôle de la solution fournie par le modèle mis au point. Les principaux points à vérifier sont donc la bonne implémentation des données d'entrée et la correcte transcription numérique des équations représentatives des phénomènes physiques considérés. Dans la suite de ce paragraphe, la prise en compte des propriétés cinétiques et leur traitement par le modèle seront détaillés avant d'évaluer la cohérence entre les deux séries de données. Enfin, le calcul du coefficient de corrélation  $R^2$  sera vérifié par la comparaison des résultats fournis par le modèle avec les valeurs obtenues par une résolution exacte de l'équation correspondante.

#### 4.3.1.1 Les propriétés cinétiques

Le cœur du modèle développé est la représentation numérique de la loi d'Arrhénius considérée dans sa forme isoconversionnelle. Dans ce cas, les paramètres cinétiques (A et E) des matériaux sont fonction de l'avancement. Quelques exemples d'évolution de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement sont fournis sur la Figure 91.

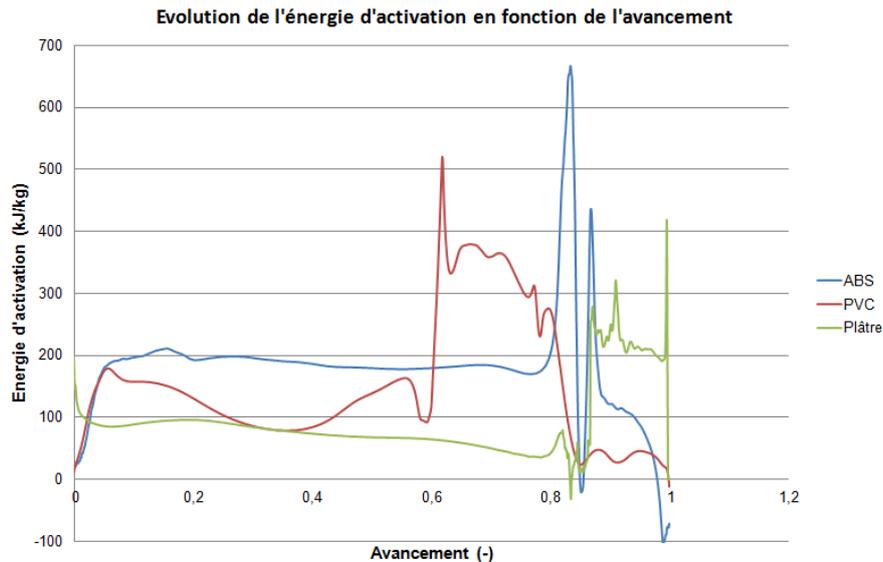


Figure 91 : Energie d'activation  $E$  en fonction de l'avancement  $\alpha$  pour trois matériaux. Résultats obtenus par post-traitement d'essais ATG via le logiciel AKTS

Le graphique précédent permet de constater les grandes différences d'évolution des énergies d'activation en fonction du matériau analysé. Dès lors, la détermination d'une formulation analytique de cette propriété, permettant de prédire les évolutions constatées, est particulièrement complexe, d'autant plus qu'il faudrait effectuer ce travail pour chaque matériau. La remarque précédente est également valable pour l'expression du facteur pré-exponentiel.

Ne disposant pas de ces formulations théoriques, il est donc nécessaire de pouvoir intégrer les données  $A(\alpha)$  et  $E(\alpha)$  sous la forme d'un tableau de valeurs. Cette contrainte entraîne deux sources d'erreurs dans le modèle : l'erreur de discrétisation du taux d'accroissement comme présenté dans l'équation (58) et la réalisation d'interpolations entre les valeurs de l'avancement pour lesquelles sont fournies les données cinétiques.

Avant d'évaluer la bonne représentation numérique du phénomène de dégradation thermique, il est donc nécessaire de vérifier la correcte prise en compte de ces données d'entrée.

La Figure 92 propose une représentation des propriétés cinétiques obtenues via AKTS (croix) puis extraites du modèle numérique après interpolation (lignes continues).

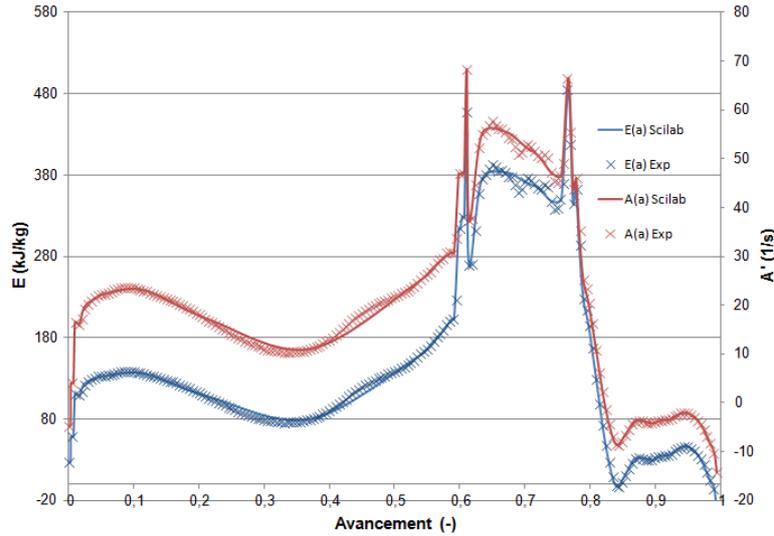


Figure 92 : Propriétés cinétiques en entrée et en sortie de Scilab, pas d'échantillonnage de 0,005

Le schéma d'interpolation utilisé pour la prise en compte des propriétés cinétiques est un schéma linéaire entre deux points adjacents. L'accord entre ces deux séries de données est particulièrement bon, les extremums ainsi que les variations bien représentés. Le traitement des propriétés cinétiques par le modèle développé est donc vérifié.

#### 4.3.1.2 La loi d'Arrhénius

Afin de déterminer les deux valeurs des états d'avancements, numérique pour  $\alpha_{num}$  et expérimentale pour  $\alpha_{FEU}$ , la numérisation de l'évolution du degré d'avancement est réalisée grâce à un schéma d'Euler explicite du premier ordre (GUINOT, et al., 2005), tel que

$$\frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{\Delta t} = A'(\alpha_i) \exp\left(-\frac{E(\alpha_i)}{RT(t_i)}\right) \quad (65)$$

Il s'agit donc dans cette partie du mémoire de vérifier la correcte représentation numérique de cette équation par une comparaison avec les valeurs obtenues avec une autre résolution numérique vérifiée et validée.

Comme cela a été vu sur la Figure 91, l'établissement d'une expression analytique de l'évolution de ces propriétés cinétique en fonction du degré d'avancement est complexe. Dès lors, afin d'effectuer la vérification du modèle une comparaison avec une modélisation réalisée via l'approche par triplet cinétique de la pyrolyse est proposée. Pour ce faire, le modèle de pyrolyse basé sur la détermination d'un triplet cinétique (A, E et n) pour chaque réaction du mécanisme de dégradation thermique va être mis en parallèle du modèle cinétique développé. La formulation de l'approche « triplet cinétique » pour une réaction est rappelée dans l'équation (66).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot (1 - \alpha)^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right) \quad (66)$$

Les limites de cette approche de la modélisation de la pyrolyse ont été abordées dans le Chapitre 2. Toutefois, elle constitue pour le moment la base des différents modèles dans les codes de calcul existants. L'objectif de ce travail étant d'y apporter des améliorations, il est nécessaire de s'assurer que les résultats obtenus via l'approche isoconversionnelle sont au moins aussi bons.

Pour que la comparaison citée ait un sens, les assimilations suivantes sont réalisées dans l'équation (65) :

- $A'(\alpha) = \ln(A \cdot (1-\alpha))$
- $E(\alpha) = E = \text{constante}$
- $n = 1$

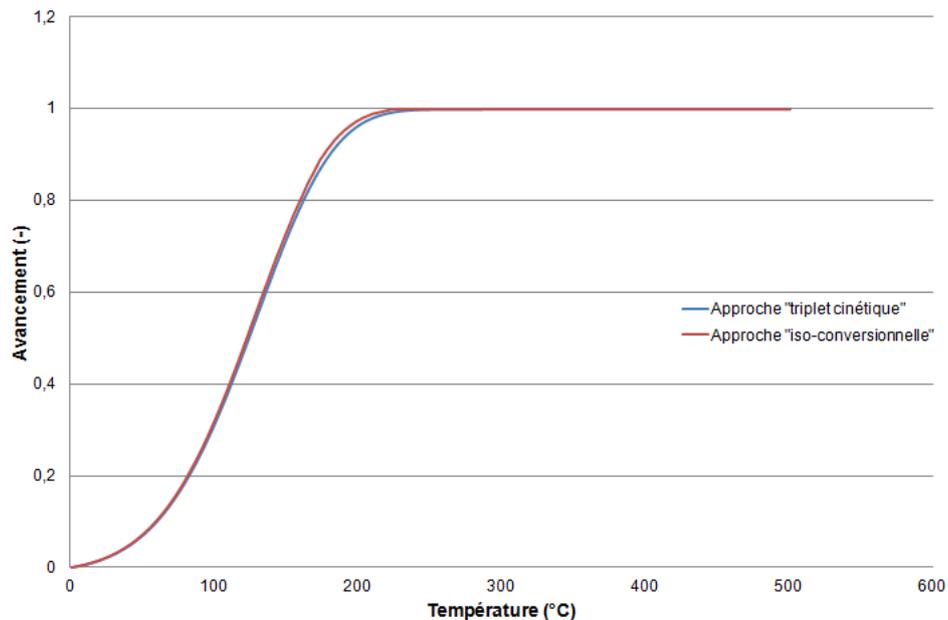
Cette méthodologie a alors été appliquée à deux matériaux : le plâtre pour lequel seule la première réaction a été prise en compte et le PET qui se décompose en deux étapes.

Le guide technique du code FDS 5.5, (McGRATTAN, et al., 2010-1), propose une formulation des paramètres cinétiques A et E basée sur le traitement de données obtenues à l'ATG. L'application de la méthodologie proposée, c'est-à-dire basée sur l'analyse de thermogramme, fournit les valeurs suivantes pour les deux matériaux analysés :

Plâtre	PET	
$E = 25,3 \text{ kJ/mol}$	$E_1 = 207,4 \text{ kJ/mol}$	$E_2 = 330,5 \text{ kJ/mol}$
$A = 6 \text{ -/s}$	$A_1 = 2,9 \cdot 10^{13} \text{ -/s}$	$A_2 = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ -/s}$

Tableau 19 : Paramètres cinétiques du plâtre et du PET calculés selon la méthode proposée par FDS

Les résultats obtenus après calculs selon les deux méthodologies présentées précédemment sont montrés sur la Figure 93.



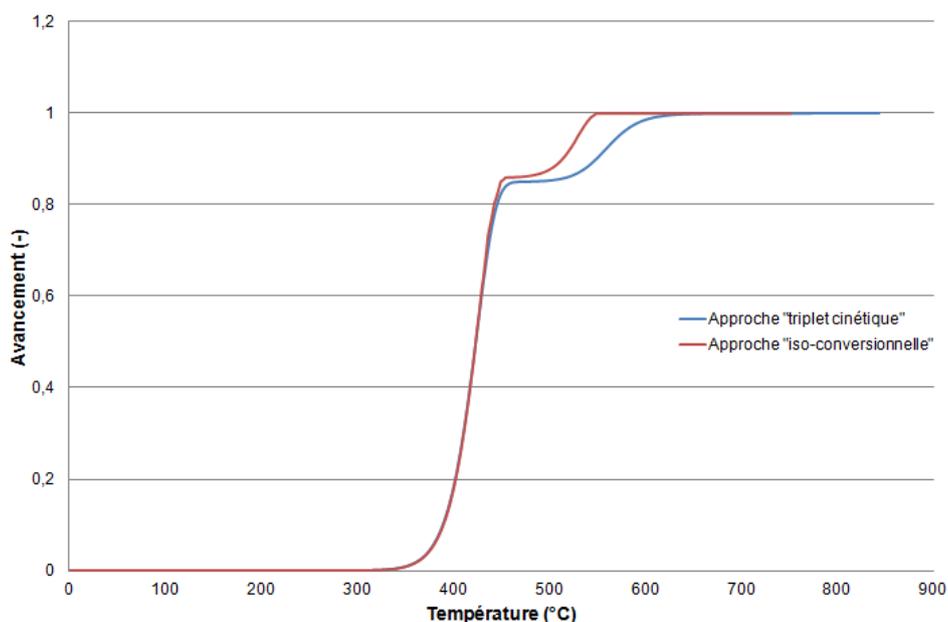


Figure 93 : Vérification de la modélisation de la loi d'Arrhénius pour le plâtre et le PET selon deux approches de cette modélisation

Les deux graphiques précédents montrent les évolutions de l'avancement en fonction de la température pour deux matériaux. Ces courbes ont été obtenues pour deux modèles de la dégradation thermique, l'un considéré comme vérifié et validé par la communauté incendie internationale et l'autre développé au cours de ces travaux de thèse. De plus, le calcul du coefficient de corrélation entre les données obtenues par ces deux méthodes renvoie alors respectivement une valeur de 1 et de 0,998. Le bon accord entre les résultats fournis par ces deux méthodes, observé sur la figure précédente, permet alors de considérer que le modèle cinétique développé propose une reproduction correcte de la décomposition thermique d'un matériau.

#### 4.3.1.3 Le calcul du $R^2$

Afin de déterminer la valeur de l'avancement atteint par l'échantillon brûlé lors du sinistre investigué, une méthode d'optimisation a été développée et elle est résumée par la Figure 86. La valeur optimisée  $\alpha_{FEU\_}$  est obtenue en analysant la courbe de variation du coefficient de corrélation en fonction de  $\alpha_{FEU\_j}$ . La vérification de la partie du modèle correspondant à ce calcul du coefficient est donc primordiale.

La politique Qualité du Laboratoire Central reconnaît les fonctions natives du logiciel Excel comme étant vérifiées et validées. Or, il existe dans ce tableur une fonction permettant d'évaluer le critère de Pearson entre deux séries de même dimension. Dès lors, afin de vérifier la correcte formulation de ce coefficient de corrélation, les valeurs du  $R^2$  calculées par le modèle cinétique développé sont comparées avec les valeurs fournies par Excel pour un calcul effectué pour les mêmes données d'entrée.

Pour ce cas, il s'agit de comparer l'évolution de l'avancement calculée par le modèle de dégradation thermique à celle observée expérimentalement grâce à l'essai ATG de l'échantillon brûlé (partie droite de la Figure 86).

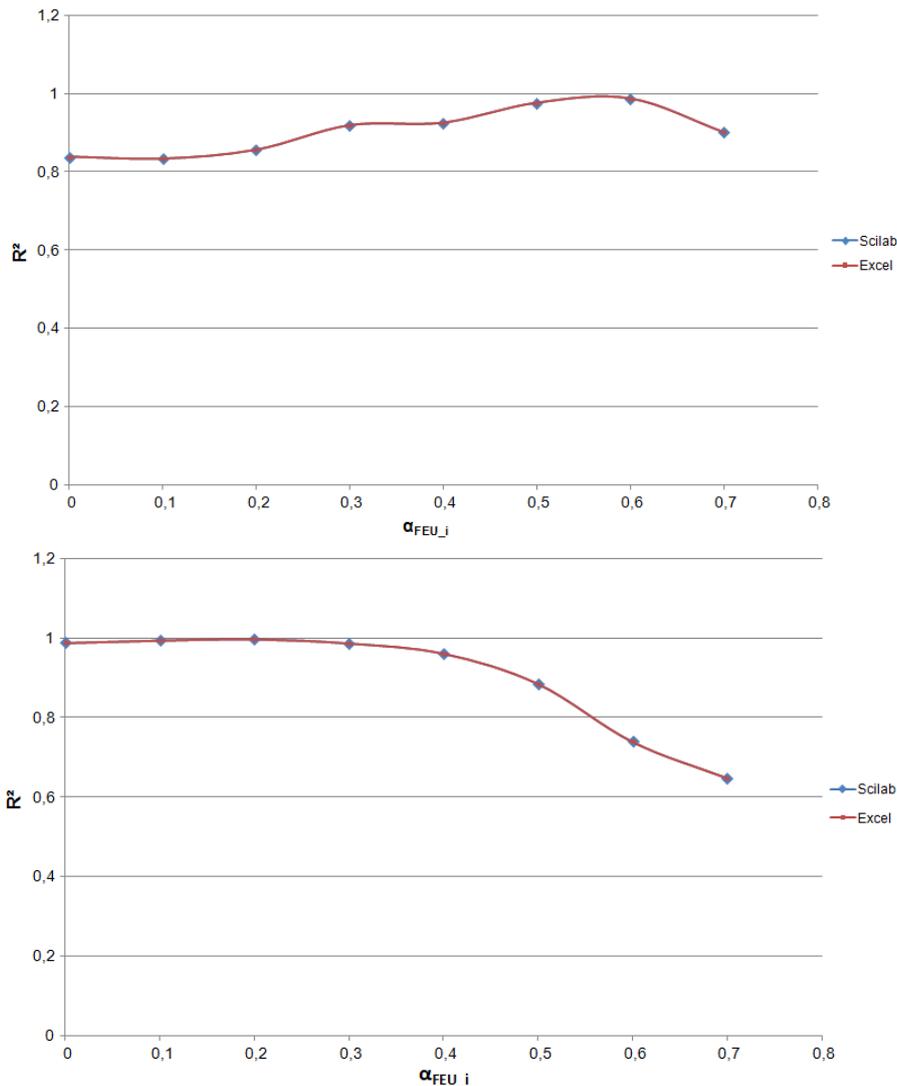


Figure 94 : Vérification du calcul du  $R^2$  pour deux échantillons de PVC plus ou moins dégradés

Sur la Figure 94, la légende « Scilab » correspond aux valeurs extraites du modèle cinétique et « Excel » à celles obtenues via l'intégration des mêmes données dans ce tableur.

La Figure 94 propose une comparaison des valeurs obtenues pour le  $R^2$  par le modèle cinétique développé, via l'intégration à ce modèle du coefficient de Pearson, et par la fonction correspondante à ce coefficient intégrée à Excel. Dans le cas du calcul via Excel, les données d'entrée étaient celles calculées pour chaque valeur de  $\alpha_{FEU_i}$  ainsi que les valeurs expérimentales de l'avancement en fonction de la température. La Figure 94 montre un excellent accord entre les valeurs calculées par le modèle et celles obtenues par un calcul Excel. Les fonctions natives de ce tableur étant considérées comme vérifiées et validées, l'encodage de cette partie du modèle cinétique est donc également vérifié.

#### 4.3.1.4 Stabilité du modèle

L'étude de la stabilité d'un modèle numérique consiste en la vérification qu'une légère modification des données d'entrée ou temporelle n'entraîne pas de divergence importante des résultats.

Dès lors, dans l'objectif d'analyser la stabilité du modèle cinétique mis en place, l'influence des paramètres suivants doit être étudiée : les données cinétiques et le pas de temps du calcul.

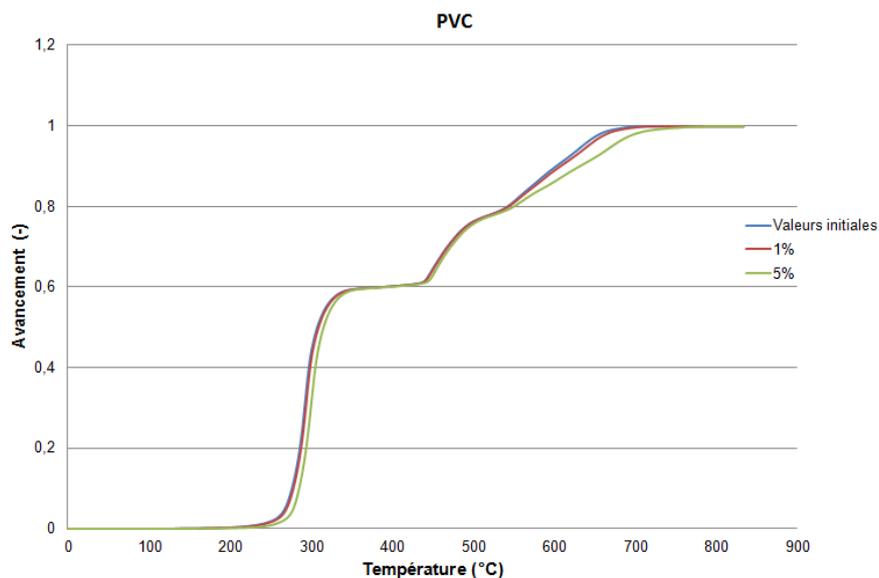
L'analyse de l'influence des données cinétiques est particulièrement intéressante dans le sens où leur détermination dépend en partie de l'utilisateur du logiciel AKTS. En effet, si un puissant outil d'optimisation du calcul est intégré à ce logiciel, plusieurs paramètres choisis par l'utilisateur peuvent légèrement affecter les valeurs finales des propriétés cinétiques. Parmi ces paramètres peuvent être cités le nombre de courbes ATG traitées, les vitesses de chauffages imposées à l'ATG ou encore des lignes de bases délimitées par l'utilisateur.

#### 4.3.1.4.1 Dépendance aux données d'entrée

Dans un premier temps, les évolutions des propriétés cinétiques en fonction de l'avancement ont été déterminées pour quatre matériaux avec le logiciel AKTS : le PVC, l'ABS, le PET et le plâtre. Par la suite, afin d'évaluer la dépendance du modèle de dégradation thermique aux données d'entrée ( $A(\alpha)$  et  $E(\alpha)$ ), ces données ont été augmentées de 1 et 5%. Ces deux valeurs ont été déterminées au vu des incertitudes sur les données cinétiques obtenues via AKTS.

Les deux sous-modèles développés (parties droite (expérimentale) et gauche (numérique) de la Figure 86) permettent la reproduction d'un essai sur un échantillon soumis à une rampe de température. En effet, la partie dite numérique du modèle cinétique a été conçue de façon à pouvoir prendre en compte toutes les sollicitations thermiques possibles (présentées sous la forme d'une matrice [Temps ; Température]) alors que la partie « expérimentale » a pour fonction principale la reproduction d'un essai ATG. La sollicitation thermique est dans ce cas représentée par une fonction linéaire du temps dépendant uniquement de la vitesse de chauffage  $\beta$ .

Dès lors, l'influence des données cinétiques correspondant au matériau considéré est évaluée sur la sensibilité du modèle cinétique lors de la reproduction d'un essai ATG. La vitesse de chauffage choisie pour ces simulations est celle la plus couramment appliquée i.e. 10°C/min. La Figure 95 présente les résultats obtenus pour les quatre matériaux testés : PVC, PET, ABS et plâtre.



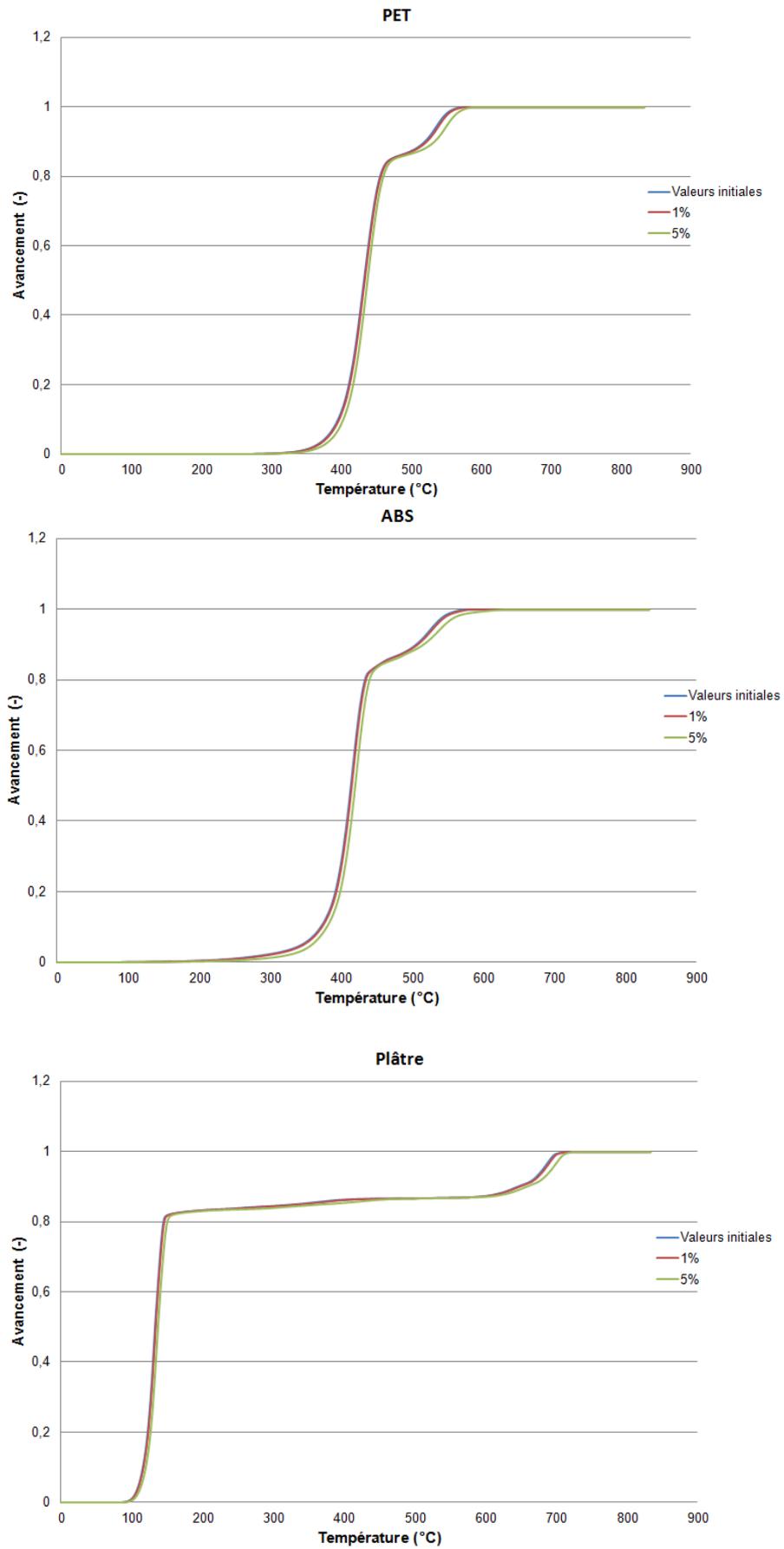


Figure 95 : Influence des incertitudes sur les données d'entrée sur les évolutions de l'avancement en fonction de la température calculées par le modèle cinétique lors de la reproduction d'un essai ATG

La sensibilité du modèle de dégradation thermique aux données d'entrée peut être quantifiée via le calcul d'un coefficient de corrélation entre la courbe correspondant aux valeurs initiales et les deux autres. Les résultats obtenus sont fournis dans le Tableau 20.

	PET	PVC	ABS	Plâtre
+ 1%	0,99	0,99	0,99	0,99
+ 5%	0,99	0,99	0,99	0,99

Tableau 20 : Coefficients de corrélation entre les courbes pour les différents matériaux testés

Les résultats obtenus dans le cadre de cette partie de l'étude permettent de conclure quant à une excellente stabilité du modèle aux données d'entrée. Les valeurs des coefficients de corrélation obtenus pour des évolutions des paramètres cinétiques différentes montrent une très faible dépendance du résultat final aux variations des données d'entrée lorsque celles-ci sont de l'ordre de 5%. Au vu des incertitudes sur les données d'entrée (les résultats fournis par AKTS ne sont pris en compte que lorsque le coefficient de corrélation entre les évolutions de l'avancement en fonction de la température pour les différentes vitesses de chauffage et les évolutions obtenues expérimentalement est supérieur à 0,99), il est possible de conclure quant à une très faible sensibilité du modèle à ce paramètre.

#### 4.3.1.4.2 Influence du pas de temps

Lors de la mise au point de modèles numériques, des discrétisations temporelles et spatiales doivent être réalisées. Or, la finesse de ces discrétisations a un impact important sur, d'une part, la convergence du calcul et, d'autre part, l'incertitude du résultat. Dès lors, une étude paramétrique est nécessaire afin de définir une valeur maximale acceptable au vu de l'incertitude de calcul souhaitée.

La partie « expérimentale » du modèle cinétique (partie droite de la Figure 86) relie directement un temps d'exposition à une température grâce à l'expression  $T = \beta t$ . Ainsi, un pas de temps important engendrera un saut de température de grande ampleur. Or le calcul de l'avancement à chaque pas dépend de la valeur de la température et des données cinétiques correspondant à l'état d'avancement au pas  $i-1$ . Dès lors, lorsque l'on se situe dans une zone de température où l'avancement varie très rapidement, si le pas de temps est trop grand, cette variation peut ne pas être reproduite, ce qui entraîne aussi un lissage et un échantillonnage des paramètres cinétiques de la méthode isoconversionnelle. La Figure 96 permet de visualiser ce lissage numérique pour deux pas de temps particuliers,  $dt = 10s$  et  $dt = 100s$ .

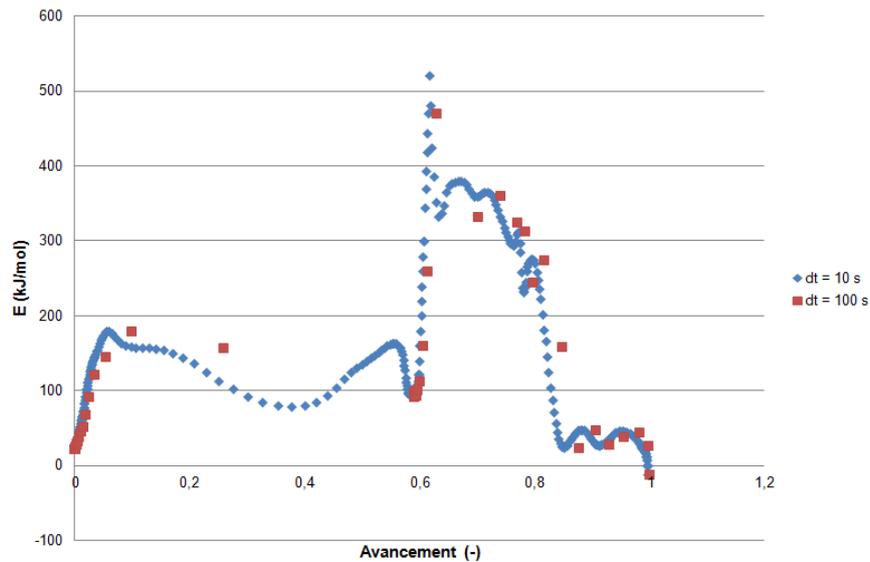


Figure 96 : Données cinétiques prises en compte en fonction du pas de temps de calcul de l'équation (65)

La valeur de 100s est importante et inadaptée mais elle permet de bien montrer ces effets numériques. Le graphique précédent montre notamment que, pour un écart de 100s et pour des avancements compris entre 0,25 et 0,6, aucune des données cinétiques intégrées au calcul n'est prise en compte. La même remarque peut être effectuée lorsque les valeurs du facteur pré-exponentiel sont analysées. Ce sous-échantillonnage du modèle « expérimental » entraîne alors d'importantes imprécisions dans le calcul de l'avancement en fonction de la température lors de la simulation d'un essai ATG. Ces différences sont illustrées sur la Figure 97.

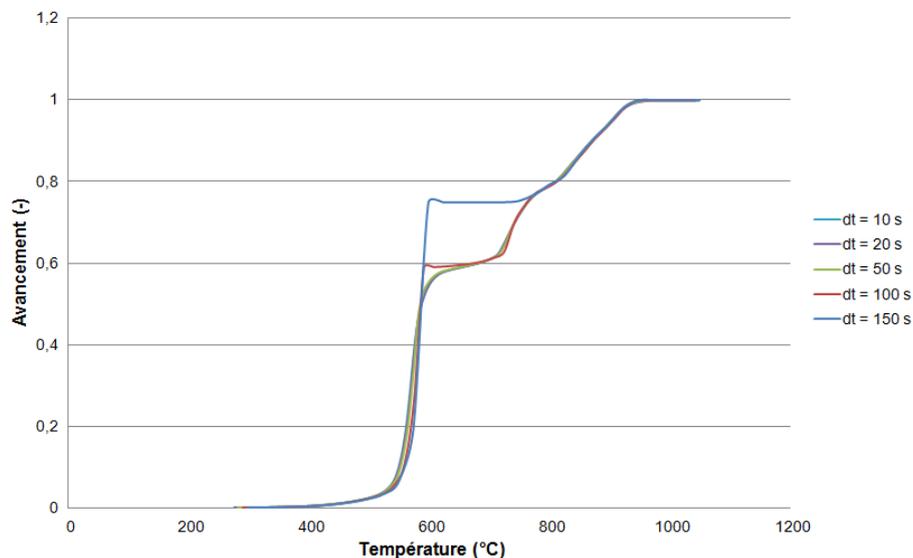


Figure 97 : Evolution de l'avancement en fonction du pas de temps en fonction du pas de temps de calcul pour l'équation (65)

Le graphique précédent permet de visualiser l'effet d'une augmentation trop importante du pas de temps sur l'évolution de l'avancement en fonction de la température. Il permet de constater que lors de la reproduction d'un essai ATG mené sur un matériau sain, un pas de temps supérieur à 50 secondes entraîne une imprécision importante des données calculées par le modèle. Dès lors, pour ce sous-modèle particulier, une valeur de  $\Delta t$  inférieure à 50 secondes est requise afin d'assurer la fiabilité des résultats obtenus.

Dans le cas du sous-modèle « numérique » (partie gauche de la Figure 86), l'évolution de la température n'est pas modélisée par une expression analytique mais provient d'une matrice de valeurs [Temps ; Température]. Dans ce cadre, la principale utilité de la prise en compte d'un pas de temps est la limitation du temps de calcul lorsque les fichiers d'entrée sont particulièrement importants. Toutefois, un compromis temps de calcul / stabilité du modèle doit être défini au préalable. En effet, comme pour la partie « expérimentale » du modèle Scilab, un pas de temps trop élevé engendre une mauvaise considération des données d'entrée. La première donnée prise en compte par le sous-modèle développé est la température en fonction du temps. La problématique d'un pas de temps trop important se pose alors en termes de prise en compte d'éventuels extremums locaux ainsi que sur la correcte reproduction de variations de la température. Cette correcte intégration des températures est nécessaire car conditionne par la suite les valeurs cinétiques qui vont être considérées par le modèle pour la résolution de la loi d'Arrhénius. Pour expliciter ces deux aspects de l'influence du pas de temps sur les données d'entrées prises en compte par le sous-modèle « numérique », la Figure 98 présente les évolutions de la température et de l'énergie d'activation en fonction du temps pour deux valeurs du pas de temps sélectionnées par l'utilisateur.

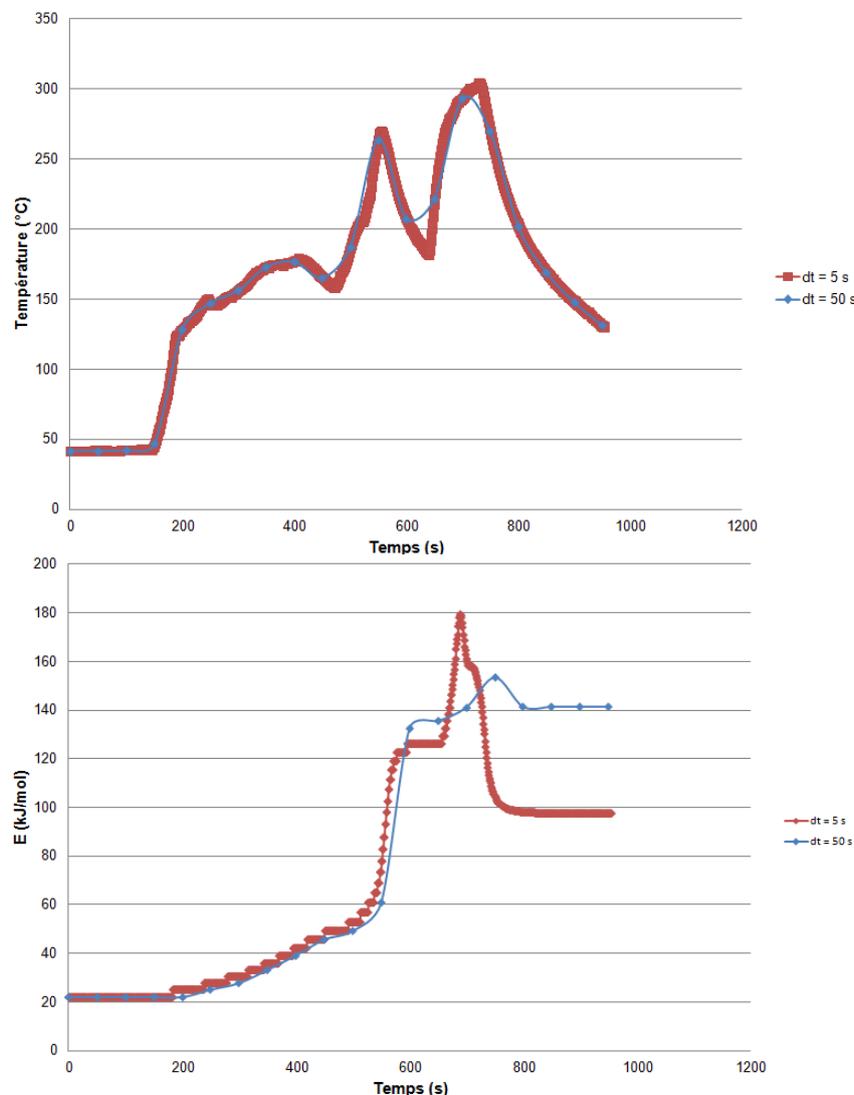


Figure 98 : Evolutions de la température et de l'énergie d'activation en fonction du pas de temps (en rouge dt = 5 s, en bleu dt = 50 s)

Le graphique de haut de la Figure 98, représentant l'évolution de la température en fonction du temps, semble montrer que la donnée d'entrée Température(Temps) est correctement

représentée pour les deux pas de temps considérés, soit 5 et 50s. Cependant, lorsque l'on considère l'énergie d'activation en fonction du temps, de grandes divergences sont visibles entre les deux courbes. En effet, si les débuts de la courbe sont quasiment superposables, les données cinétiques considérées sont grandement différentes lors de la fin de l'essai. Il semble donc qu'une mauvaise prise en compte de l'évolution de la température en fonction du temps se répercute de façon importante sur les données cinétiques considérées par le modèle.

Dès lors, afin d'évaluer le pas de temps maximal acceptable, une analyse paramétrique a été menée sur un cas réel d'application du modèle. Les données d'entrée en température ont été extraites d'essais réalisés en conditions réelles et les propriétés cinétiques considérées sont celles du PVC. L'évolution de la température en fonction du temps considérée est celle présentée sur la Figure 98.

La Figure 99 présente les résultats obtenus pour cinq valeurs de pas de temps testées : 0.5, 1, 5, 10 et 50 secondes.

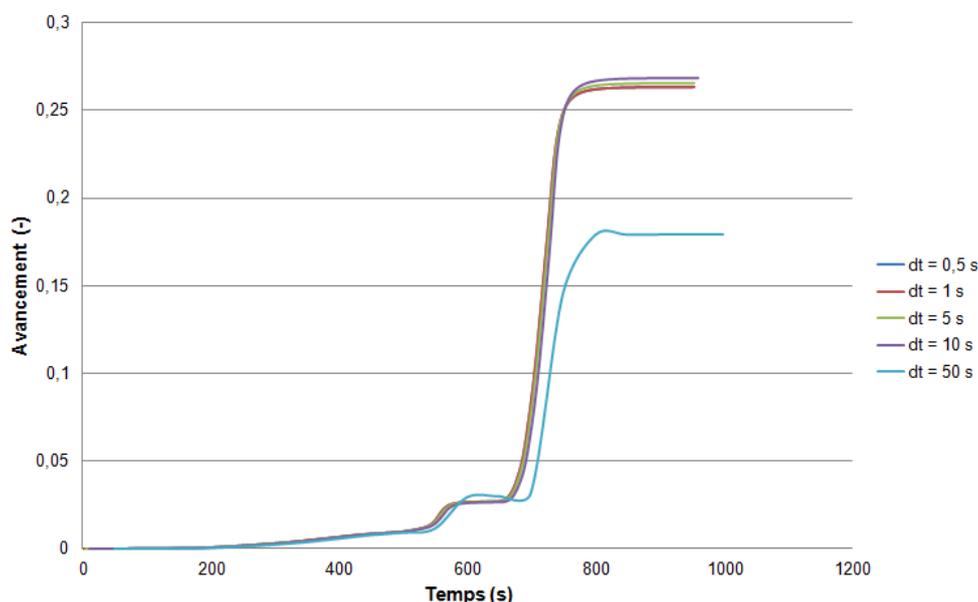


Figure 99 : Evolution de l'avancement en fonction du pas de temps pour le cas du PVC et correspondant à l'évolution de la température présentée sur la Figure 98.

Le graphique précédent permet d'observer un début de convergence des résultats pour un  $\Delta t$  inférieur à 10. Cependant, les différentes courbes de l'avancement convergent ensemble si le pas de temps est égal ou inférieur à 5 secondes. Cette valeur est alors considérée comme valeur maximale acceptable dans cette étude.

Deux valeurs du pas de temps maximal ont donc été définies pour les sous-modèles développés. Toutefois, les deux valeurs déterminées ne sont pas identiques alors que les deux modèles sont basés sur la même équation, la loi d'Arrhénius considérée selon l'approche isoconversionnelle. Cette différence s'explique par le fait que, lors des essais en grandeur réelle (ou lors de la reconstitution numérique de sinistre), en plein développement de l'incendie, les températures croissent beaucoup plus rapidement que lors d'un essai ATG conduit à 10°C/min. Or, il a été vu précédemment qu'un saut de température trop important entraîne une mauvaise prise en compte des données cinétiques du matériau analysé. Dès lors, il semble qu'en parallèle d'un pas de temps, un pas de température doit être défini. Les différents résultats obtenus dans le cadre de cette partie de l'étude montrent qu'un saut de température maximal de 5°C permet d'assurer la stabilité et la justesse des calculs réalisés par le modèle.

Une condition sur le pas de temps a donc été définie et associée à un « pas de température ». Le respect d'un saut de température maximal inférieur à 5°C assure alors la convergence des calculs réalisés ainsi que la fiabilité des résultats obtenus.

#### **4.3.1.5 Synthèse sur la vérification du modèle**

Dans le cadre du développement d'un modèle numérique, les différentes étapes de la mise en place doivent être vérifiées tant du point de vue de la construction du code que de la fiabilité des résultats obtenus. La vérification du code créé sous Scilab a été conduite en deux étapes. Tout d'abord, des outils puissants de recherche d'erreurs dans le script sont implantés dans ce logiciel de modélisation multi-physique. Ensuite, le code a été lu par plusieurs personnes compétentes afin d'assurer que l'écriture des différentes équations est correcte.

Dans un second temps la stabilité et la correcte représentation des expressions mathématiques modélisées ont été vérifiées. La première étape de cette vérification consistait à s'assurer que les données d'entrée sont correctement assimilées par le modèle. Ensuite, les résultats obtenus suite à la modélisation du taux d'accroissement de l'avancement en fonction de la température et des propriétés cinétiques ont été comparés aux résultats obtenus par une approche différente, considérée comme vérifiée et validée par la communauté incendie, de la loi d'Arrhénius. Les différences relevées étant minimes, la correcte reproduction numérique de cette équation est vérifiée.

La troisième étape de ce travail de vérification a été une analyse de sensibilité sur certains paramètres du calcul, notamment les données d'entrée et le pas de temps. Pour l'analyse de sensibilité aux données d'entrée, il a été vu qu'une variation de l'ordre de 5% des données d'entrée n'engendrait pas de différence notable dans l'évolution de l'avancement en fonction de la température. Dès lors, le modèle est stable à cette donnée d'entrée. Enfin, un dernier paramètre est à fixer par le modélisateur : le pas de temps entre deux calculs. Sa valeur influe fortement sur l'évolution de la température qui sera considérée par le modèle pour la résolution de la loi d'Arrhénius. Une étude paramétrique a montré que le pas de temps maximal acceptable au vu de la convergence des résultats est fonction de la vitesse de chauffage maximale à laquelle est soumis l'échantillon analysé. Ainsi, finalement, une variation maximale de la température entre deux calculs a été définie, et une valeur de 5°C assure stabilité et fiabilité des résultats.

En conclusion, le modèle développé est vérifié d'un point de vue théorique. Les données d'entrée sont correctement intégrées et les conditions de calcul permettent d'assurer la convergence et la fiabilité des résultats obtenus lors de l'application du modèle à un point de comparaison donné. L'étape suivante menée dans le cadre du développement de ce programme consiste à valider les résultats obtenus.

#### **4.3.2 Validation du modèle**

Le processus de validation d'un modèle numérique vise à vérifier la cohérence des résultats obtenus numériquement avec des données expérimentales. L'objectif de cette partie du travail est donc de s'assurer que le modèle mis en place permet bien la reproduction des expériences souhaitées. Dans le cas du modèle cinétique développé, il s'agit de vérifier que les équations prises en compte représentent correctement les phénomènes physico-chimiques entrant en jeu lors de la dégradation thermique d'un matériau, notamment au cours d'un essai ATG. Dans un second temps, les incertitudes sur les résultats fournis par les deux sous-modèles « numérique » et « expérimental » seront déterminées. Pour rappel,

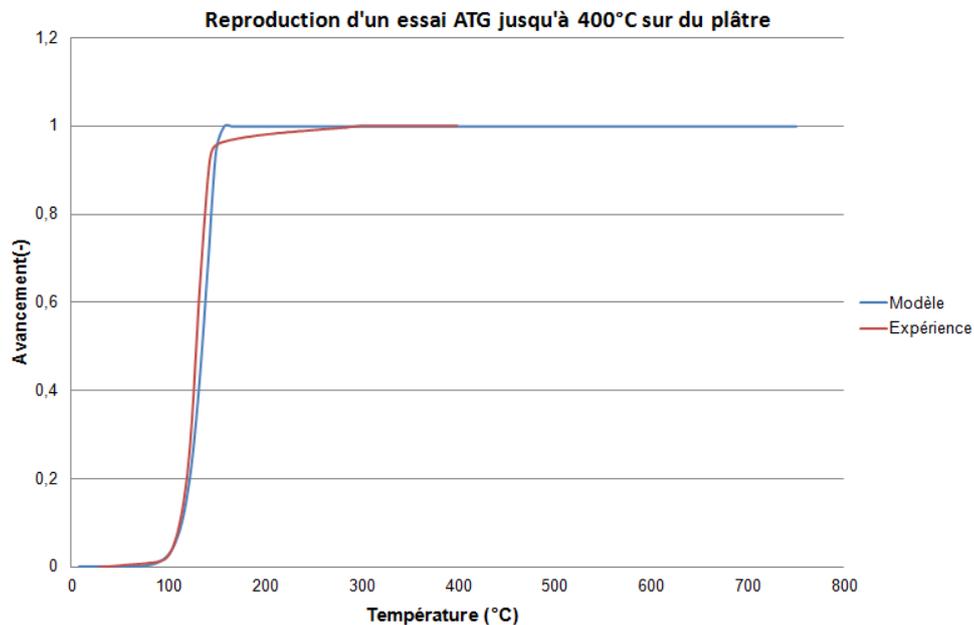
le sous-modèle numérique correspond à la partie gauche de la Figure 86 et le sous-modèle expérimental à la partie droite de cette même figure.

#### 4.3.2.1 Reproduction d'un essai ATG pour des mécanismes mono-réactionnels

La première étape de cette phase de validation du modèle de dégradation consiste à reproduire des essais ATG conduits sur des matériaux dont le mécanisme de dégradation thermique ne comporte qu'une réaction.

Pour cela, deux matériaux ont été analysés: le plâtre et l'ABS. Les mécanismes réactionnels de dégradation thermique de ces deux éléments sont pluri-réactionnels. Cependant, afin d'obtenir des systèmes réactionnels à une seule réaction, les températures de fin de première réaction ont été fixées comme température de consigne maximale pour la réalisation d'essais ATG. Les données obtenues ont alors été traitées via AKTS et les données cinétiques déterminées.

L'objectif ici est donc de comparer les résultats numériques obtenus grâce au modèle cinétique développé lors de la modélisation d'un essai ATG mené à 10°C/min avec les valeurs expérimentales. Les évolutions de l'avancement en fonction de la température obtenues expérimentalement et numériquement pour les deux matériaux analysés sont présentées sur la Figure 100.



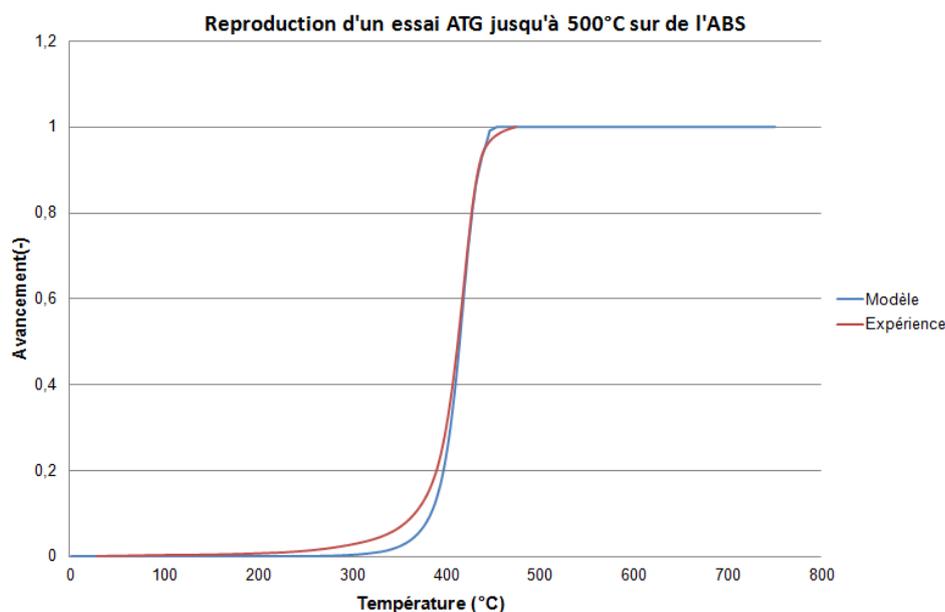


Figure 100 : Comparaison des données expérimentales et numériques obtenues lors de la modélisation d'essais ATG sur du plâtre « modifié » et de l'ABS « modifié » réalisés sous air à 10°C/min

Le graphique en haut de la Figure 100 représente les résultats obtenus pour le matériau « plâtre ». L'évolution de l'avancement en fonction de la température obtenue expérimentalement est particulièrement bien reproduite numériquement. Le calcul du coefficient de corrélation entre les deux courbes confirme cette impression visuelle. Une valeur de 0,99 est obtenue.

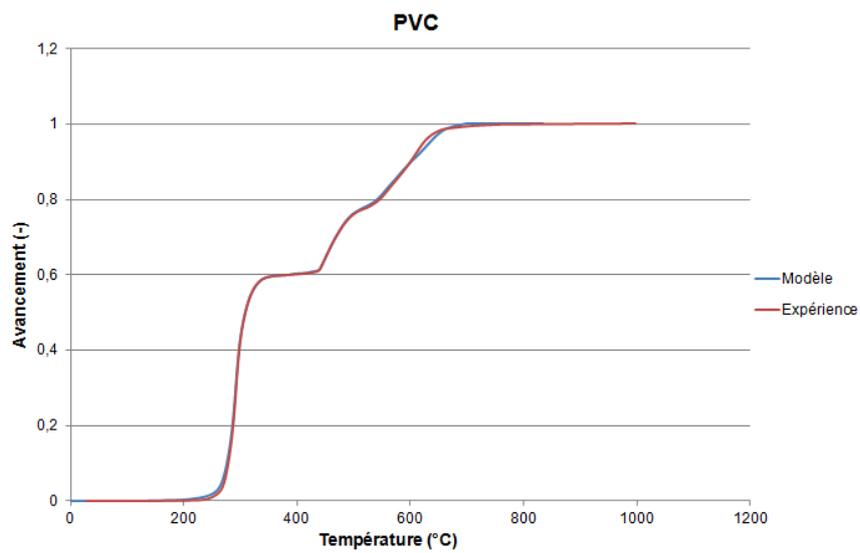
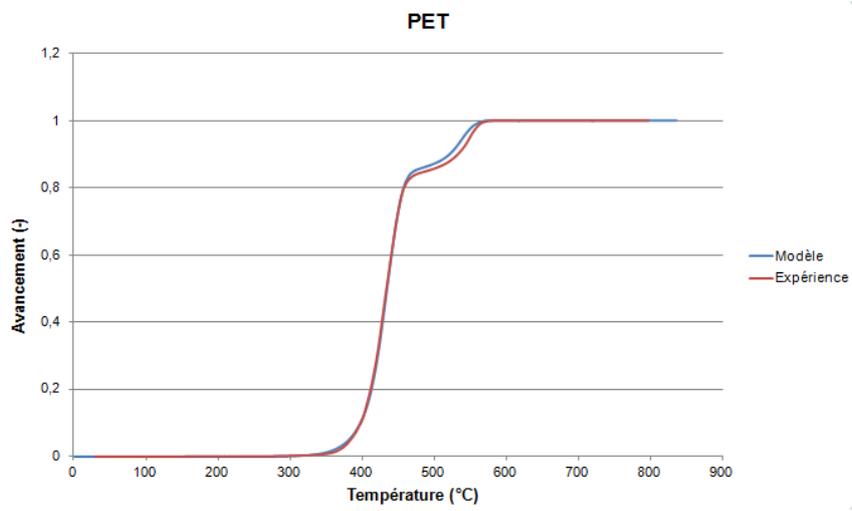
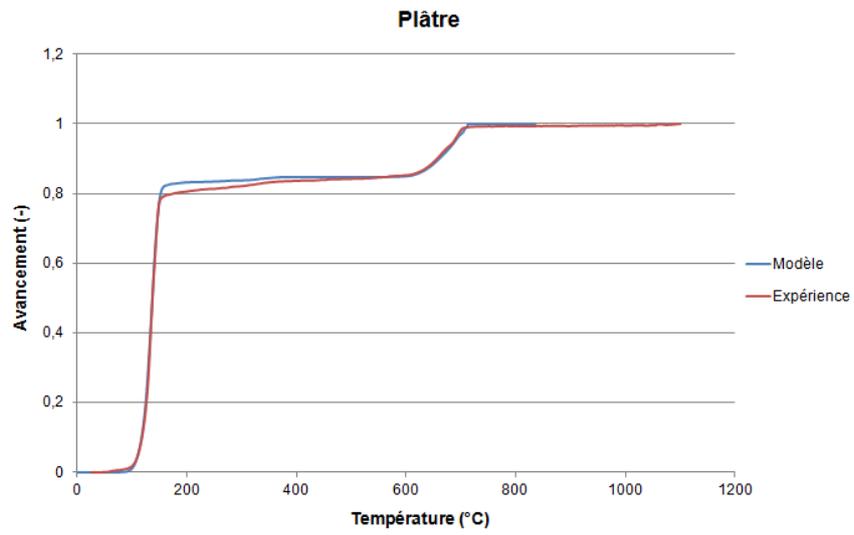
La même conclusion peut être formulée pour le cas de l'ABS (graphique du bas). Dans le cas de ce matériau, un coefficient de corrélation de 0,99 est également obtenu.

En conclusion, la reproduction par le modèle d'un essai ATG mené sur un matériau se dégradant selon un mécanisme simple est donc correctement réalisée. Le modèle physico-chimique considéré, ainsi que son implantation dans le code, sont donc validés pour de tels matériaux.

#### 4.3.2.2 Reproduction d'un essai ATG pour des mécanismes pluri-réactionnels

Après la validation du code pour des cas simples de dégradation thermique, il s'agit de s'assurer de la correcte reproduction des différentes étapes de la dégradation thermique pour des matériaux dont le mécanisme est plus complexe. Dans cette partie du processus de validation, la réponse du code sera évaluée sur quatre des matériaux les plus souvent observés sur une scène d'incendie : le plâtre, le polychlorure de vinyle (PVC), le polytéréphtalate d'éthylène (PET) et l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS).

Pour chacun de ces matériaux, cinq essais ATG ont été réalisés puis traités via AKTS afin d'en obtenir les propriétés cinétiques. La Figure 101 présente les comparaisons effectuées sur les quatre matériaux précités.



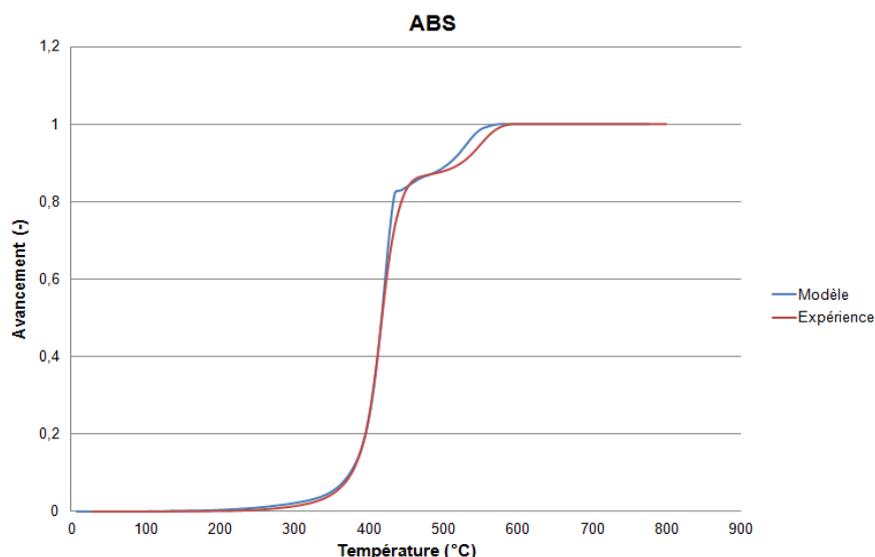


Figure 101 : Comparaisons des données expérimentales et numériques obtenues lors de la modélisation d'essais ATG sur du plâtre, du PVC, du PET et de l'ABS réalisés sous air à 10°C/min

Une analyse visuelle des courbes ci-dessus montre une très bonne représentation des évolutions de l'avancement en fonction de la température pour les différents matériaux testés. Afin de s'en assurer, les coefficients de corrélation entre les quatre séries de courbes ont été calculés et sont fournis dans le Tableau 21.

	Plâtre	PVC	PET	ABS
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99

Tableau 21 : Coefficients de corrélation obtenus lors de la validation du modèle de dégradation thermique développé sous Scilab

Il a été vu, précédemment dans ce chapitre, qu'un coefficient de corrélation entre deux courbes supérieur à 0,99 reflète un très bon accord entre deux séries de valeurs. Dans le cadre de ces travaux de validation du modèle cinétique, ce critère d'accord est donc largement atteint pour tous les matériaux testés.

Il est alors possible de conclure quant à la très bonne reproduction des phénomènes physico-chimiques représentant la dégradation thermique d'un matériau par le modèle développé au cours de ces travaux de thèse. Ainsi, la partie reproduction d'un essai ATG est validée. Cependant, de nombreux paramètres peuvent affecter les valeurs expérimentales. Il est donc primordial de s'assurer que ces influences sont également reproduites par le modèle de dégradation thermique mis au point.

#### 4.3.2.3 Reproduction de l'influence de la vitesse de chauffage

L'application finale du modèle de dégradation thermique vise à reproduire numériquement la réponse d'un matériau à une sollicitation thermique en situation d'incendie. Pour le moment, dans le processus de validation de ce modèle, seul le comportement d'un échantillon soumis à une analyse ATG, conduite à 10°C/min, a été validé. Cette vitesse de chauffage est cependant très faible au vu de la croissance de la température pouvant être rencontrée en situation d'incendie (cf. paragraphe 1.3.6 de ce mémoire). Or, un matériau soumis à une chauffe brutale n'aura pas le même comportement qu'un matériau soumis à une sollicitation thermique progressive et ce même si l'on considère un phénomène de pyrolyse surfacique comme c'est le cas pour ce modèle. Cette influence de la vitesse de chauffage est représentée sur la Figure 102.

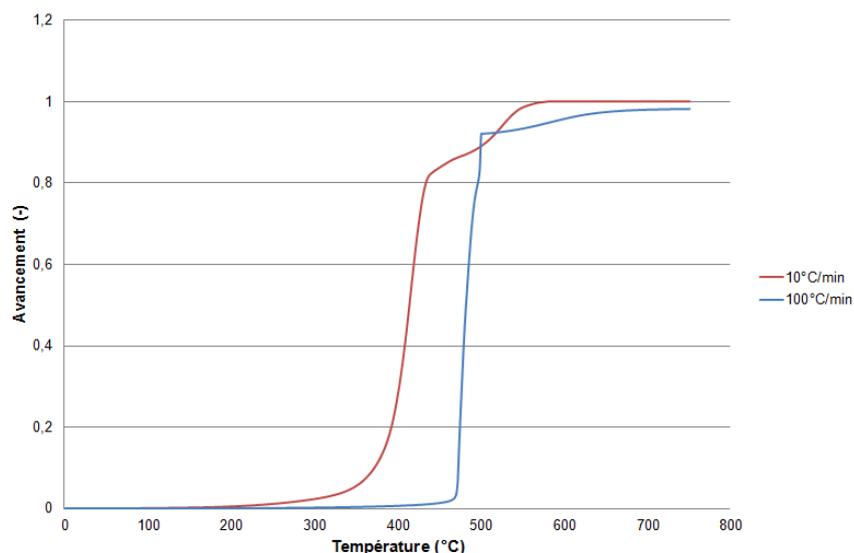
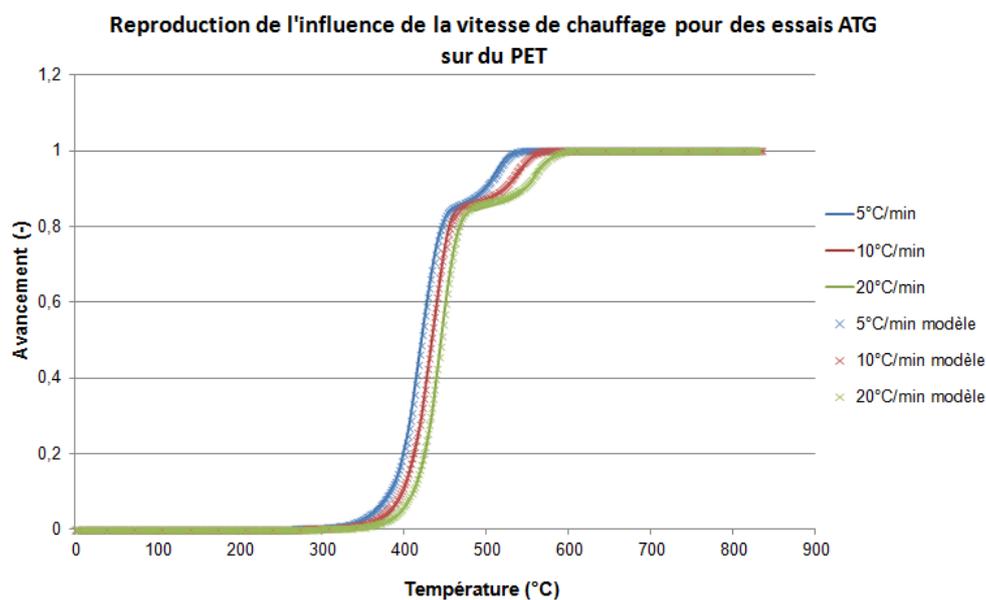
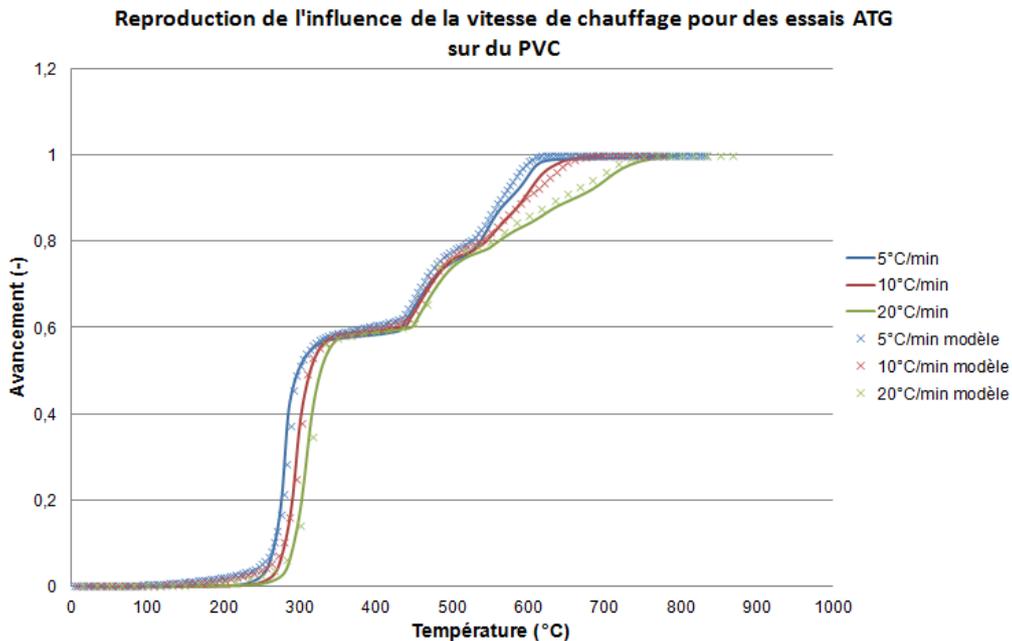


Figure 102 : Influence de la vitesse de chauffage sur l'évolution de l'avancement en fonction de la température pour un échantillon d'ABS

Il est donc nécessaire de s'intéresser à la capacité du modèle cinétique à prendre en compte cette influence de la vitesse de chauffage.

Pour cela trois essais ATG sont modélisés pour deux matériaux. Ces deux séries de trois essais ont été menées sous air pour des échantillons de 10 mg. Les vitesses de chauffage testées sont 5, 10 et 20°C/min. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 103.





**Figure 103 : Reproduction de l'influence de la vitesse de chauffage pour des essais ATG menés sur du PET et du PVC**

Les deux matériaux testés sont le PET et le PVC. Ces polymères se dégradent respectivement en 2 et 3 étapes principales. Les deux graphiques ci-dessus montrent une excellente reproduction du décalage vers les plus hautes températures observé lorsque la vitesse de chauffage est augmentée.

Cette constatation permet alors de valider que l'approche de la pyrolyse considérée, i.e. l'approche isoconversionnelle, et la modélisation qui en a été faite, via le modèle cinétique, permettent effectivement une correcte prise en compte de cette influence de la vitesse de chauffage sur l'évolution de l'avancement dans le mécanisme de dégradation thermique d'un matériau. Il peut cependant être observé que cet effet de la vitesse de chauffage influe uniquement sur les températures auxquelles se déroulent ces réactions et non sur la proportion de matériau réagissant.

Il avait été vu au Chapitre 2 qu'une importante limite de l'approche « triplet cinétique » de la modélisation de la pyrolyse était l'impossibilité de transposer le modèle mis au point à d'autres vitesses de chauffage que celle pour laquelle le triplet (A, E et n) avait été défini. Les conclusions de ce paragraphe du mémoire permettent alors de visualiser une des forces du modèle cinétique développé. Cet aspect est particulièrement intéressant au vu des applications futures de ces travaux.

#### **4.3.2.4 Obtention du $\alpha_{FEU}$**

L'objectif de la partie expérimentale (partie droite de la Figure 86) du modèle cinétique est la détermination de l'état de dégradation du matériau brûlé. Il s'agit alors de quantifier l'avancement,  $\alpha_{FEU}$ , atteint dans la réaction de décomposition thermique lors du sinistre investigué, pour chaque point de comparaison relevé sur site.

Cette détermination de l'état d'avancement est réalisée par un calcul itératif portant sur la reproduction de l'essai ATG mené sur l'échantillon brûlé. Dès lors, il faut s'assurer que le modèle numérique reproduit bien la valeur de l'avancement. Pour ce faire, deux essais ATG sont conduits sur le même échantillon de PVC. Le premier a pour objectif de dégrader

partiellement le matériau et d'en quantifier l'état d'avancement. Un second essai est alors mené sur cet échantillon dégradé et le processus itératif de détermination de  $\alpha_{FEU}$  est appliqué à cet essai. Un bon accord entre les valeurs obtenues sera la première partie de la validation de l'étape 'obtention de  $\alpha_{FEU}$ ' du modèle développé.

Les résultats obtenus lors de la dégradation du matériau sain sont présentés sur la Figure 104.

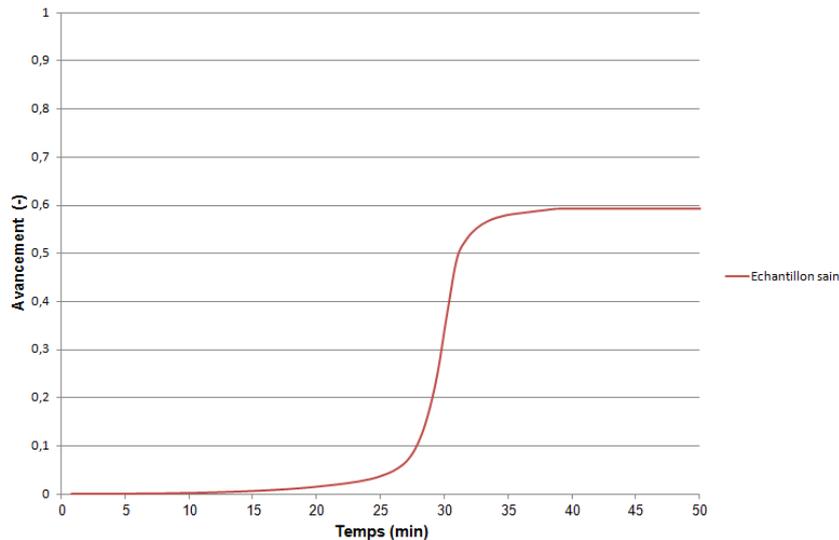


Figure 104 : Dégradation thermique du matériau sain pour l'obtention d'une valeur expérimentale de  $\alpha_{FEU}$

L'analyse thermogravimétrique du matériau sain a été effectuée sous air, sur un échantillon de 10 mg et sur une plage de températures allant de 25 à 400°C. Une telle sollicitation thermique a permis l'initiation du mécanisme de dégradation thermique ainsi que la réaction de 60% de matière concernée par cette décomposition thermique. La valeur obtenue expérimentalement pour  $\alpha_{FEU}$  est donc égale à 0,6.

Suite à ce premier essai, l'échantillon a été soumis à une seconde analyse thermogravimétrique conduite cette fois-ci entre 25 et 800°C. L'évolution de la perte de masse en fonction de la température a alors permis de déterminer les variations de l'état d'avancement (toujours en fonction de la température). Les valeurs obtenues sont intégrées au modèle cinétique en tant que données d'entrée pour comparaison avec les résultats du calcul numérique itératif.

Pour la reproduction de l'essai ATG sur l'échantillon brûlé, le pas de calcul pour les valeurs de  $\alpha_{FEU_i}$  est de 0,2. La Figure 105 présente les différentes évolutions de l'avancement en fonction de la température pour les cinq valeurs de  $\alpha_{FEU_i}$  considérées. Les données expérimentales sont représentées sous la forme de ronds.

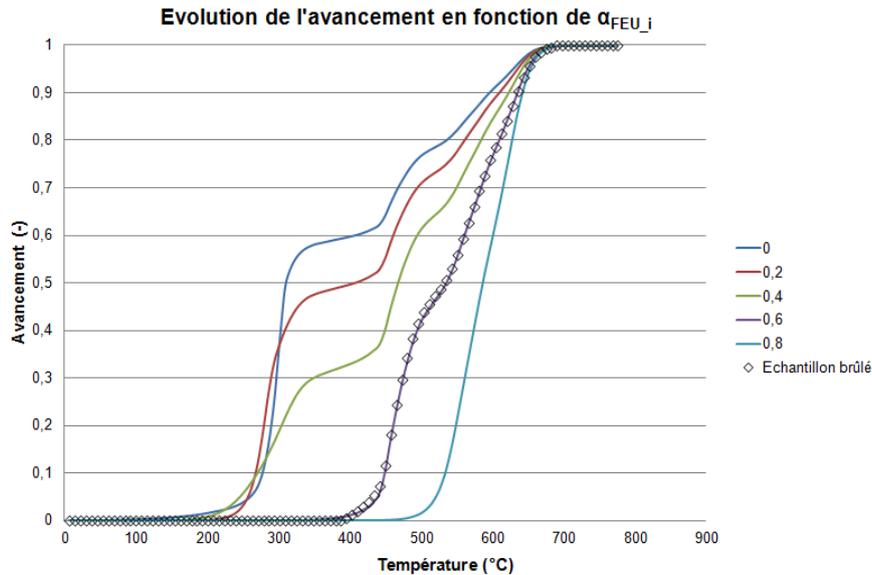


Figure 105 : Détermination numérique de  $\alpha_{FEU}$  par comparaison des données numériques avec des données expérimentales

Les résultats obtenus dans cette partie de l'étude montrent un excellent accord entre les données expérimentales et la courbe correspondant à un  $\alpha_{FEU_i} = 0,6$ . Or, la première partie de cette analyse du sous-modèle « expérimental » a permis de déterminer que la sollicitation thermique subie par l'échantillon de matière entraînait un avancement de 60% de la réaction de décomposition thermique.

Il est possible de remarquer ici ne grande force de l'approche isoconversionnelle de la modélisation de la cinétique chimique de pyrolyse : la possibilité d'effectuer des prédictions à partir des données obtenues. Des références bibliographiques comme (AKTS) ou (VYAZOVKIN, et al., 2006) ont montré la possibilité d'effectuer des prédictions sur le comportement d'un matériau lorsqu'il est soumis à une sollicitation thermique quelconque. Cette partie du travail montre la capacité de ce modèle de pyrolyse de prédire le comportement d'un matériau dégradé au préalable par la réalisation d'un changement de variable lors de la prise en compte des données cinétiques de ce dernier.

Les deux étapes de l'analyse fournissent donc des résultats identiques ce qui permet la validation de la méthode de recherche de  $\alpha_{FEU_i}$ .

#### 4.3.2.5 Incertitudes du programme

Dans le cadre de la validation du modèle développé, l'incertitude sur le résultat obtenu doit être évaluée. Le principal guide méthodologique pour la détermination des incertitudes (JCGM 100:2008, 2008) propose pour une fonction  $y$  de la forme

$$y = f(x_1; \dots; x_n) \quad (67)$$

la formulation analytique suivante lorsque les variables prises en compte sont indépendantes :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^{i=n} \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \times u^2(x_i) \quad (68)$$

avec  $x_i$  les différentes grandeurs d'entrée et  $u(x_i)$  leurs incertitudes de mesure respectives.

Pour le modèle cinétique développé, trois données d'entrée sont des sources d'erreur potentielles :

- Facteur pré-exponentiel
- Energie d'activation
- Température
- L'état d'avancement au pas de calcul  $i$

Une dernière source d'erreur provient de la prise en compte non pas de la dérivée exacte de l'avancement mais d'un taux d'accroissement qui engendre un calcul pas à pas. Dès lors, les erreurs de calcul vont se sommer à chaque pas de temps. L'expression analytique de l'incertitude à un pas de temps  $i+1$  est alors la suivante :

$$\begin{aligned}
 u^2(\alpha_{i+1}) = & \left[ \exp\left(\frac{-E(\alpha_i)}{RT_i}\right) \cdot dt \right] \times u(A'(\alpha_i))^2 \\
 & + \left[ \left(-\frac{A'(\alpha_i)}{RT_i}\right) \exp\left(\frac{-E(\alpha_i)}{RT_i}\right) \cdot dt \right] \times u(E(\alpha_i))^2 \\
 & + \left[ \left(\frac{A'(\alpha_i)}{RT_i^2}\right) \exp\left(\frac{-E(\alpha_i)}{RT_i}\right) \cdot dt \right] \times u(T)^2 \\
 & + u(\alpha_i)^2
 \end{aligned} \tag{69}$$

L'équation (69) fait apparaître toutes les sources d'erreurs possibles se propageant tout au long du calcul. Cependant, le logiciel AKTS ne fournit pas une incertitude propre au facteur pré-exponentiel et à l'énergie d'activation mais uniquement le coefficient de corrélation entre les données expérimentales et les valeurs calculées pour tout état d'avancement. Dès lors, l'expression finale de l'incertitude considérée pour le calcul est la suivante :

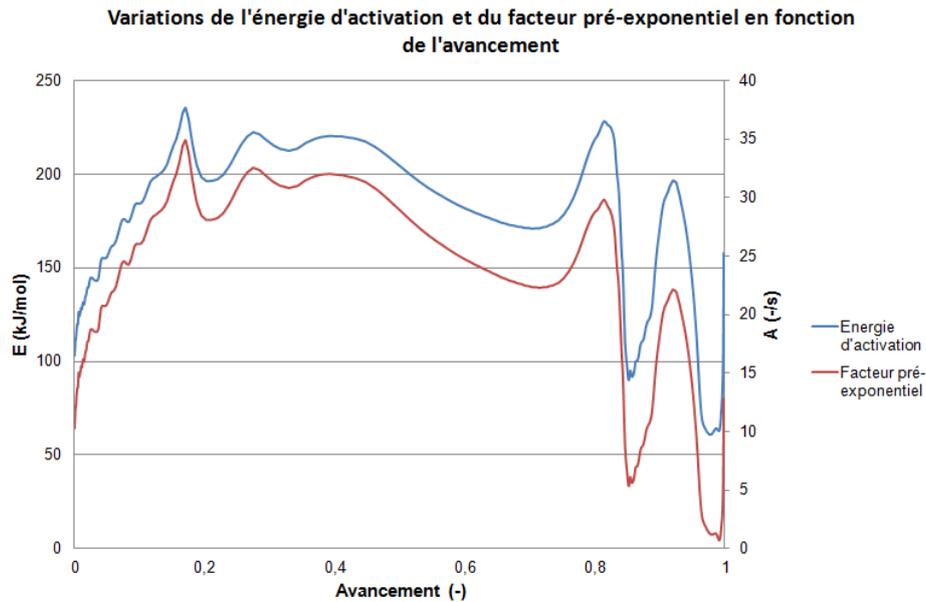
$$\begin{aligned}
 u^2(\alpha_{i+1}) = & dt \times (1 - R_i^2) \\
 & + \left[ \left(\frac{A'(\alpha_i)}{RT_i^2}\right) \exp\left(\frac{-E(\alpha_i)}{RT_i}\right) \cdot dt \right] \times u(T)^2 \\
 & + u(\alpha_i)^2
 \end{aligned} \tag{70}$$

avec  $R_i^2$  le coefficient de corrélation fourni en sortie de calcul AKTS et  $dt$  le pas de temps fixé par l'utilisateur du modèle cinétique.

Tous les paramètres de l'équation (70) sont alors connus à l'exception de l'incertitude sur la température. Pour les deux sous-modèles développés, les mesures de température fournies en entrée sont effectuées par des thermocouples de type K, de classe 1. Une incertitude de 1% est alors couramment prise en compte pour de tels instruments de mesure. Cette valeur sera alors considérée.

L'intégration de l'équation (9) dans un logiciel de calcul a fourni une valeur maximale de l'ordre de 3% d'erreur cumulée. Cette faible valeur s'explique notamment par la puissance de l'outil d'optimisation des paramètres cinétiques inclus dans AKTS. Dès lors, les incertitudes en sortie de ce logiciel de post-traitement sont particulièrement faibles. Il en est donc de même pour le modèle cinétique développé au cours de ces travaux de thèse.

Le calcul présenté ici constitue une première étape dans le calcul des incertitudes associées au modèle cinétique. En effet, l'équation (68) n'est valable que pour des variables indépendantes. Or, la Figure 106 montre que les quantités  $\left(\frac{A'(\alpha_i)}{RT_i^2}\right)$ ,  $\exp\left(\frac{-E(\alpha_i)}{RT_i}\right)$  et  $\alpha_i$  ne le sont pas.



Cependant, leurs incertitudes croisées ne sont pas connues pour le moment. L'estimation proposée précédemment (environ 3% d'erreur sur le résultat final) ne constitue donc qu'une limite basse de cette erreur.

Les travaux sur ce point doivent donc être continués afin d'approfondir les différentes questions soulevées par cette première approche du calcul des incertitudes du modèle développé.

#### 4.3.2.6 Bilan sur la validation

La validation des différents développements réalisés sur la modélisation de la pyrolyse par l'approche isoconversionnelle a été menée en trois étapes. Dans un premier temps, il s'agissait de comparer les résultats numériques aux données obtenues expérimentalement. Pour ce faire, des essais ATG ont été simulés pour quatre matériaux et les résultats obtenus associés aux thermogrammes correspondants. Les coefficients de corrélation entre les courbes expérimentales et numériques étant supérieurs à 0,99 pour tous les matériaux, la simulation de la dégradation thermique par le modèle cinétique a été validée.

Dans un second temps, la capacité du modèle à reproduire l'influence de la vitesse de chauffage sur les résultats a été testée. De même que pour la simulation d'essais ATG, l'accord entre données expérimentales et numériques est excellent.

Par la suite, la méthodologie de calcul du  $\alpha_{FEU}$  a été évaluée sur un cas particulier. La valeur de l'avancement dans le mécanisme de décomposition thermique obtenue expérimentalement et celle obtenue après calcul étaient alors parfaitement cohérentes. Cette partie du modèle est donc également validée.

Enfin, les incertitudes sur les données de sortie ont été évaluées. Il a alors été obtenu que le modèle mis au point est particulièrement fidèle et n'est pas soumis à d'importantes incertitudes lorsque la valeur finale de l'avancement est considérée.

## **4.4 Comparaison modèle par « triplet cinétique » / modèle isoconversionnel**

Les trois précédents sous-chapitres ont détaillé la réflexion ayant mené à la mise au point du modèle cinétique ainsi que la méthodologie appliquée pour sa construction puis les différentes étapes de la vérification et de la validation de l'outil numérique créé. Or, comme cela a été décrit dans le Chapitre 2 de ce manuscrit, plusieurs approches de modélisation de la pyrolyse sont utilisées dans le domaine de l'incendie. Lorsque l'on considère les modèles dits chimiques, deux de ces approches sont privilégiées : celle dite du « triplet cinétique » et celle dite « isoconversionnelle ». L'objectif de ce sous-chapitre est alors d'assurer la pertinence de développer un nouveau modèle basé sur l'approche isoconversionnelle alors que des possibilités étaient offertes par les outils numériques tels que FDS ou GPyro.

Le logiciel FDS étant majoritairement utilisé dans le cadre de reconstitution de sinistres au Laboratoire Central, le modèle de pyrolyse implémenté dans ce code est considéré comme étant la référence pour l'approche « triplet cinétique ». L'équation reliant le taux d'avancement à la température s'exprime alors comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (71)$$

Les trois paramètres A, E et n doivent être définis par l'utilisateur pour chaque réaction modélisée. Les différentes méthodes pour la détermination de ces valeurs ont été présentées dans le Chapitre 2. Dans FDS, l'ordre de la réaction est par défaut égal à 1 et aucune indication n'est fournie afin d'en déterminer la valeur exacte à partir d'essai ATG. Dès lors, dans la suite de cette partie, tous les calculs d'avancement seront réalisés pour  $n = 1$ . Cependant, l'appellation modèle par « triplet cinétique » sera tout de même employée afin de caractériser cette approche de la modélisation de la pyrolyse.

Les développements menés dans le cadre de ces travaux de thèse ont favorisé l'utilisation de l'approche dite isoconversionnelle car il n'est pas nécessaire de faire des hypothèses et de détailler un mécanisme à plusieurs étapes. Cela semble plus à même de prendre en compte tous les aspects physico-chimiques de cette transformation de la matière sous l'effet d'un incendie. Afin d'évaluer la pertinence d'un tel choix, la partie suivante propose plusieurs comparaisons de résultats obtenus suite à l'application des deux approches à divers matériaux.

Les deux approches considérées ont été modélisées sous Scilab en prenant compte le taux d'accroissement de la loi d'Arrhénius.

### **4.4.1 Comparaison sur des mécanismes mono-réactionnels**

Dans un premier temps, la comparaison entre les résultats obtenus par la méthode dite « triplet cinétique » et la méthode dite « isoconversionnelle » est effectuée sur deux matériaux se dégradant en une seule étape. Les matériaux considérés sont identiques à ceux sélectionnés dans le paragraphe 4.3.2.1 de ce mémoire c'est-à-dire l'ABS et le plâtre.

Avec la méthode « triplet cinétique » un calcul des paramètres cinétiques est basé sur l'intensité du pic de perte de masse, la température correspondante à ce pic, la vitesse de chauffage et la proportion de matière ayant réagi. Dans le cas présent, du fait qu'une seule réaction compose le mécanisme de dégradation des matériaux, il est considéré que l'intégralité de la matière réagit.

Pour rappel, les expressions littérales de ces propriétés sont les suivantes :

$$E = \frac{e \cdot r_p}{Y_0} \cdot \frac{RT_p^2}{\dot{T}}$$

$$A = \frac{e \cdot r_p}{Y_0} \exp\left(\frac{E}{RT_p}\right) \quad (72)$$

Dans les expressions précédentes,  $r_p$  correspond à l'intensité du pic de vitesse de perte de masse considéré,  $Y_0$  à la proportion de matériau mise en jeu dans la réaction concernée par le calcul,  $T_p$  à la température correspondant à  $r_p$  et  $\dot{T}$  à la vitesse de chauffage.

Le thermogramme traité ainsi que les coefficients cinétiques obtenus après calculs sont fournis dans le Figure 107.

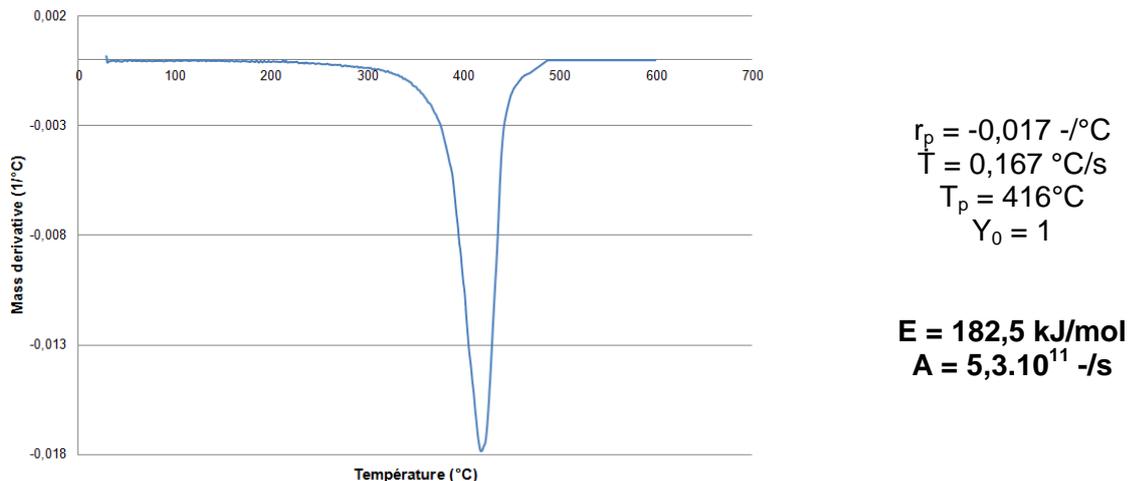


Figure 107 : Méthode « triplet cinétique » appliquée à la première réaction de l'ABS (thermogramme et propriétés cinétiques)

La dégradation thermique selon les deux approches présentées précédemment a été réalisée, c'est-à-dire que la résolution numérique de l'équation (66) sous Scilab, et les résultats obtenus comparés avec les valeurs expérimentales relevées à l'ATG suite à l'analyse à 10°C/min de 10 mg de matériau.

Avant de présenter les résultats obtenus dans le cadre de cette comparaison, la Figure 108 présente les évolutions de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement pour les deux modèles considérés.

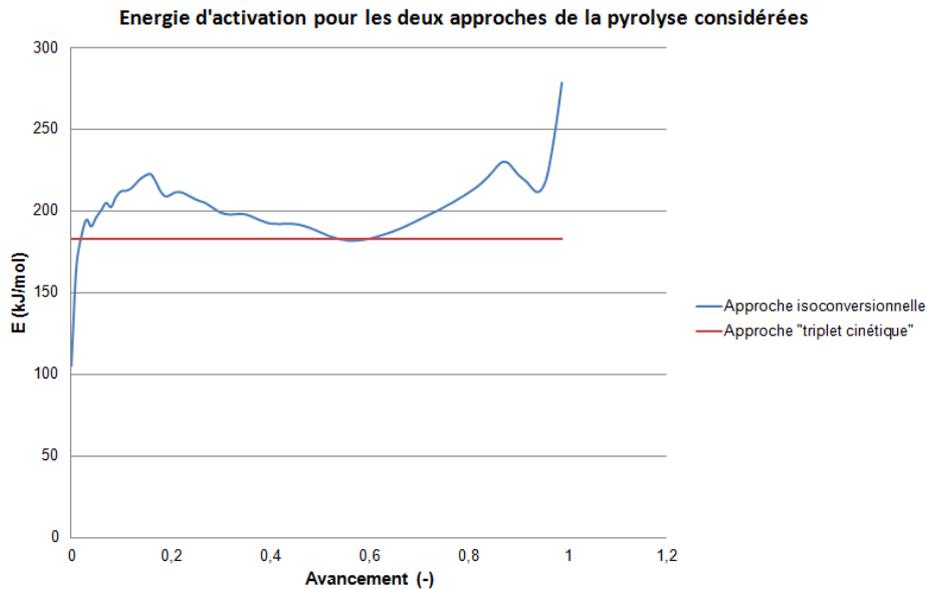


Figure 108 : Evolutions de l'énergie d'activation pour les deux approches de la pyrolyse considérées pour l'ABS

A partir de ces données cinétiques, la Figure 109 présente les courbes résultant des calculs et expérience conduits.

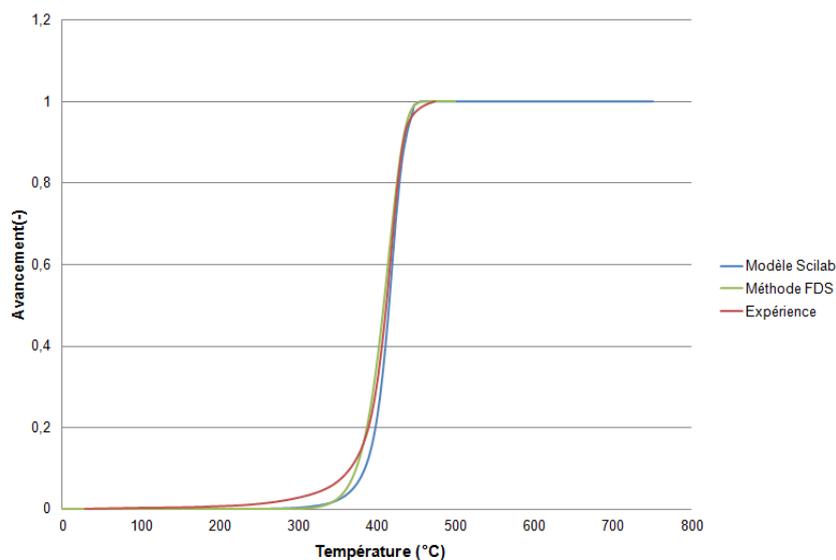
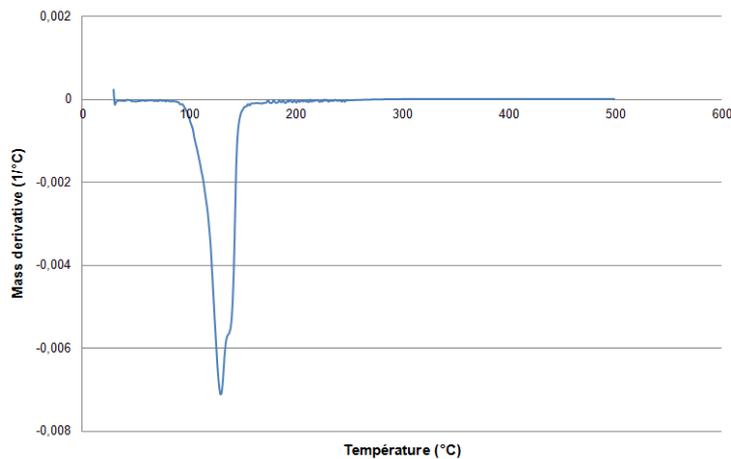


Figure 109 : Résultats obtenus avec les deux modèles de pyrolyse et comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues à l'ATG et pour l'ABS

Les trois courbes présentées sur la figure précédente montrent un bon accord entre les deux calculs effectués et les données expérimentales. Ce matériau ne permet donc pas de discriminer les deux approches de la modélisation de la pyrolyse du fait de la correcte représentation qu'elles proposent.

Le second matériau considéré est le plâtre. La première réaction de dégradation thermique de ce matériau consiste en une double déshydratation. Le Figure 110 présente le thermogramme traité ainsi que les valeurs des propriétés cinétiques calculées en considérant l'approche « triplet cinétique » implémenté dans le logiciel FDS.



$$r_p = -0,0069 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\dot{T} = 0,167 \text{ } ^\circ\text{C/s}$$

$$T_p = 130^\circ\text{C}$$

$$Y_0 = 1$$

$$E = 25,3 \text{ kJ/mol}$$

$$A = 6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Figure 110 : Méthode "FDS" appliquée à la première réaction du plâtre (thermogramme et propriétés cinétiques)

De même que pour l'ABS, les évolutions de l'énergie d'activation sont présentées sur la Figure 111.

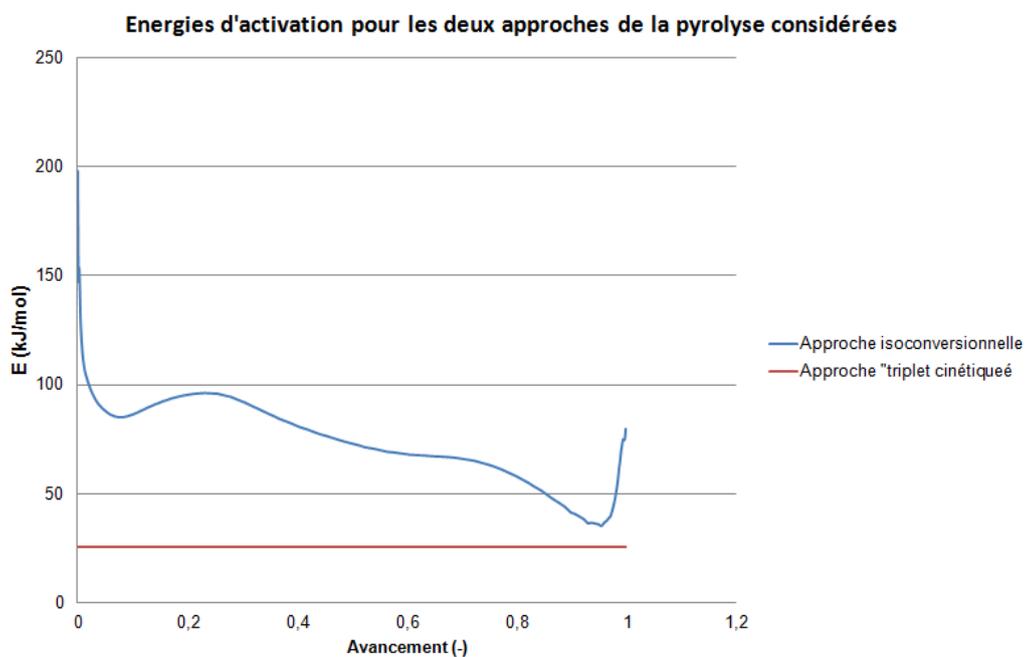
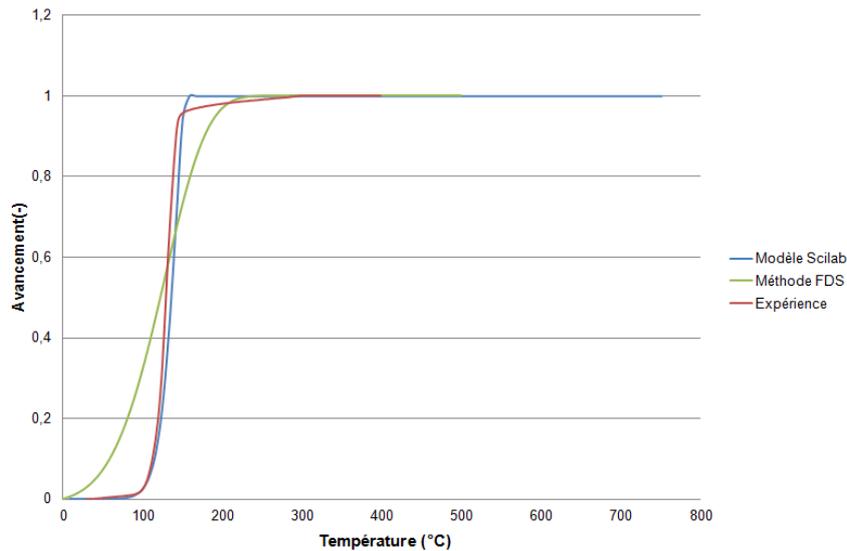


Figure 111 : Evolutions de l'énergie d'activation pour les deux approches de la pyrolyse considérées pour le plâtre

Les résultats des calculs effectués sont présentés sur la Figure 112.



**Figure 112 : Résultats obtenus avec les deux modèles de pyrolyse et comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues à l'ATG et pour le plâtre.**

Pour ce matériau, d'importantes différences sont visibles entre les courbes obtenues par l'approche « triplet cinétique » et l'approche isoconversionnelle. En effet, la modélisation de la dégradation thermique par la méthode FDS montre un début de réaction pour une température proche de 0°C et une fin de réaction pour une température plus élevée que celle relevée lors de l'essai ATG. Cette mauvaise représentation de l'évolution de l'avancement en fonction de la température est due aux faibles valeurs des propriétés cinétiques intégrées calculées selon les préconisations du guide technique de FDS comme cela est d'ailleurs visible sur la Figure 111. Les explications de ce phénomène sont fournies dans le paragraphe suivant.

L'objectif de cette partie du mémoire était de comparer les résultats obtenus via deux approches de la modélisation de la pyrolyse d'un matériau. Cette étude comparative a été menée sur deux matériaux d'usage courant pour lesquels seule la première réaction de décomposition thermique a été considérée. Il a alors été observé que si l'approche isoconversionnelle permet une reproduction fidèle des résultats expérimentaux pour les deux matériaux, ce n'est pas le cas pour l'approche « triplet cinétique ». En effet, dans le cas particulier du plâtre, où la réaction de déshydratation concerne une faible proportion du matériau et se produit à relativement faible température, les résultats obtenus ne sont pas en accord avec l'expérience.

Toutefois, avant de conclure sur la méthode la plus à même de modéliser avec fiabilité le comportement d'un matériau lorsqu'il est soumis à une sollicitation thermique, le même travail est effectué sur des matériaux se dégradant en plusieurs étapes.

#### **4.4.2 Comparaison sur des mécanismes pluri-réactionnels**

Afin d'évaluer la pertinence des deux modèles de pyrolyse précités, l'évolution de l'avancement en fonction de la température a été calculée pour deux matériaux : le PET et le plâtre dont le mécanisme de dégradation thermique a été considéré dans son intégralité.

Lors de l'application du modèle dit « triplet cinétique » sur les mécanismes mono-réactionnels, la variable  $Y_0$  correspondant à la proportion de matière réagissant lors de la dégradation thermique du matériau avait été fixée à 1. Dans cette partie de la comparaison entre les deux modèles, il est désormais nécessaire de déterminer la proportion de matière mise en jeu dans chaque réaction afin d'intégrer cette donnée à la modélisation effectuée. Ainsi, si le

mécanisme réactionnel est composé de deux réactions, deux valeurs  $Y_1$  et  $Y_2$  sont définies telles que  $Y_1$  corresponde à la proportion de masse mise en jeu dans la première réaction et  $Y_2$  à celle mise en jeu dans la seconde réaction. De plus,  $Y_1 + Y_2 = 1$ .

L'objectif de ce travail étant d'appliquer le modèle cinétique développé à tout type de matériaux, les différentes réactions constituant le mécanisme réactionnel de décomposition thermique peuvent être successives, parallèles ou concurrentes.

Le premier matériau étudié est le PET. Le mécanisme de décomposition thermique de ce thermoplastique est constitué de deux réactions consécutives comme cela est visible sur le thermogramme obtenu expérimentalement et présenté sur la Figure 113.

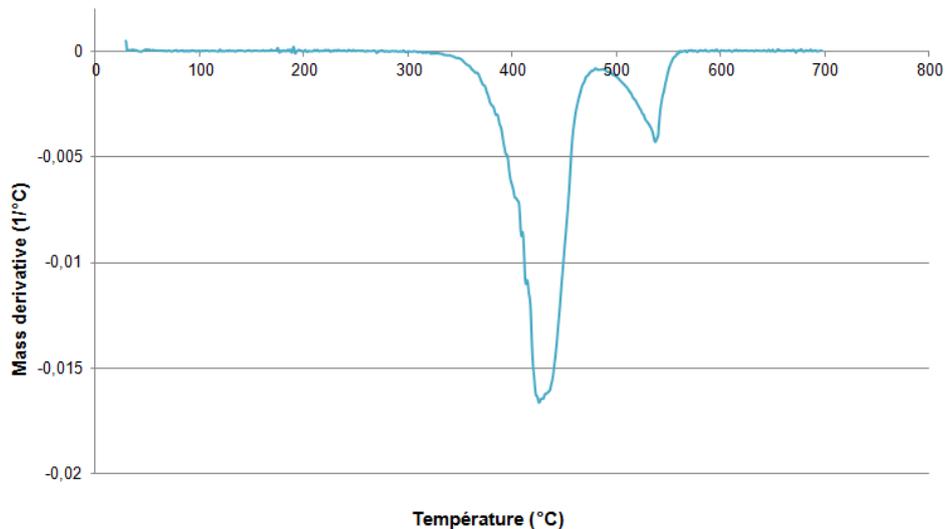


Figure 113 : Thermogramme du PET obtenu pour un essai réalisé sous air, à 10°C/min pour un échantillon de 10 mg

Appliquer la méthode « triplet cinétique » à un tel matériau revient à résoudre le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{d\alpha_1}{dt} = Y_1 \cdot A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT(t)}\right) \cdot (1 - \alpha_1) \\ \frac{d\alpha_2}{dt} = Y_2 \cdot A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT(t)}\right) \cdot (1 - \alpha_2) \\ \alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \end{cases} \quad (73)$$

Ce système contient donc six paramètres qui doivent être définis à partir du thermogramme fourni en Figure 113. De par sa définition, le modèle précédent considère les deux réactions de dégradation thermique du PET comme parallèles, c'est-à-dire que ces réactions partent du même réactif mais conduisent à des produits différents.

Les valeurs obtenues après application des équations 0 sont :

- $E_1 = 207,4 \text{ kJ/mol}$  ;  $A_1 = 2,9 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  ;  $Y_1 = 0,85$
- $E_2 = 330,5 \text{ kJ/mol}$  ;  $A_2 = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$  ;  $Y_2 = 0,15$

Les évolutions des énergies d'activation en fonction de l'avancement pour les deux méthodes de modélisation de la pyrolyse sont alors les suivantes.

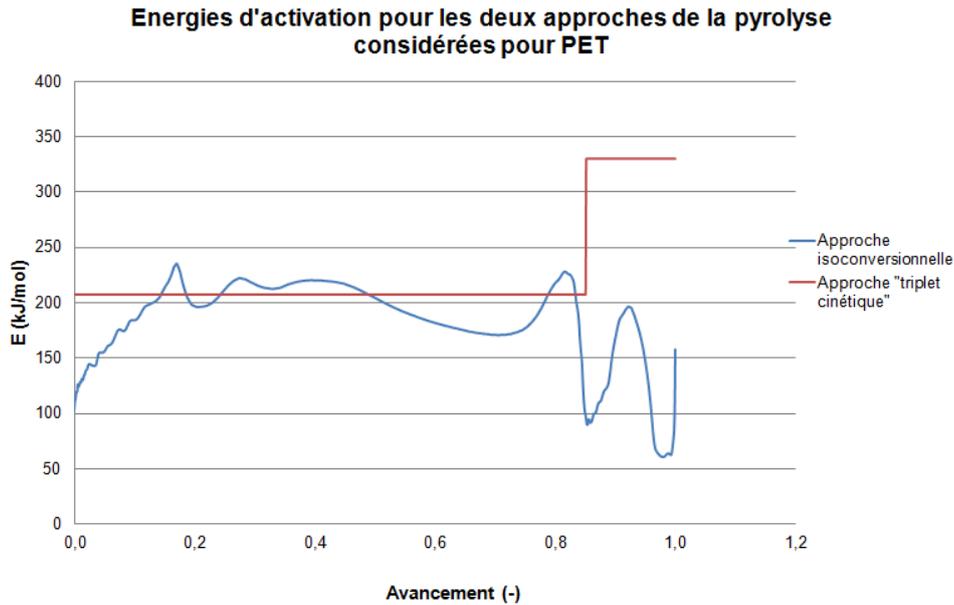


Figure 114 : Evolutions des énergies d'activation pour les deux approche de la modélisation de la pyrolyse pour le PET

Les résultats obtenus suite à la résolution de ce système ainsi que suite à l'application de la méthode isoconversionnelle sont présentés et comparés aux valeurs expérimentales sur la Figure 115.

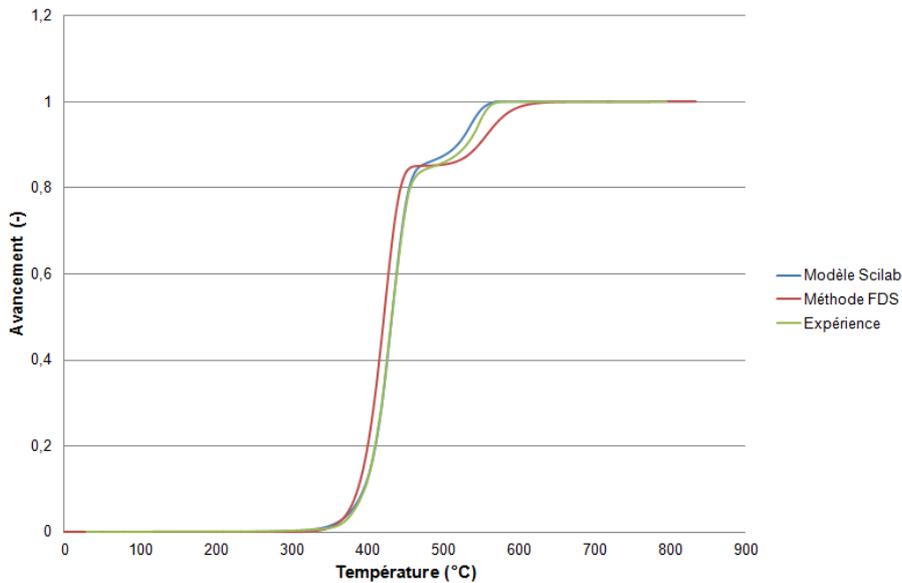


Figure 115 : Résultats obtenus avec les deux modèles et comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues à l'ATG pour le PET

La Figure 115 montre un très bon accord entre les courbes obtenues numériquement et la courbe expérimentale. Afin d'évaluer la qualité des deux modèles utilisés, le coefficient de corrélation entre chaque série de données numériques et les valeurs obtenues expérimentalement est calculé. Les résultats obtenus sont alors les suivants :

- Modèle isoconversionnel : 0,99
- Méthode « triplet cinétique » : 0,99

Les valeurs des coefficients de corrélation montrent que les deux méthodologies utilisées permettent une correcte reproduction de l'évolution de l'avancement en fonction de la

température. Toutefois, au vu des courbes obtenues, la modélisation réalisée par l'approche isoconversionnelle est plus fidèle en termes de températures de début et de fin de réactions.

Afin de disposer d'éléments supplémentaires pour conclure sur la pertinence des deux modèles étudiés, le plâtre est également analysé, son mécanisme de dégradation thermique étant considéré dans son intégralité cette fois ci. Ce matériau est particulièrement intéressant à étudier car il est présent sur de nombreuses scènes d'incendies et est donc susceptible d'être souvent pris en compte comme point de comparaison lors d'investigations post-incendie.

La Figure 116 présente les données expérimentales ayant servi de base à la détermination des paramètres cinétiques pour les deux réactions considérées.

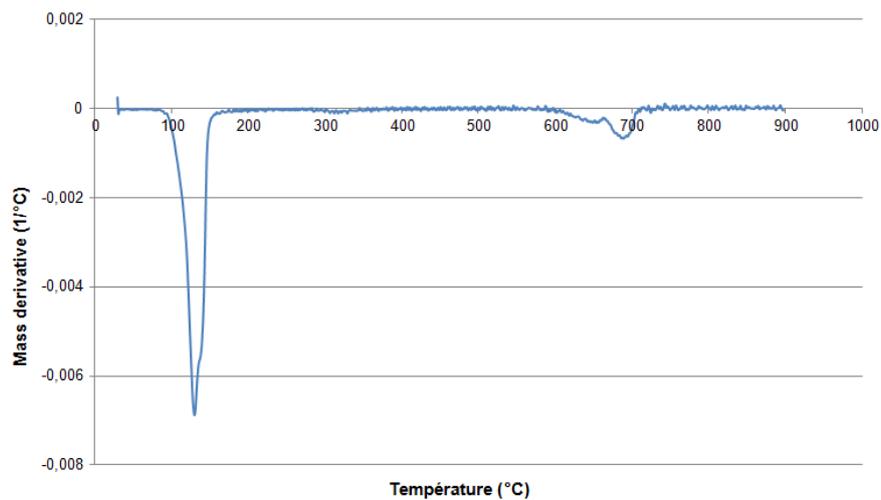


Figure 116 : Thermogramme du plâtre pour un essai ATG réalisé sous air, à 10°C/min pour un échantillon de 10 mg

Pour ce matériau, le système (73) a été résolu avec les paramètres suivants :

- $E_1 = 30,9 \text{ kJ/mol}$  ;  $A_1 = 40,4 \text{ s}^{-1}$  ;  $Y_1 = 0,82$
- $E_2 = 67,6 \text{ kJ/mol}$  ;  $A_2 = 7,4 \text{ s}^{-1}$  ;  $Y_2 = 0,18$

Les résultats des deux modélisations ainsi que l'évolution de l'avancement en fonction de la température déterminée expérimentalement sont présentés dans la Figure 117.

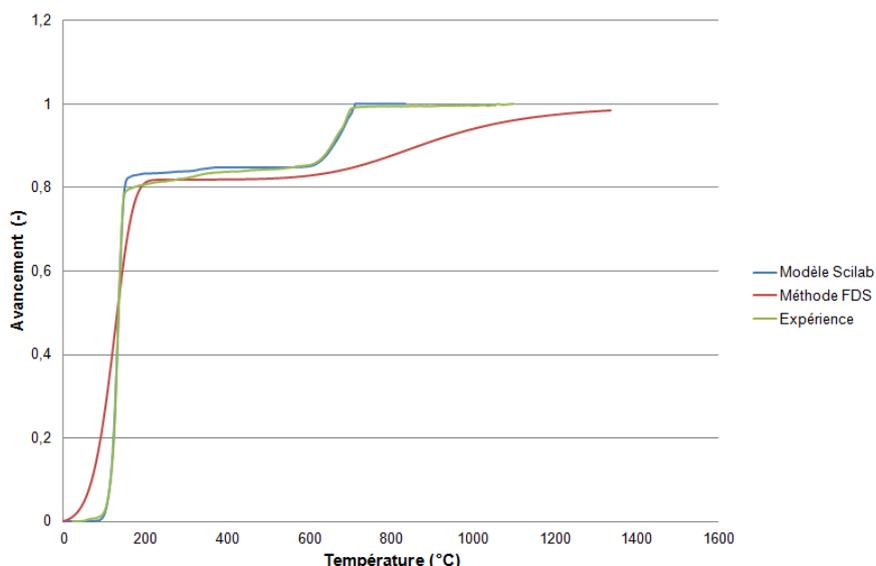


Figure 117 : Résultats obtenus avec les deux modèles et comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues à l'ATG pour le plâtre

Pour ce matériau, la partie 1 de ce sous-chapitre avait permis de statuer sur la qualité de la modélisation de la première réaction du mécanisme de dégradation thermique de ce matériau. L'objectif ici est donc de déterminer si l'association des deux réactions modifie le précédent résultat obtenu ainsi que d'évaluer la qualité de la modélisation de la seconde réaction.

La Figure 117 montre alors une importante disparité entre la courbe obtenue grâce au modèle cinétique développé lors de ces travaux de thèse et celle obtenue suite à la résolution du système représentatif du modèle utilisé par le logiciel FDS. Finalement, il est possible de conclure que si les réactions pour lesquelles une importante proportion du matériau réagit sont correctement modélisées ce n'est pas le cas des réactions qui concernent une faible fraction massique de matière.

#### 4.4.3 Bilan de cette comparaison

L'objectif de ce paragraphe a consisté à comparer deux méthodes différentes pour calculer la cinétique de dégradation d'un matériau. Le modèle « triplet cinétique » présuppose un schéma réactionnel afin de calculer réaction par réaction les paramètres cinétiques du mécanisme de dégradation thermique. Il nécessite donc la détermination, à partir d'essais ATG, d'un triplet cinétique composé du facteur pré-exponentiel, de l'énergie d'activation et de l'ordre pour chaque réaction de ce mécanisme. Le deuxième modèle, basé sur l'approche isoconversionnelle de la modélisation de la pyrolyse, détermine directement, à partir de cinq essais ATG, les relations  $E(\alpha)$  et  $A(\alpha)$ . Les résultats obtenus ont été comparés aux évolutions de l'avancement en fonction de la température déterminées.

Il a alors été constaté que pour une importante proportion du matériau dégradée par une réaction de dégradation thermique, les deux modèles fournissent une représentation correcte de l'avancement en fonction de la température. Cependant, lorsque la réaction prise en compte ne concerne qu'un faible pourcentage de la masse totale réagissant, l'approche dite par « triplet cinétique » tend à en sous-estimer la vitesse. De ce fait, la plage de températures sur laquelle se déroule la réaction en question est plus importante qu'elle ne l'est dans la réalité.

A l'inverse, la prise en compte de paramètres cinétiques variant en fonction de l'avancement de la dégradation thermique du matériau analysé permet une bonne reproduction des différentes réactions qui composent le mécanisme. L'évolution de la vitesse de réaction est régulée, i.e. augmente ou diminue en fonction de la quantité de matière disponible pour la réaction considérée, par une variation pas à pas du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation et ce pour tous les matériaux analysés dans le cadre de ces travaux de thèse.

Le modèle de pyrolyse, basé sur la détermination d'un triplet cinétique pour chaque réaction du mécanisme de dégradation thermique, présent dans de nombreux codes de calcul tels que FDS ou GPyro est actuellement très majoritairement utilisé, notamment pour la modélisation des termes sources d'un incendie, dans la communauté incendie française et internationale. Or, il a été vu précédemment qu'il nécessite la détermination d'un triplet de données pour chaque étape de la dégradation. La méthodologie d'obtention de ces propriétés cinétiques qui est préconisée par le Technical Guide de ce code, (McGRATTAN, et al., 2010-1), ne permet pas une reproduction fidèle des différentes étapes de la décomposition thermique de tous les matériaux, notamment quand plusieurs réactions composent le mécanisme réactionnel. De plus, lorsque le mécanisme réactionnel de dégradation thermique du matériau considéré est multi-étapes, les différentes réactions le composant sont considérées comme étant parallèles. Or, ce n'est pas nécessairement le cas pour tous les matériaux. La prise en compte de la physique de dégradation thermique n'est donc pas assurée par ce biais. L'approche isoconversionnelle semble alors plus appropriée pour simuler la dégradation thermique d'un matériau

## **4.5 Comparaison numérique / expérimental**

### ***4.5.1 Méthodologie***

Les développements menés dans le cadre de la mise en place d'un modèle cinétique basé sur l'approche isoconversionnelle de la pyrolyse ont été détaillés dans ce chapitre. La cinétique de dégradation thermique de matériaux sains a alors, en partie, pour objectif l'évaluation de l'impact de la sollicitation thermique calculée par FDS ou tout autre code de calcul numérique pour les différents scénarios modélisés et ce pour tous les points de comparaison choisis par l'investigateur au cours de son enquête.

Ce paragraphe décrit la méthode semi-quantitative qui a alors été mise en place afin d'évaluer le réalisme de chaque scénario simulé dans l'objectif de réaliser un classement en terme de probabilité d'occurrence.

A chaque point de comparaison est associé un facteur correspondant à la fiabilité des informations pouvant être obtenues via l'élément considéré. Par exemple, il a été vu dans le Chapitre 3 que le comportement du matériau « PVC » est particulièrement intéressant et répétable dans le cadre d'études sain / brûlé. A l'inverse la réaction de l'ABS et du PET est parfois plus complexe, notamment lorsque la sollicitation thermique n'a permis que la réaction de certains adjuvants. Dès lors, lorsqu'un échantillon de PVC sera analysé, par la méthode décrite dans ce chapitre, dans le cadre d'une investigation post-incendie, le poids accordé à ce matériau sera supérieur à celui associé à un échantillon de PET ou de PMMA.

La méthode semi-quantitative repose donc à la fois sur les études de comparaison sain / brûlé (voir Chapitre 3) et sur la méthode qui utilise le degré d'avancement  $\alpha_{FEU}$  du matériau. Parallèlement à ces deux méthodes d'analyses d'échantillons dégradés développées, de très nombreuses informations peuvent également être obtenues via une étude visuelle des éléments de la scène d'incendie. Par exemple, l'absence de fonte d'un thermoplastique permet l'obtention d'une température maximale atteinte dans l'environnement de ce dernier.

Une pondération de telles informations doit donc également être réalisée. En effet, un point important à prendre en considération est la capacité des codes de calcul à reproduire certains phénomènes physiques. A titre d'exemple, considérons un élément dégradé par un contact direct avec une flamme. Par exemple, la fonte de l'aluminium permet de déterminer qu'une température d'environ 650°C a été atteinte dans son environnement. Lors de la simulation numérique, le point de comparaison se situera alors dans la flamme. Or, le calcul de la température au sein de flamme n'est pas parfaitement résolu par FDS, ce qui entraîne une grande incertitude sur les valeurs obtenues. Dès lors, le poids correspondant à ce point de comparaison sera abaissé afin de prendre en compte cette incertitude de calcul (THIRY, et al., 2010).

Le système de pondération suivant est alors mis en place. Lorsqu'un matériau n'est pas parfaitement caractérisé (par exemple, la carbonisation du bois, un bris de vitre) ou que l'incertitude associée aux conditions de calculs est importante, son coefficient de fiabilité sera de 1. A l'inverse, un élément parfaitement connu et fiable (la fonte d'un métal, un échantillon de PVC soumis à une étude sain / brûlé) aura un poids de 5. Le Tableau 22 fournit quelques exemples de points de comparaison associés à leurs coefficients.

Information provenant de :	Poids du point de comparaison
Non fonte d'un thermoplastique connu	5
Etude sain / brûlé sur du PVC	5
Etude sain / brûlé sur du plâtre	4
Etude sain / brûlé sur de l'ABS	3
Température de flamme	1

Tableau 22 : Quelques exemples de coefficients de pondération

Cependant, la méthode développée repose aussi sur la comparaison partie numérique / partie expérimentale du modèle cinétique développé. Comme expliqué précédemment, ce modèle cinétique permet d'obtenir deux degrés d'avancement : une valeur numérique et une expérimentale. Dès lors, afin d'estimer la vraisemblance d'un scénario modélisé vis-à-vis des dégradations relevées sur les différents points de comparaison analysés, un coefficient de vraisemblance est défini sur la base du calcul de  $\Delta\alpha = |\alpha_{\text{num}} - \alpha_{\text{FEU}}|$  pour chaque scénario et chaque point de comparaison.

Ces deux échelles de pondération ainsi que les valeurs du poids associé sont présentées dans le Tableau 23.

Modèle cinétique	Températures	Score
$ \Delta\alpha  < 0,05$	$ \Delta T  < 20\%$	1
$0,05 <  \Delta\alpha  < 0,1$	$20\% <  \Delta T  < 30\%$	0,6
$0,1 <  \Delta\alpha  < 0,2$	$30\% <  \Delta T  < 40\%$	0,3
$0,2 <  \Delta\alpha $	$40\% <  \Delta T $	0

Tableau 23 : Système de pondération des résultats obtenus sur les points de comparaison.

Lorsque les points de comparaison considérés ne fournissent qu'une information sur les niveaux de température atteints dans leur environnement (re-brûlage des suies, carbonisation du bois, etc.), la comparaison est réalisée sur entre l'information sur la température fournie par le point de comparaison et celle calculée par le code de calcul. Lorsqu'une différence entre des températures est considérée, il est possible de constater qu'une incertitude de 20% est acceptée (au vu du coefficient associé). Cette valeur peut paraître importante. Cependant, de très nombreuses sources d'incertitudes sont présentes lors de reconstitutions numériques de sinistres. Qu'il s'agisse du nombre très important de paramètres à définir par le modélisateur, des approximations propres au code de calcul utilisé ou de la détermination du potentiel calorifique initial de la scène d'incendie, l'incertitude associée à la modélisation en elle-même est couramment considérée comme

étant de l'ordre de 10 à 20%. Dès lors, une exigence trop importante en termes de niveaux de températures ne serait pas cohérente avec les limitations de l'outil numérique utilisé.

A l'inverse, l'écart acceptable entre les deux valeurs de l'avancement est plus faible. Ceci s'explique par le fait que l'incertitude de calcul associée à la détermination de ces données est particulièrement faible. Plus de détails sur ce point ont été fournis au paragraphe 4.3.2.5.

Les deux sources d'informations utilisées par la méthode semi-quantitative sont ensuite associées dans un tableau afin de permettre la détermination de la simulation représentant au mieux le déroulement effectif des événements. Un exemple de présentation de ce tableau final est fourni ci-dessous.

Point de comparaison	Poids	Scores du scénario 1	Scores du scénario 2	Scores du scénario 3
1	1	0,3	0,3	0,6
2	2	0,6	0,6	1
3	3	0	0,6	0,6
<b>Score final</b>	6	1,5	3,3	4,4
<b>Probabilité (%)</b>		<b>25</b>	<b>55</b>	<b>73</b>

Tableau 24 : Exemple de tableau de sortie d'étude

Le score final maximal est défini comme étant la somme des poids associés à tous les points de comparaison pris en compte. De plus, pour chaque scénario, les scores associés aux différents points de comparaison sont établis sur la base du Tableau 23 puis multipliés aux poids des points de comparaison associés. Le score final d'un scénario est alors calculé en additionnant les valeurs obtenues pour chaque multiplication *poids\*score*. La probabilité de vraisemblance est ensuite déterminée comme étant le ratio du score final pour le scénario considéré sur le score final maximal et le scénario qui possède la probabilité de vraisemblance la plus élevée est considéré comme étant le plus pertinent au vu de la scène d'incendie.

#### 4.5.2 Limites de cette approche

Le paragraphe précédent a exposé le principe de discrimination mis en place afin d'évaluer la pertinence des différents scénarios modélisés par l'investigateur ou l'expert. La conclusion de l'application de cette méthodologie est que le scénario fournissant le score le plus important est considéré comme le plus probable sans qu'un score minimal n'ait été défini. Or si la probabilité d'occurrence la plus élevée est de 30%, un tel scénario doit-il tout de même être considéré comme représentatif du déroulement du sinistre ? Dès lors, une valeur minimale doit être définie afin de conclure quant à la pertinence du scénario évalué.

Du fait des incertitudes de calcul propres à FDS, au modèle cinétique développé et le cas échéant aux températures déterminées par une simple étude sain / brûlé ou par une analyse visuelle, une probabilité proche de 100% serait beaucoup trop limitant. Cependant, une probabilité d'occurrence minimale de 75% permet la prise en compte de ces incertitudes de calcul tout en étant suffisamment restrictive pour le choix du scénario.

L'utilisation de l'outil numérique dans le cadre d'investigations post-incendies permet à l'enquêteur de visualiser le déroulement éventuel du sinistre correspondant aux différentes hypothèses qui selon lui peuvent conduire aux dégâts relevés sur la scène d'incendie. L'objectif est donc de permettre la discrimination d'une des hypothèses émises par l'application de la méthodologie détaillée tout au long de ce mémoire de thèse. Toutefois,

lors de l'évaluation des divers scénarios modélisés, deux cas de figure particuliers peuvent être rencontrés : deux scénarios ou plus présentent une probabilité d'occurrence supérieure à 75% ou à l'opposé, aucun scénario n'est pertinent au vu des résultats obtenus suite à l'application du modèle.

Dans la première situation, deux solutions peuvent être proposées à l'investigateur. La première et la plus favorable est lorsque la scène d'incendie est toujours accessible à l'investigateur ou l'expert. Dans une telle situation de nouveaux points de comparaison peuvent être définis et le modèle appliqué à un nombre plus important d'éléments. La multiplication du nombre de points de comparaison permet alors d'augmenter la probabilité de privilégier un des scénarios.

Cependant, dans le cas où des points de comparaison physiques supplémentaires ne peuvent être obtenus (scène d'incendie remise en état ou déblai trop important réalisé par les services d'intervention par exemple), les photographies de la scène d'incendie peuvent être utiles. Le chapitre 1 a fait le bilan des différents points de comparaison visuels pouvant être pris en compte. Quelques exemples sont la hauteur libre de fumées, le phénomène de « *clean-burn pattern* » des suies, la fonte ou non de matières thermoplastiques, les bris de vitrage... Tous ces éléments peuvent alors être considérés lors d'un second post-traitement des résultats obtenus via FDS lors de la simulation des différentes hypothèses énoncées par l'investigateur.

Dans le cas où aucun scénario ne semble pouvoir expliquer le déroulement du sinistre, la même méthodologie que dans le cas précédent peut être appliquée. Cependant, l'absence de concordance entre les premières données de terrain et les scénarios semble indiquer que les hypothèses émises ne correspondent pas aux faits réels. Ceci peut s'expliquer soit par un défaut de modélisation soit par le fait que les scénarios proposés sont effectivement faux. Afin de s'affranchir des erreurs de modélisation, les conditions de ventilation du feu ainsi que la charge calorifique initiale du foyer doivent être reproduites avec précision. Dans le cas où ces deux conditions initiales ne sont pas exactement connues par le modélisateur, les résultats des simulations doivent être traités avec beaucoup de précautions et ne pas être considérés comme représentant effectivement les événements.

## **4.6 Conclusions**

Afin d'améliorer la méthodologie « points de comparaison », la notion de temps d'exposition devait être intégrée au processus d'analyse de la sollicitation thermique subie par divers matériaux lors du sinistre investigué. Les outils expérimentaux actuels ne le permettant pas, une modélisation numérique *a posteriori* de la dégradation thermique a été envisagée. Pour ce faire, un modèle de dégradation thermique, basé sur la résolution de l'approche isoconversionnelle de la loi d'Arrhénius a été développé, afin de disposer des valeurs du degré d'avancement de la dégradation en fonction de la température et du temps.

Les données cinétiques  $E(\alpha)$  et  $A(\alpha)$  sont déterminées par post-traitement de plusieurs courbes ATG obtenues pour différentes vitesses de chauffage. Ce modèle de dégradation thermique a ensuite été incorporé à une méthode générale qui vise à comparer deux valeurs d'états d'avancement : une valeur dite expérimentale extraite d'une analyse ATG de l'échantillon et une valeur dite numérique issue d'un calcul de l'exposition au feu de l'échantillon. En ce qui concerne cette valeur numérique, elle est donnée par les températures calculées par FDS, ou tout autre code de calcul, aux positions des différents points de comparaison (voir l'étude sain / brûlé précédemment décrite) et ce pour tous les scénarios simulés numériquement. Pour la valeur dite expérimentale,  $\alpha_{FEU}$ , un essai ATG est mené sur le matériau brûlé. Il est ensuite reproduit numériquement en considérant que le

matériau a atteint un état d'avancement nommé  $\alpha_{FEU}$  durant l'incendie et que la dégradation thermique du matériau lors de l'essai ATG débute à cet état d'avancement particulier. Un changement de variables dans la loi d'Arrhénius permet alors un balayage de toutes les valeurs possibles pour ce  $\alpha_{FEU}$  et la valeur fournissant la meilleure reproduction de l'essai ATG correspond à l'état d'avancement atteint lors du sinistre.

Les différentes étapes de détermination de la valeur dite 'expérimentale' ont ensuite été vérifiées et validées en se basant sur la résolution exacte des équations constitutives du modèle ainsi que sur la capacité du modèle à fournir des résultats en accord avec les données expérimentales. Il a alors été observé que le modèle développé permet une correcte reproduction des essais ATG et que les valeurs des états d'avancements numériques,  $\alpha_{num}$ , et expérimentales,  $\alpha_{FEU}$ , calculées sont cohérentes avec les différentes valeurs déterminées expérimentalement.

Dans un dernier temps, les avantages de l'approche isoconversionnelle ont été évalués. Cette approche est très peu utilisée dans la communauté incendie internationale qui lui préfère l'approche dite par « triplet cinétique ». Or, les résultats obtenus lors de la comparaison entre ces deux approches montrent une reproduction plus fidèle des mécanismes de dégradation thermique par l'approche isoconversionnelle de la modélisation de la pyrolyse par rapport à la méthode couramment utilisée. Dès lors le travail de développement de code réalisé au cours de ces travaux de thèse est tout à fait pertinent au vu des objectifs visés, i.e. la reconstitution numérique de plusieurs scénarios pouvant expliquer le sinistre investigué et la discrimination de ces scénarios par la détermination de la sollicitation thermique subie par divers points de comparaison.

Cependant, le modèle développé a pour le moment uniquement été validé sur sa capacité à reproduire la dégradation thermique d'un matériau lors d'un essai ATG. Or, l'application finale de ces travaux de thèse nécessite une validation sur un cas réel d'incendie. Le Chapitre 5 propose alors une application de ces travaux à des essais grandeur réelle réalisés au LCPP.



# CHAPITRE 5.

## VALIDATION DES METHODES DEVELOPPEES : APPLICATION A UN ESSAI A GRANDE ECHELLE

---

Les chapitres 3 et 4 ont détaillé les méthodes expérimentales et numériques développées au cours de ces travaux de thèse dans l'objectif de fournir aux investigateurs post-incendies des outils supplémentaires dans la compréhension du déroulement des événements. Ces méthodes ont pour le moment notamment été validées via des essais réalisés à petites échelles en laboratoire. Or, les développements menés lors de ce doctorat ont vocation à être appliqués à des sinistres réels. Afin de s'assurer d'une possible transposition de ces travaux à un incendie, une validation de ces méthodes lors d'essais à grande échelle a été conduite.

Des essais ont été conduits dans un caisson d'entraînement de la Brigade des Sapeurs-Pompiers de Paris (BSPP). L'objectif de cette campagne d'essais est de dégrader thermiquement divers matériaux d'usage courant, positionnés sur une plaque de plâtre, et qui ont au préalable été instrumentés avec des thermocouples afin de connaître avec précision la sollicitation thermique subie. La comparaison entre les évolutions de la température mesurées et les résultats fournis suite à l'application des deux méthodologies décrites dans ce travail permettra leur validation sur un cas à grande échelle.

Le foyer et les matériaux cibles ont été disposés dans un caisson d'entraînement de la BSPP. Le principal avantage de cette structure est qu'elle a fait l'objet au préalable d'une campagne d'essais visant à déterminer la charge calorifique optimale pour permettre aux pompiers d'utiliser ce caisson sans pour autant être confrontés à de trop importants niveaux de températures et de rayonnement. Une cartographie de la sollicitation thermique en tout point du caisson était disponible avant l'essai propre à la thèse. Cette connaissance a priori est particulièrement importante car le but cette seconde campagne d'essais est d'obtenir différents niveaux de dégradation pour plusieurs matériaux et de s'assurer que les conditions thermiques soient suffisantes mais limitées ; une sollicitation thermique trop faible ne permettant pas l'initiation des réactions de dégradation thermique et des effets thermiques trop importants engendrant la combustion complète des cibles. Les principaux résultats de la première étude sont présentés avant de détailler le protocole expérimental des essais permettant l'obtention des matériaux dégradés et visant à la validation des méthodes mises en place. Les résultats obtenus suite à l'application des deux méthodologies d'investigation seront ensuite présentés avant de conclure quant à la pertinence de leur application à un cas réel d'incendie.

### **5.1 Campagne d'essais antérieure**

Suite à un accord-cadre conclu entre le LCPP et la Brigade des Sapeurs Pompiers de Paris, plusieurs séries d'essais ont eu lieu dans un caisson d'entraînement de la BSPP à Villeneuve-Saint-Georges. La Figure 118 propose une vue d'ensemble du caisson dans lequel ont eu lieu les essais. Les objectifs de ces essais étaient les suivants :

- Evaluer les niveaux de température et de flux thermique à l'intérieur de la structure pendant les phases du feu
- Evaluer et quantifier les phénomènes thermiques pendant les phases d'entraînement à l'extinction
- Recueillir les données nécessaires à la reconstitution numérique des essais



Figure 118 : Vue des caissons d'entraînement

### 5.1.1 Métrologie

L'instrumentation de cette première série d'essais consiste principalement en des mesures de température dans les deux premiers tiers du caisson, avec un maillage important en partie haute ( $h = 2,10$  m) et en partie basse ( $h = 0,90$  m). A ces thermocouples sont ajoutés six arbres verticaux montés sur des étais et un arbre de thermocouples à l'entrée du caisson.

Des mesures de flux thermique sont réalisées en partie basse à l'entrée du caisson pour évaluer l'exposition des stagiaires pendant les phases d'entraînement. Les fluxmètres sont positionnés à 1 m de hauteur.

Des sondes de mesure de vitesse (sondes de Pitot et anémomètre à fil chaud) sont placées au niveau des ouvertures pour quantifier les transferts de masse. Enfin, ces essais font l'objet d'enregistrement vidéo depuis l'intérieur et l'extérieur des caissons, et par le biais de caméras embarquées par les intervenants.

Le détail des équipements déployés sur site est fourni en Annexe 3.

Afin d'obtenir une cartographie des conditions thermiques dans le caisson, la position des thermocouples et des fluxmètres a été optimisée par le LCPP. La Figure 119 présente les emplacements choisis pour les capteurs.

Le positionnement de l'intégralité des capteurs est présenté en Annexe 3.

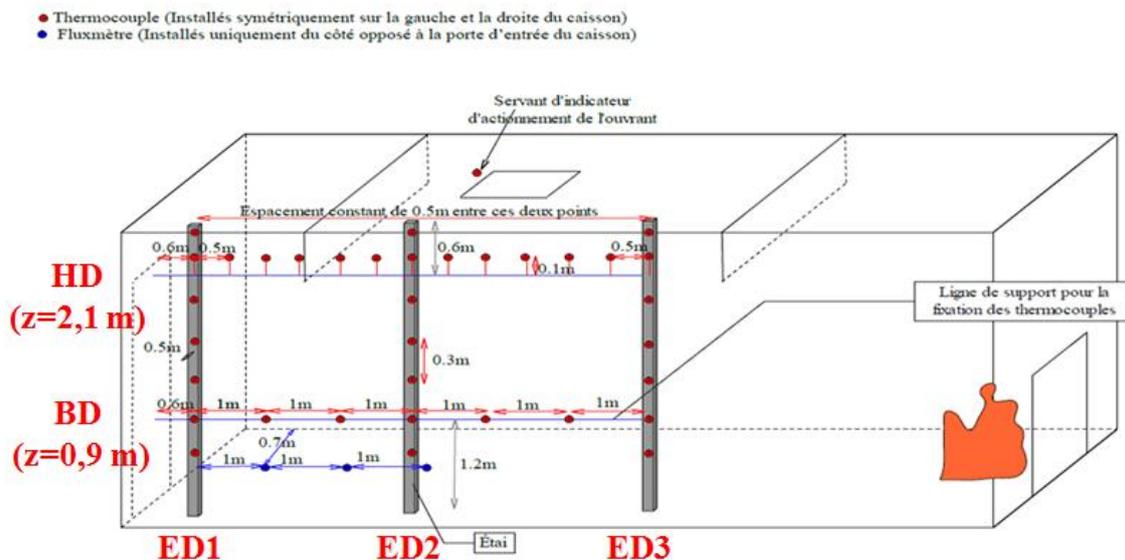


Figure 119 : Disposition des thermocouples dans le caisson (dans la hauteur, un thermocouple tous les 30 cm entre 0,6 et 2,4 m)

Sur la figure précédente, les acronymes HD, BD et ED signifient respectivement Haut Droit, Bas Droit et Etai Droit. De plus, seul le côté droit est représenté sur le schéma ci-dessus, mais cette instrumentation est symétrique par rapport à l'axe longitudinal du caisson. Les appellations des rangées sont alors HG, BG et EG avec G pour Gauche.

Les rangées de thermocouples ont été positionnées verticalement et horizontalement dans le caisson grâce à un système d'étais et de chaînes. Deux rangées de treize thermocouples sont réparties à une hauteur de 2,10 m à 50 cm de chacune des parois, répartis tous les 50 cm sur les sept premiers mètres de la structure. Deux rangées de sept thermocouples sont réparties à une hauteur de 1,2 m à 50 cm de chacune des parois, répartis tous les mètres et ce sur les sept premiers mètres de la structure. Enfin, les étais métalliques placés dans le caisson sont chacun équipés de quatre thermocouples supplémentaires afin de créer six arbres de six thermocouples.

## 5.1.2 Résultats

De par l'importante instrumentation mise en place dans le cadre de cette première série d'essais, de nombreux résultats ont été obtenus sur les flux reçus par les intervenants ainsi que sur la vitesse d'éjection des gaz de combustion à travers la porte. Cependant, comme l'objectif de l'étude dans le caisson est de valider en conditions réelles les méthodes développées au cours de la thèse, ce sont uniquement les relevés de températures qui vont être analysés.

Pour disposer d'éléments d'usage courant exposés à des niveaux de dégradation différents, des températures de l'ordre de 200°C à mi-hauteur et de 400°C en partie haute sont souhaitées. La Figure 120 montre les températures relevées à 1,50 et 2,10m sur les trois arbres ED1, ED2 et ED3.

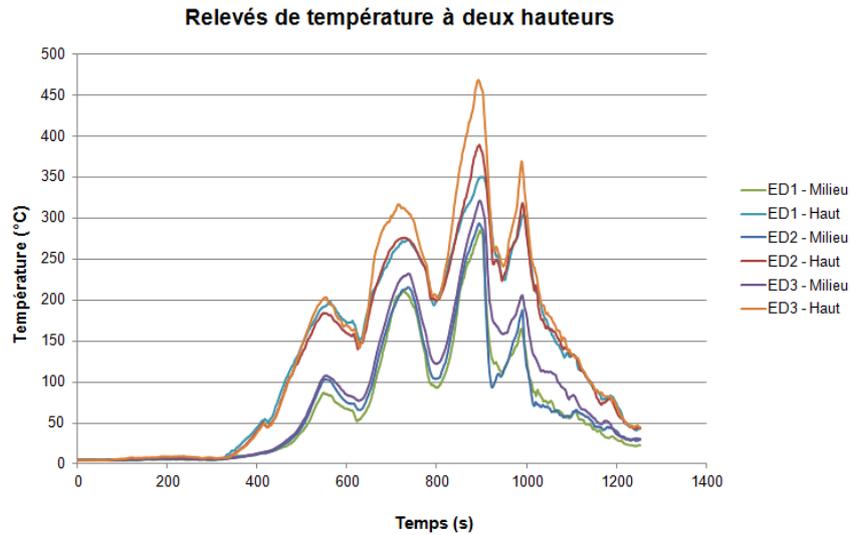
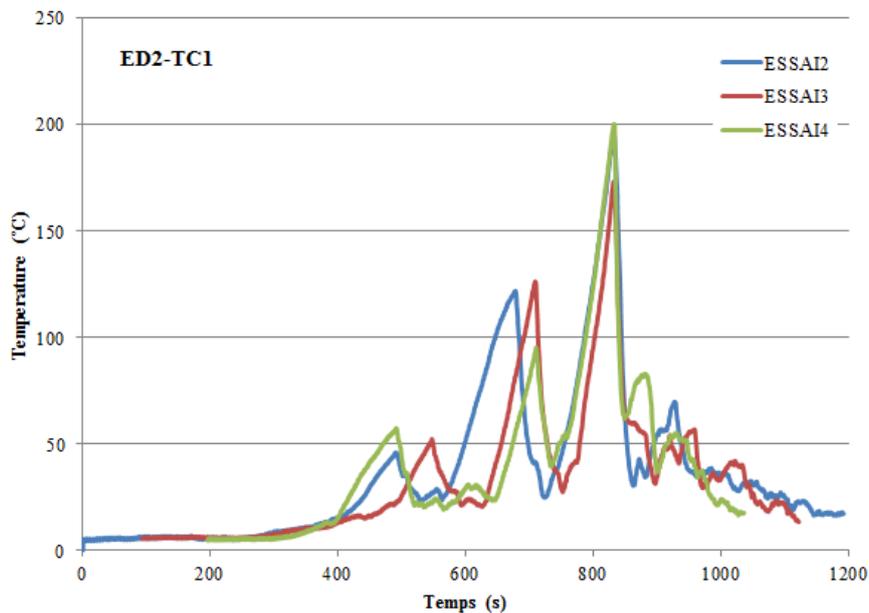


Figure 120 : Relevés de température à deux hauteurs sur les trois arbres à thermocouples ED1-ED2-ED3

Au vu de la Figure 120, un positionnement des éléments au niveau de l'arbre ED2 semble être le choix le plus pertinent car il permet l'obtention des niveaux de températures souhaités pour la dégradation des matériaux d'usage courant. Il s'agit désormais de s'assurer qu'atteindre de tels niveaux de température est reproductible d'un essai à l'autre. Pour ce faire, les résultats de trois essais ont été représentés sur la Figure 121.



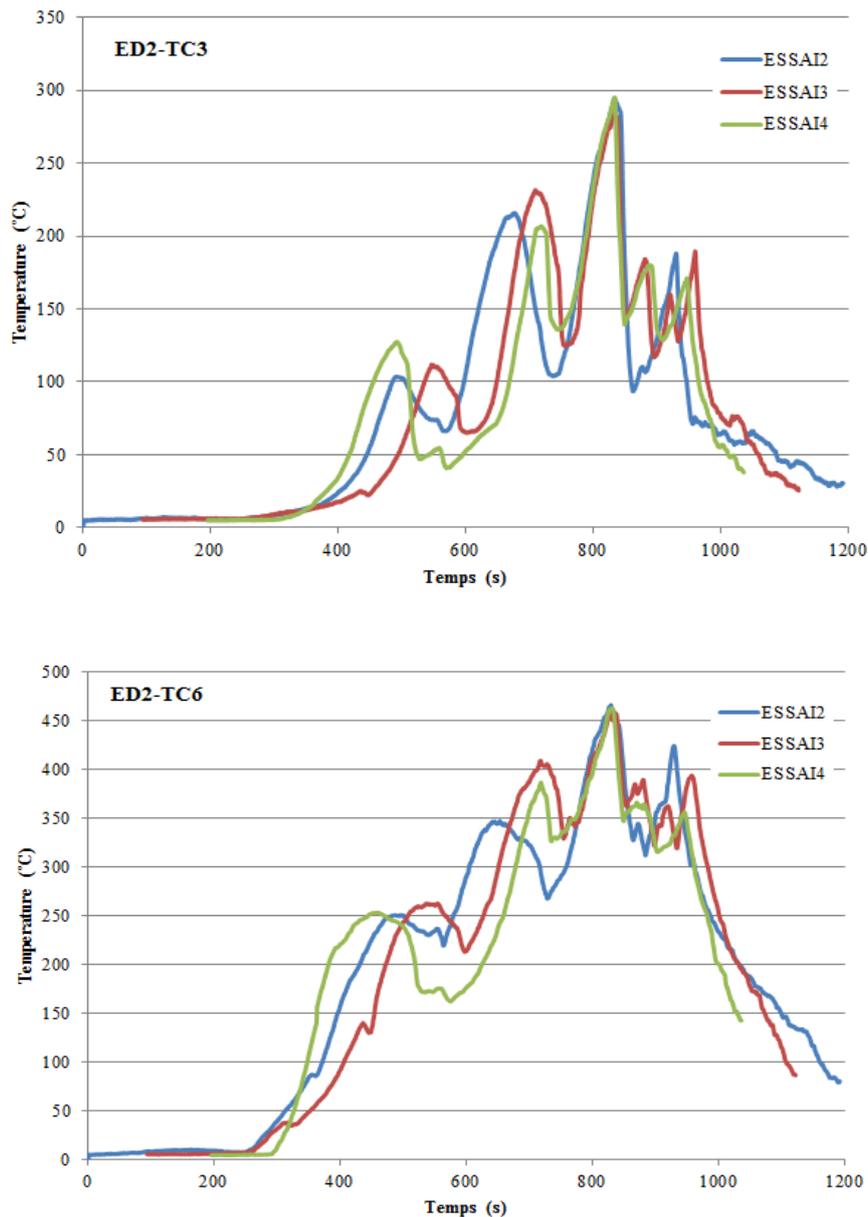


Figure 121 : Reproductibilité des essais pour les températures observées sur l'arbre ED2 et à trois hauteurs différentes

Les résultats présentés ci-dessus, à trois hauteurs de l'arbre ED2, montrent une très bonne reproductibilité des niveaux de températures atteints lors des essais en caisson. En effet, bien que quelques disparités temporelles soient visibles, les températures maximales relevées sont très proches lors des trois essais. Dès lors, il est possible de considérer de tels essais comme reproductibles.

Enfin, dans l'optique de dégrader plusieurs matériaux au cours d'un même essai, la symétrie par rapport à l'axe longitudinal du caisson des températures relevées est analysée. Pour ce faire, les valeurs obtenues durant l'essai 2 sur les arbres ED2 et EG2 sont comparées en trois hauteurs. La Figure 122 permet de visualiser les résultats obtenus.

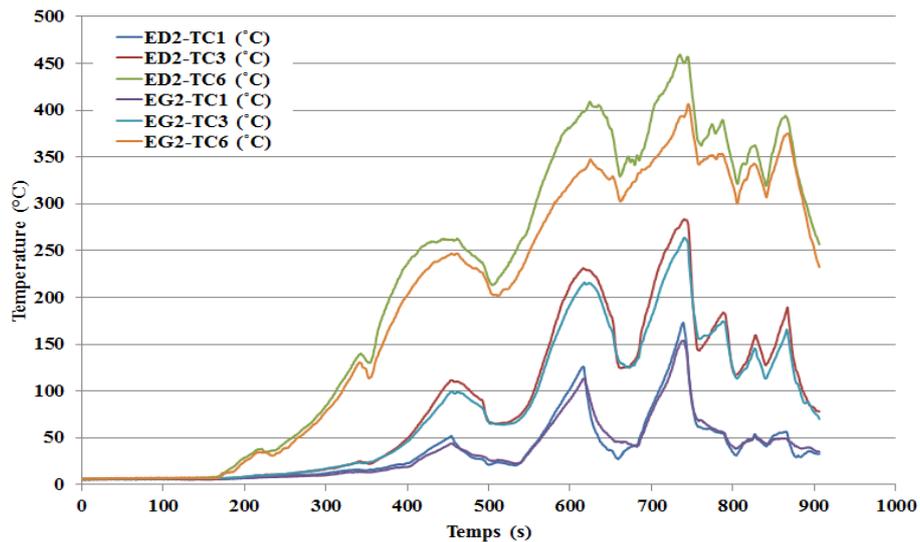


Figure 122 : Symétrie droite gauche par rapport à l'axe du caisson

Dès lors, il est possible de conclure qu'une très bonne symétrie des températures relevées est observée. Toutefois, des différences plus marquées sont visibles pour les thermocouples placés au plafond. Ceci s'explique par la dissymétrie du foyer qui génère par conséquent un développement des flammes non symétrique par rapport à l'axe du caisson.

Afin de dégrader thermiquement les matériaux d'usage courant, des températures de l'ordre de 200°C sont souhaitées à mi-hauteur du caisson et d'environ 400°C en partie haute. L'analyse des résultats obtenus lors d'une première série de cinq essais menés par le LCPP, visant à établir une cartographie des températures atteintes dans le caisson, permet alors de conclure qu'un positionnement des éléments cibles à hauteur des arbres ED2 et EG2 est pertinent.

## 5.2 Protocole expérimental

Les paragraphes précédents ont précisé comment le positionnement des matériaux a été défini. Les différents éléments étudiés ont été positionnés sur des panneaux composés d'un sandwich de deux plaques de plâtre d'épaisseur 10 mm séparées par une structure alvéolaire de 30 mm d'épaisseur. Un point important pour les essais avec les matériaux est la connaissance de l'évolution de la température à la surface des matériaux cibles. La suite de cette partie du rapport présente comment les échantillons des matériaux sélectionnés sont fixés à ces plaques de plâtre ainsi que la métrologie mise en place.

### 5.2.1 *Mise en place des matériaux*

Quatre matériaux ont été analysés : le PET (bouteilles d'eau), le PVC (lambris décoratif), l'ABS (interrupteurs ou prises) et le plâtre. Les éléments thermoplastiques ont été fixés sur les plaques de plâtre dont la composition a été fournie ci-dessus. Ainsi, trois de ces plaques ont été utilisées dans le cadre de ces essais. Toutefois, ces cibles ayant des formes bien différentes, il était nécessaire de définir un moyen de fixation pour chaque matériau, l'objectif étant de se rapprocher au maximum des conditions réelles d'usage de ces éléments.

### 5.2.1.1 PET

Les éléments en PET sont des bouteilles d'eau de contenance 33 cl. Les bouteilles sont alors fixées droites grâce à des vis comme le montre la photographie ci-dessous.



Figure 123 : Implantation des éléments en PET

Un tel positionnement permet la reproduction de la dégradation de bouteilles d'eau en situation réelle. En effet, lors d'investigations post-incendie, ces éléments d'usage courant sont majoritairement retrouvés positionnés verticalement. Pour permettre l'implémentation des thermocouples au sein de l'élément, le fond de la bouteille ainsi que le bouchon ont cependant dû être retirés avant essai.

### 5.2.1.2 PVC

Les échantillons en PVC se présentent sous la forme d'éléments carrés de dimensions 8 cm \* 8 cm environ. Ces éléments sont fixés aux parois de plâtre grâce à des clous.

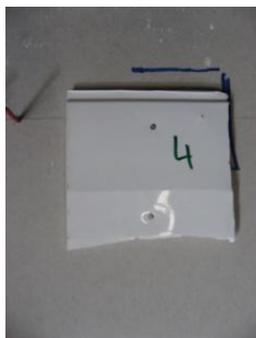


Figure 124 : Implantation des éléments en PVC

Ces échantillons ont été prélevés dans des plaques de lambris PVC destinées à être collées aux murs. Dans l'objectif de soumettre ces éléments à une sollicitation thermique importante, il n'était possible de reproduire ce schéma d'implantation, la colle tendant à ne plus faire effet lorsque la température de l'air environnant atteint la centaine de degrés. L'utilisation de clous a donc été préférée.

### 5.2.1.3 ABS

Les éléments en ABS sont des prises de courant de la marque Legrand. Le culot de ces éléments électriques est habituellement inséré dans un boîtier d'encastrement en matière

plastique lui-même placé dans la cloison de plâtre ou dans le mur. Bien que ne disposant pas de boîtiers d'encastements, dans l'optique de s'approcher au maximum des conditions réelles d'utilisation, les éléments « prises » sont intégrées aux parois.



Figure 125 : Implantation des éléments en ABS

#### 5.2.1.4 Plâtre

Les échantillons de plâtre qui seront analysés suite à ces essais sont prélevés directement sur les différentes plaques auxquelles sont fixés les trois séries d'éléments thermoplastiques à dégrader.

### 5.2.2 Charge calorifique et ventilation

Pour chaque essai, le combustible était constitué des éléments suivants, en bois aggloméré :

- 1 panneau de fond 1,50m x 1,25m ép : 19mm => 21,8 kg
- 1 panneau latéral 1,50m x 1,25m ép : 19mm => 21,7 kg
- 1 panneau de plafond 1,50m x 1,20m ép : 19mm => 22,2 kg
- Foyer de démarrage : 4,3 kg

**Masse totale de combustible : 70,5 kg.**

Le foyer de démarrage était composé d'éléments de palettes de bois enflammées avec un chalumeau gaz. Les conditions de ventilation ainsi que les différentes phases d'un essai ont été gérées par les opérationnels de la BSPP présents lors des essais.



Figure 126 : Photographie du foyer

La Figure 126 propose une photographie du foyer avant essai. Les plaques de contreplaqué sont positionnées en angle sur les parois latérales ainsi qu'au plafond du caisson. La composition du foyer a été optimisée lors d'une étude préalable menée dans le cadre d'une collaboration entre le LCPP et la BSPP.

Il a été vu précédemment que trois panneaux sur lesquels sont disposés des éléments cibles sont à dégrader. Pour des questions opérationnelles il n'était possible de ne placer dans le caisson que deux plaques de plâtre supportant les cibles. Deux feux ont donc été réalisés avec la même charge calorifique.

### **5.2.3 Disposition des capteurs**

L'objectif de ces essais est de valider les méthodes décrites dans les chapitres 3 et 4 et qui permettent la détermination de la sollicitation thermique subie par divers éléments d'usage courant lors d'un incendie. L'instrumentation mise en place consiste principalement en des mesures de température au niveau de la surface de ces matériaux (appelés cibles). Sur chaque panneau de plâtre, cinq (PET et ABS) ou dix (PVC) cibles ont été positionnées. Chaque cible a été instrumentée d'un thermocouple de type K et afin de disposer d'informations complémentaires, les deux cibles les plus basses ont également été instrumentées avec des thermocouples de contact.

Lors de chaque essai, les thermocouples ont été positionnés selon le schéma de la Figure 127. Les thermocouples de type K sont représentés en noir et les thermocouples de contact en rouge.

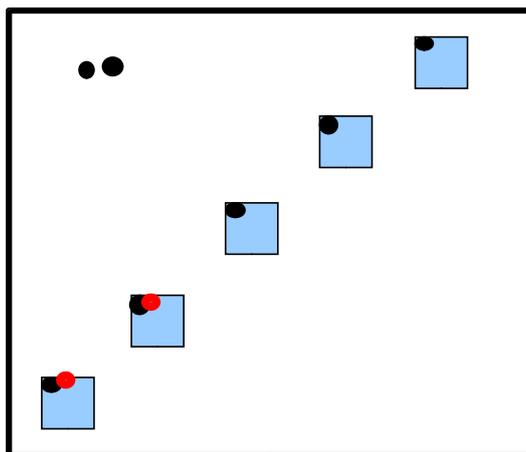


Figure 127 : Positionnement des thermocouples sur les cibles afin de mesurer leur température de surface

Au cours du premier essai, les plaques supportant les éléments en ABS et en PET ont été placées dans le caisson. Pour le second essai, uniquement la plaque supportant les éléments en PVC devait être installée. Or, comme cela sera vu au paragraphe 5.3, les niveaux de températures atteints lors du premier feu n'ont pas été suffisants pour dégrader les cibles en ABS. Dès lors, la plaque correspondante a été conservée dans le caisson pour le second essai.

Pour chaque essai les plaques de plâtre sur lesquelles sont fixés les éléments à dégrader ont été positionnées comme suit dans le caisson.

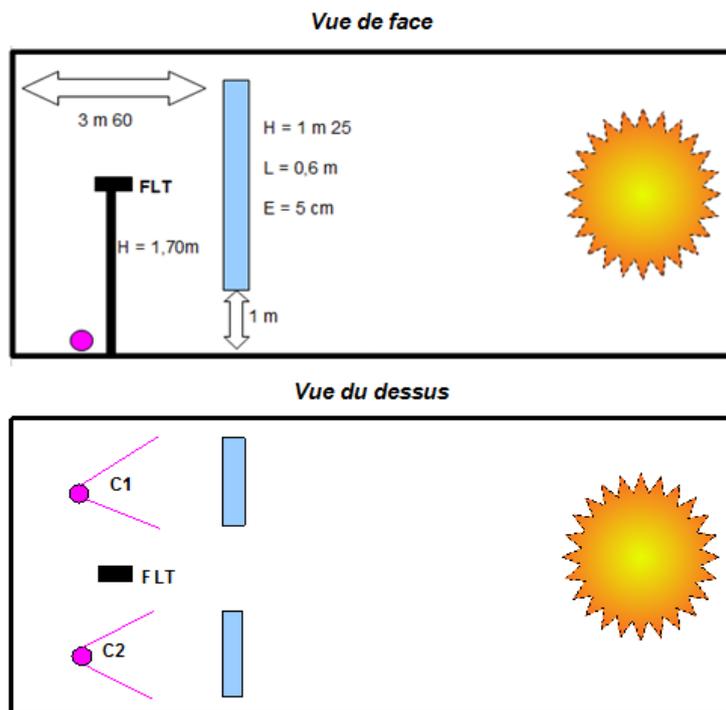


Figure 128 : Positionnement des plaques de plâtre et des capteurs dans le caisson. C1-C2 sont deux caméras et FLT est un fluxmètre total

Afin de visualiser l'évolution de la dégradation thermique des cibles, deux caméras (C1 et C2) ont été placées dans le caisson en direction des plaques de plâtre. Enfin, un fluxmètre total (FLT) a également été mis en place afin de disposer d'information sur le flux thermique émis par le foyer.

La Figure 129 montre l'installation finale avant le premier essai ; au premier plan se trouvant le fluxmètre total protégé par un système de laine de roche et papier aluminium.



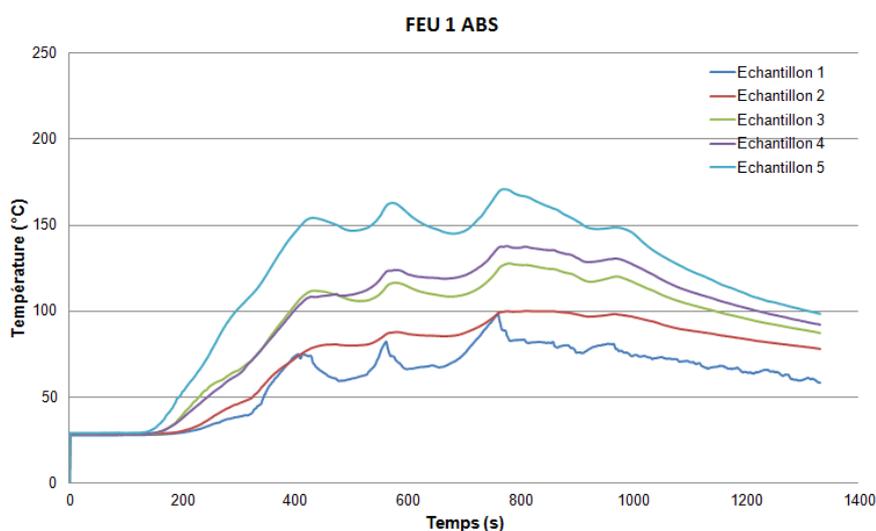
Figure 129 : Installation avant le premier essai (en premier plan, le fluxmètre)

Il peut être observé sur la figure précédente que les plaques supportant les éléments en ABS et en PET ont été positionnées dos au feu. Ce choix s'explique par la volonté d'obtenir des matériaux dégradés par un environnement représentatif de celui des objets que l'on peut retrouver loin du foyer lors d'investigations post-incendie. Dès lors, une sollicitation thermique majoritairement convective est souhaitée. Le positionnement choisi permet alors de s'affranchir des effets radiatifs directs du foyer.

## 5.3 Résultats des essais grandeur réelle

### 5.3.1 Relevés de température

Les températures relevées sur les deux premières plaques de plâtre sont représentées sur la Figure 130.



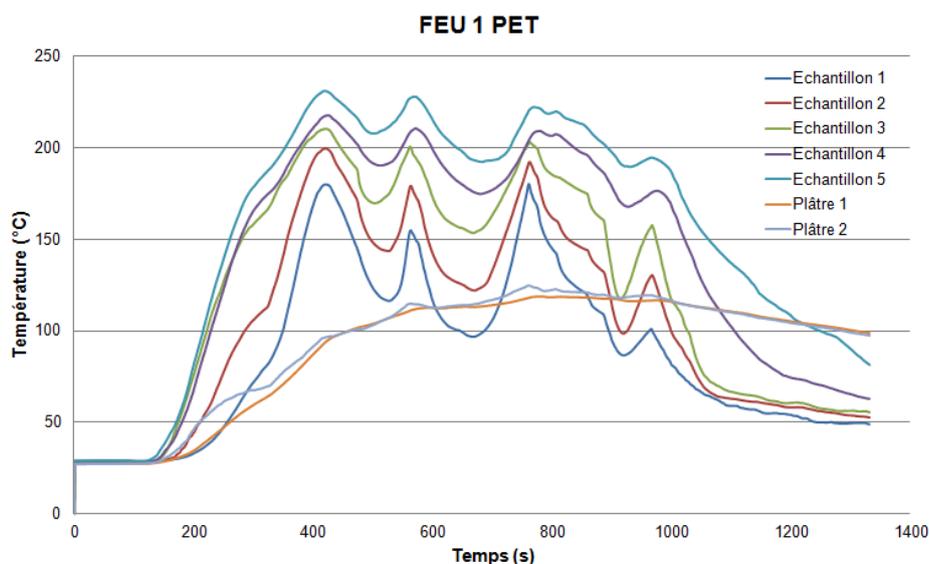


Figure 130 : Températures relevées à la surface des échantillons ABS et PET lors du premier essai

La première remarque pouvant être réalisée au vu de ces courbes est que les températures relevées ici sont beaucoup plus faibles que lors de l'analyse de répétabilité. Deux phénomènes permettent d'expliquer cette diminution de températures relevées à la surface des matériaux.

Tout d'abord, les thermocouples ont été placés dans une petite cavité réalisée au sein du matériau. Une couche d'air isolante peut alors limiter les transferts thermiques entre l'ambient et le thermocouple. Cependant, la principale raison est l'ajout des plaques supportant les éléments cibles dans le caisson. Les plaques telles qu'elles ont été positionnées empêchent la libre circulation des fumées chaudes ce qui génère une diminution des températures côté dos au foyer. De plus, lors des mesures effectuées au cours de la première étude, les thermocouples étaient soumis au rayonnement du foyer. Cette disposition des outils de mesure a alors entraîné une majoration des températures relevées par rapport aux essais traités ici. Il sera vu sur la Figure 131 que les niveaux de température sont bien plus élevés côté foyer.

La Figure 130 présente également une dissymétrie des températures relevées, ce qui n'était pas le cas lors de la première étude (cf. Figure 122). Ce constat s'explique par le fait que le foyer est situé sur le côté droit du caisson, i.e. du côté des échantillons de PET ce qui génère des fumées chaudes préférentiellement vers cette plaque. De plus,

Au cours de cet essai, les températures atteintes au niveau des échantillons d'ABS n'ont pas permis d'en débiter la dégradation thermique. Il a alors été décidé de conserver cette plaque pour le second feu.

Les températures relevées lors du second essai sont présentées sur la Figure 131.

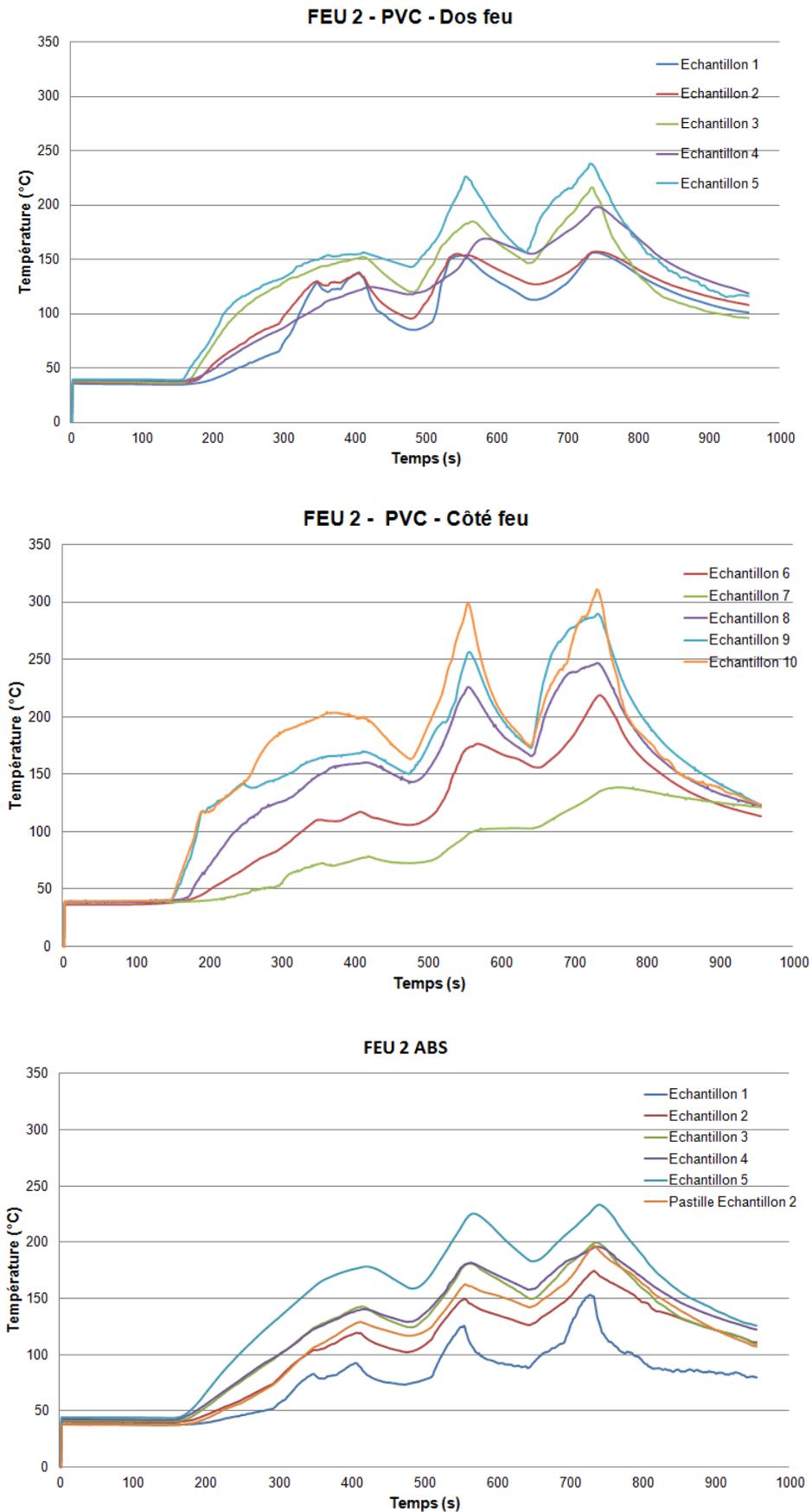


Figure 131 : Températures relevées à la surface des échantillons de PVC et d'ABS au cours du deuxième essai

Les températures relevées lors du second essai sont plus importantes au niveau des prises de courant. Le foyer étant identique d'un essai à l'autre, c'est la ventilation gérée par les opérationnels qui entraîne ces différences. De plus, lorsque le second graphique est considéré, il est possible de remarquer que la courbe de température correspondant à l'échantillon 7 est bien plus faible que les autres courbes. Ceci est dû au fait que de par le positionnement de la plaque de plâtre supportant les cibles, le thermocouple s'est retrouvé derrière l'étaï porteur. Ainsi, ce thermocouple était protégé des effets du rayonnement émis par le foyer à l'inverse des autres.

Le dernier matériau étudié a été le plâtre. Les températures relevés au sein de ce matériau au cours de l'essai 2 sont présentées sur la Figure 132.

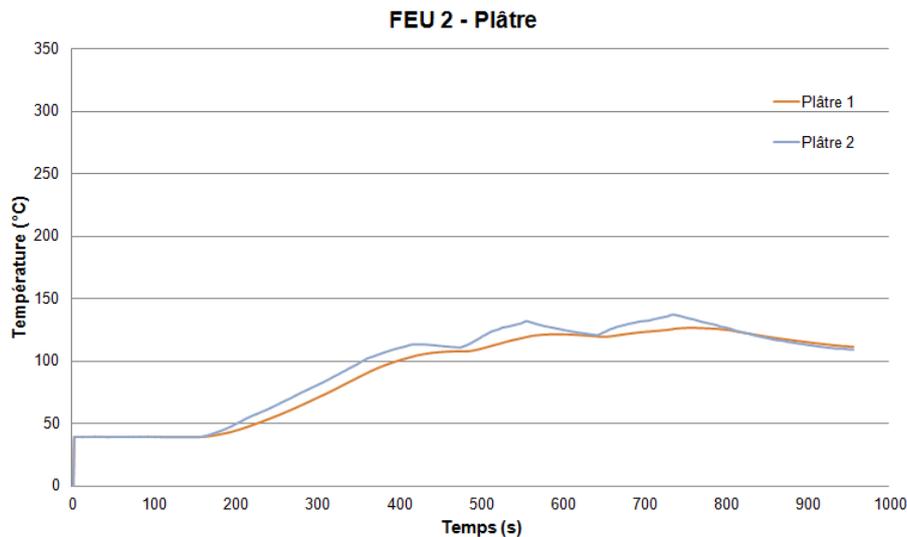


Figure 132 : Températures relevées au sein du plâtre au cours du deuxième essai

### 5.3.2 Influence du positionnement du thermocouple

Lors de l'exposé du protocole il a été vu que des thermocouples pastilles ont également été mis en place. L'objectif de cette mesure est de comparer cette dernière avec celle effectuée par un thermocouple « classique » de type K et de diamètre 0,5 mm. La Figure 133 représente les températures relevées au niveau des échantillons 1 et 2 d'ABS.

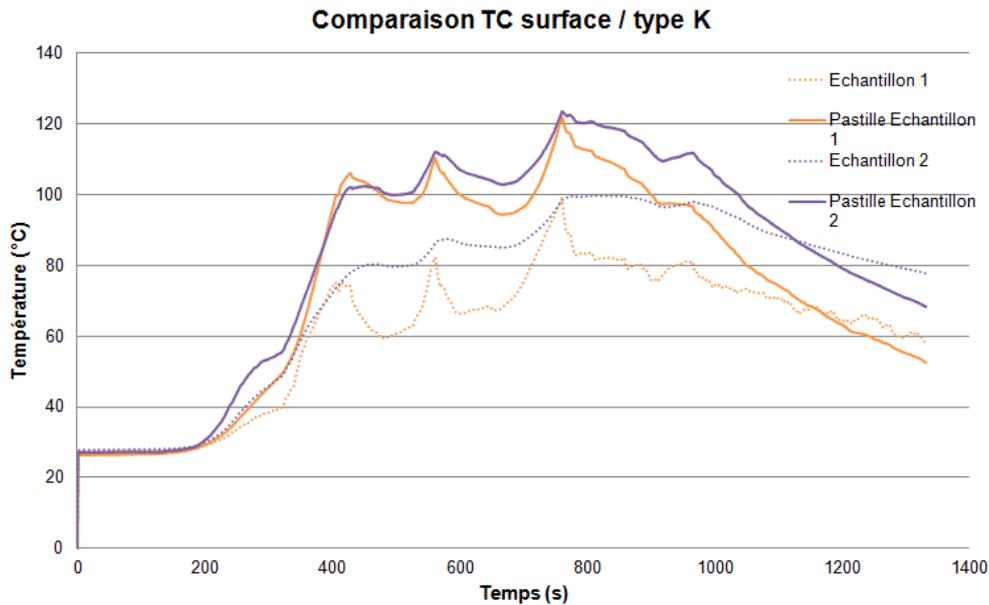


Figure 133 : Comparaison des deux mesures de température. Les échantillons 1 et 2 représentent la mesure obtenue avec un thermocouple placé à l'intérieur de l'échantillon mais près de sa surface et pastilles 1 et 2 celle obtenue avec des capteurs pastilles

Sur la Figure 133, les traits pleins correspondent aux mesures effectuées par les thermocouples de surface (ou pastilles) et les pointillés par les thermocouples de type K. Enfin, les courbes oranges correspondent aux températures relevées au niveau de l'échantillon 1 et les violettes à celles au niveau de l'échantillon 2.

Les évolutions de la température en fonction du temps relevées montrent alors que les températures sont minimisées pour les thermocouples de type K. En effet, il existe un rapport 1,2 entre les pastilles et les types K. Cette donnée est particulièrement importante à conserver à l'esprit pour la suite de ce chapitre. Toutefois, les variations de ces températures sont correctement reproduites par les deux types de thermocouples.

### 5.3.3 Conclusions

Lors de ces essais, les plaques ont été positionnées en se basant sur les températures relevées lors d'une précédente série d'essais visant à connaître la cartographie des températures atteintes en tout point du caisson avec un foyer standard. Les températures atteintes au cours des essais avec les matériaux ont toutefois été bien inférieures à celles attendues. Ceci s'explique à la fois par le positionnement des plaques de plâtre (dos au feu) et par la position des thermocouples au sein même du matériau.

La suite de ces essais consiste en l'analyse thermogravimétrique des différents échantillons dégradés. La comparaison des résultats obtenus pour les matériaux dégradés et le même matériau sain permettra la détermination des niveaux de températures atteints dans l'environnement de l'échantillon considéré. La mise en parallèle de ce résultat avec les températures relevées lors des essais servira de validation en conditions réelles pour la méthodologie mise en place.

## 5.4 Application des méthodologies développées aux éléments dégradés

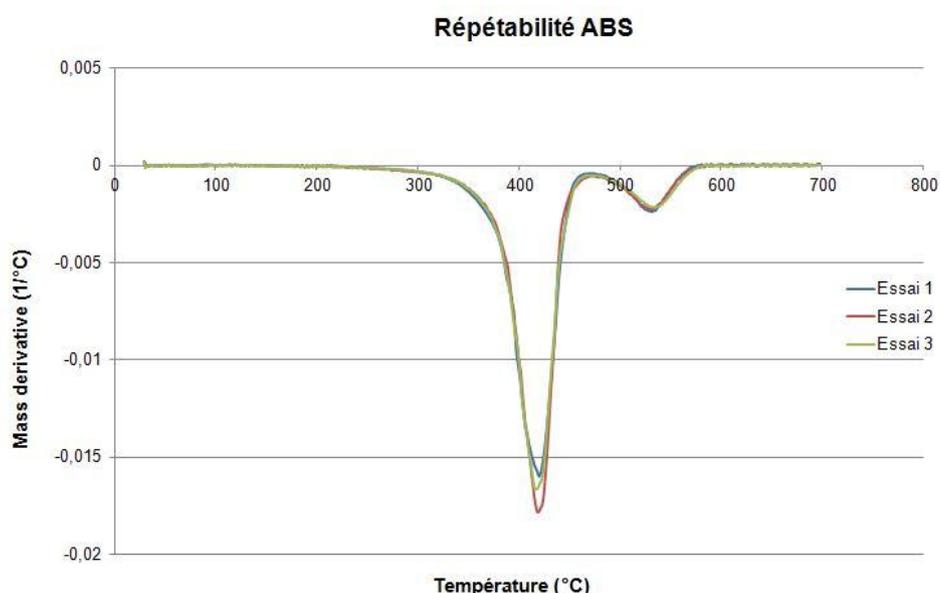
Les paragraphes précédents ont détaillé la méthode employée afin de disposer de matériaux plus ou moins dégradés ainsi que la sollicitation thermique ayant conduit à un tel état de dégradation. L'objectif de ce chapitre étant de valider en conditions réelles les méthodologies expérimentales et numériques développées au cours de ce doctorat, ces dernières vont être appliquées à ces matériaux cibles.

Afin d'effectuer cette validation de méthodologies, les évolutions de la température en fonction du temps vont être prises en compte de deux façons. Dans l'optique de la validation de la méthodologie sain / brûlé, les niveaux de températures atteints au cours des essais sont comparés aux valeurs déterminées suite à la comparaison des deux thermogrammes sain et brûlé. Dans un second temps, il s'agit d'appliquer le modèle numérique développé afin de comparer la valeur de l'état d'avancement atteint par le matériau brûlé lors de l'incendie et la valeur numérique correspondante calculée pour l'évolution de la température en fonction du temps relevée lors de l'essai par un thermocouple.

### 5.4.1 Répétabilité des essais sur les matériaux sains

Il a été vu au Chapitre 3 de ce document qu'il est nécessaire d'effectuer une analyse de répétabilité avant toute étude sain / brûlé afin d'évaluer la pertinence des différences relevées lors de la comparaison des thermogrammes sain et brûlé. De plus, si des éléments majoritairement constitués des mêmes polymères ont déjà fait l'objet d'analyses de répétabilité, il est toutefois primordial d'effectuer systématiquement cette dernière car les adjuvants à la matière première sont différents d'un constructeur à l'autre ce qui peut en modifier le résultat.

Pour chaque analyse de répétabilité, trois essais ont été réalisés sur 10 mg de poudre de matière. Ces analyses ont été conduites sous air et la plage de température est fixée en fonction du matériau placé dans le creuset. La vitesse de chauffage imposée est de 10°C/min.



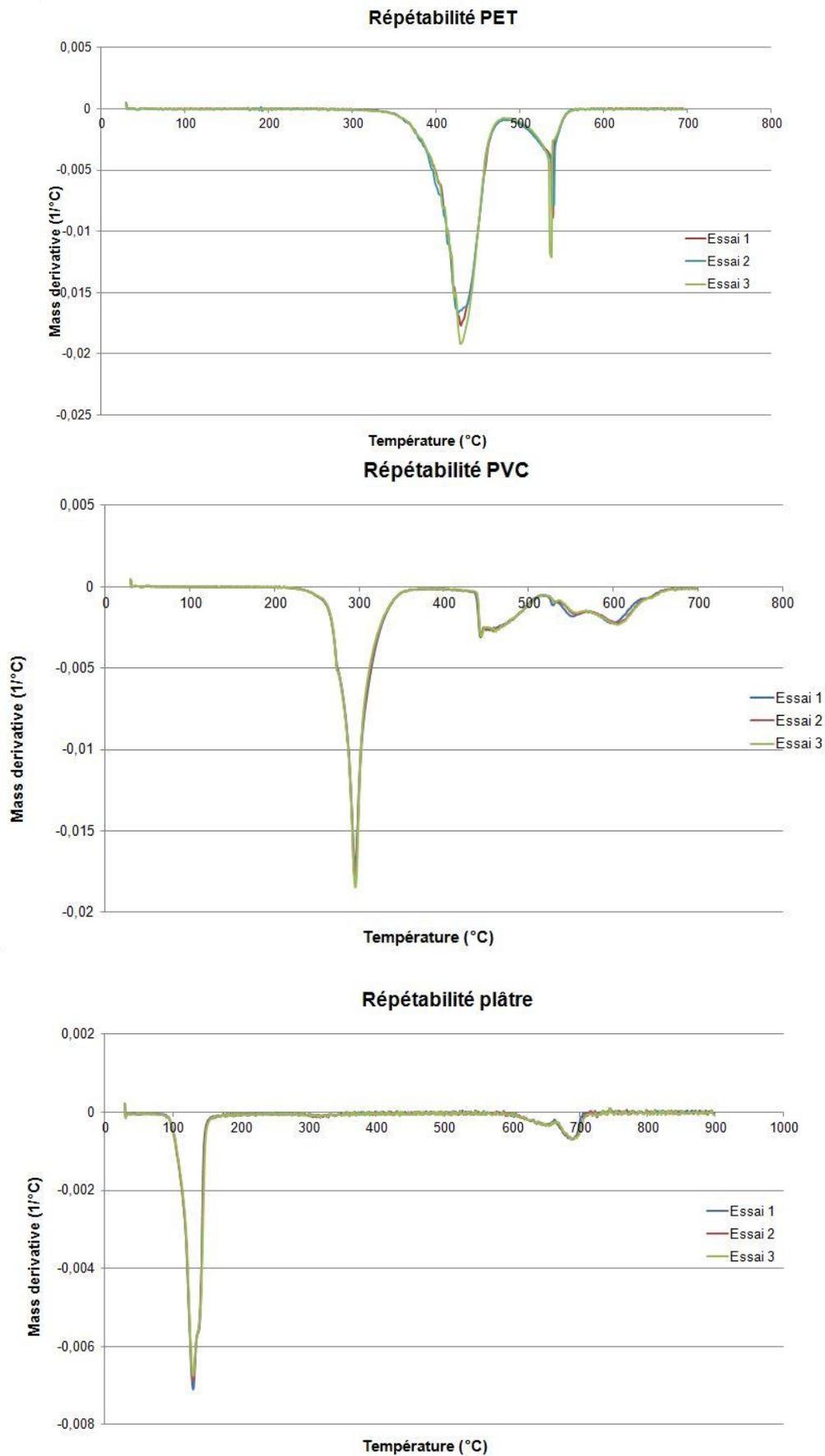


Figure 134 : Essais de répétabilité menés sur les quatre matériaux considérés. Essais ATG menés sous air à 10°C/min pour des échantillons de 10 mg.

Les résultats obtenus lors de ces analyses montrent une excellente répétabilité des thermogrammes pour le PVC et le plâtre. En ce qui concerne le PET et l'ABS quelques disparités sont visibles sur le premier pic de vitesse de perte de masse. Ainsi, toute différence inférieure à 10% relevée lors d'études sain / brûlé conduites sur ces deux matériaux ne pourra être considérée comme significative.

## 5.4.2 PET

### 5.4.2.1 Etude sain / brûlé

La Figure 135 présente les thermogrammes obtenus pour un échantillon sain ainsi que pour les 5 échantillons dégradés lors du premier essai en caisson. Pour rappel, l'échantillon 1 correspond à la cible 1 positionnée en partie basse de la plaque de plâtre et l'échantillon 5 à la cible positionnée en partie haute de la plaque.

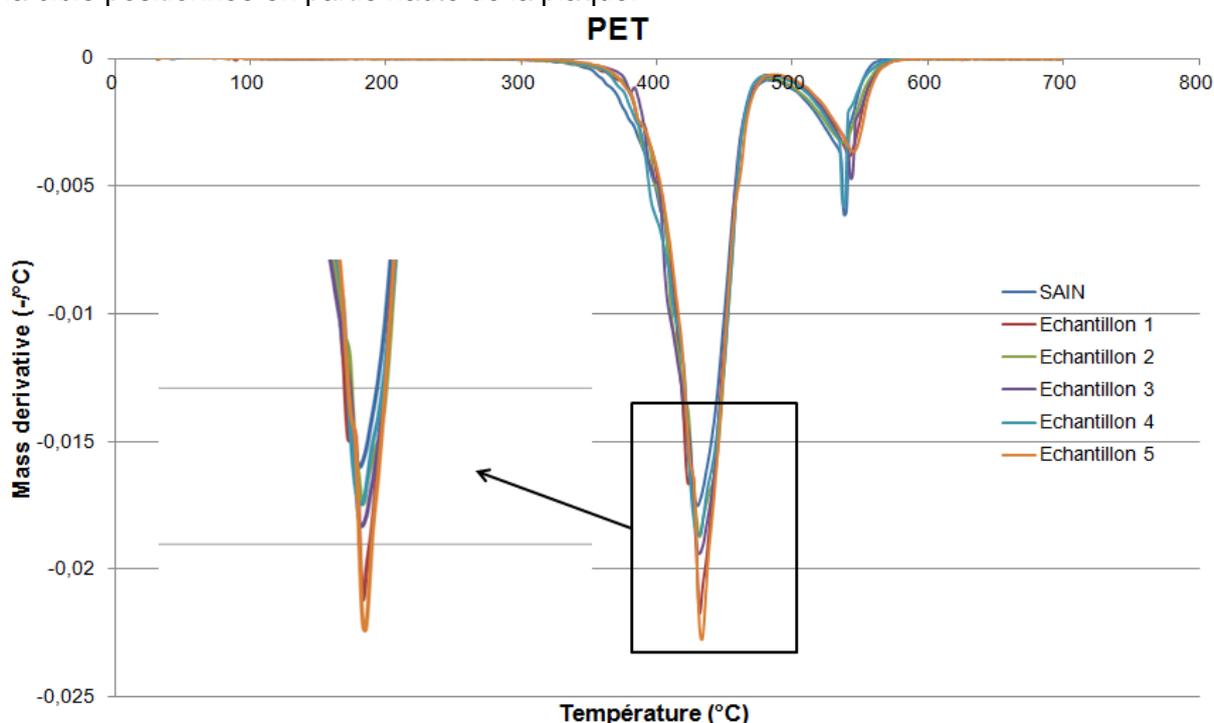


Figure 135 : Essais sain / brûlé sur les éléments en PET. Essais ATG menés sous air à 10°C/min pour des échantillons de 10 mg.

En suivant les recommandations de la norme (ISO 11358, 1997) sur la thermogravimétrie des polymères, la température de début de dégradation thermique de ce polymère vaut 370°C.

La Figure 135 présente une augmentation du premier pic de vitesse de perte de masse pour les échantillons 1 et 5. Pour ce qui est des autres échantillons analysés, les différences relevées quant à l'intensité de ce pic sont comprises dans les limites définies par l'analyse de répétabilité. En ce qui concerne ce matériau, la méthodologie sain / brûlé permet d'assurer que la température de début de première réaction n'a pas été atteinte lors de l'essai en caisson. Toutefois, la Figure 136 montre que l'échantillon 5 a tout de même été impacté par l'incendie. Seule une photographie de cet échantillon est proposée, cependant des signes plus ou moins marqués de fonte ont été relevés sur tous les éléments « bouteille d'eau ».



Figure 136 : Photographie de l'échantillon 5 de PET après essai

La photographie précédente permet de constater que la bouteille située en partie haute de la plaque de plâtre a été soumise à une température supérieure à sa température de fusion. Dès lors, afin de connaître cette température avec précision, un essai de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été réalisé. La Figure 137 représente la zone de fusion de ce matériau pour un échantillon sain de bouteille d'eau en PET.

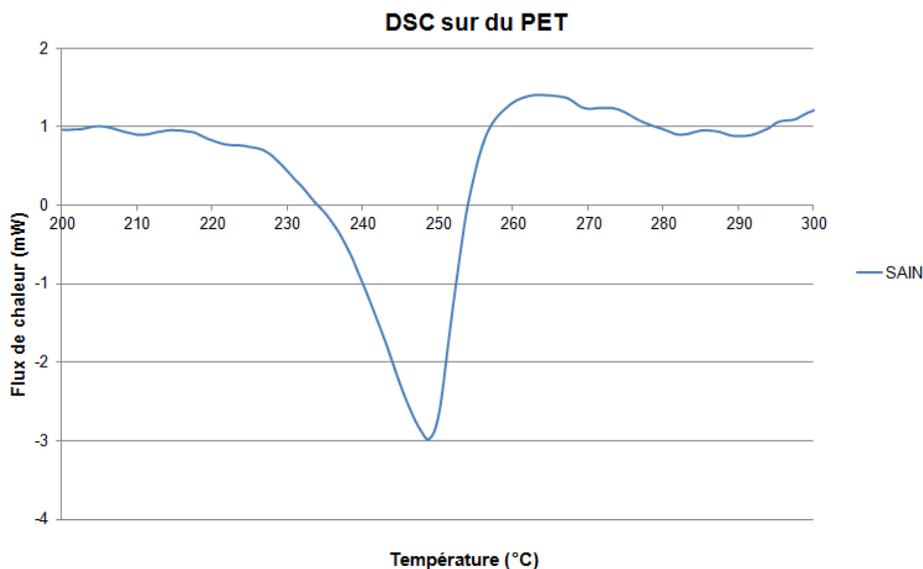


Figure 137 : Résultat d'un essai DSC mené sur un échantillon sain de PET

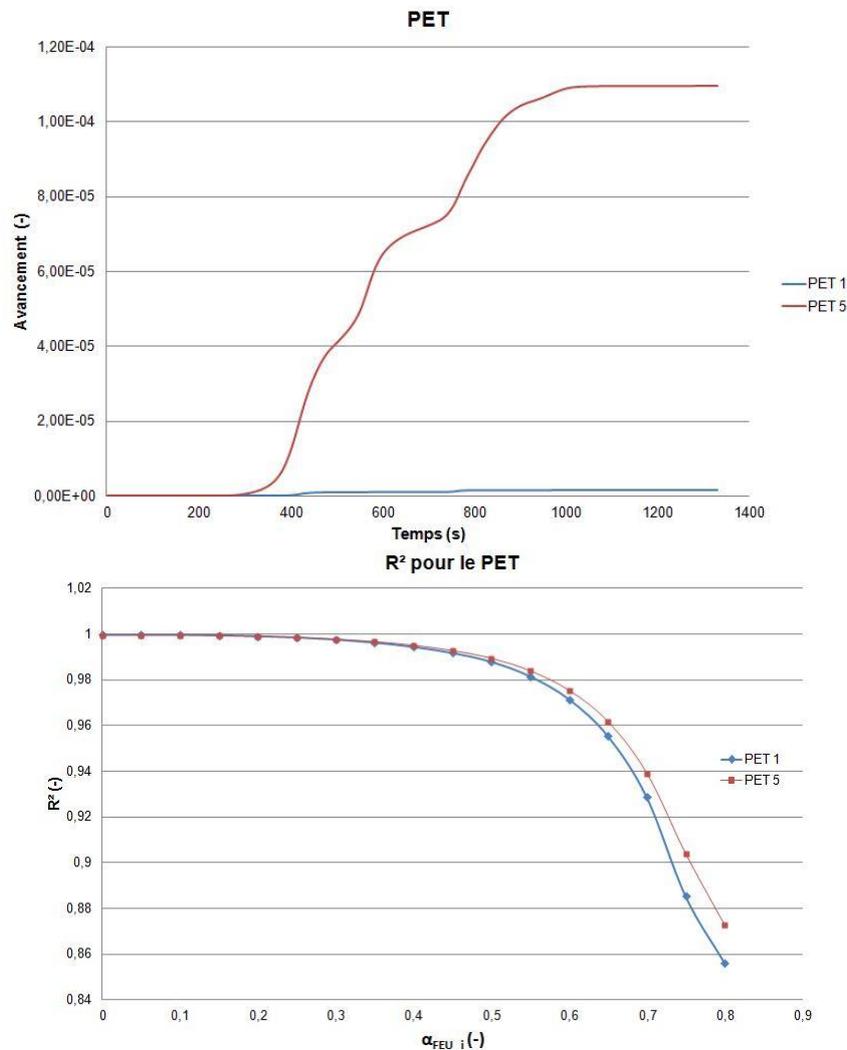
La Figure 137 permet de déterminer la température de fusion du PET en considérant la position du pic endothermique. Cette dernière est alors d'environ 250°C. Cette température a alors *a minima* été atteinte durant l'essai dans l'environnement de tous les échantillons dégradés.

#### 5.4.2.2 Application du modèle cinétique

La méthode décrite au Chapitre 4 a été appliquée aux échantillons dégradés lors des essais en caisson. L'objectif de cette partie du travail est de valider la méthode expérimentale de détermination de l'avancement  $\alpha_{FEU}$  de la dégradation d'un matériau exposé au feu dans le caisson, en comparant cette dernière obtenue via l'outil de comparaison de courbes avec la valeur calculée de l'avancement connaissant les températures relevées lors des essais. Pour obtenir cette valeur de  $\alpha_{num}$  ce ne sont non pas les évolutions de la température en fonction du temps calculés par FDS qui vont être utilisées comme données d'entrée de la partie

numérique du modèle cinétique mais les valeurs mesurées par les thermocouples lors des essais.

Au vu de la faible dispersion des dégradations relevées, les calculs ont été effectués uniquement pour les échantillons qui ont été le moins et le plus sollicités i.e. les échantillons 1 et 5.



**Figure 138 : Application du modèle cinétique aux échantillons 1 et 5 de PET. En haut, le calcul de  $\alpha_{num}$  et en bas la détermination du  $\alpha_{FEU}$ .**

La partie gauche de la Figure 138 présente l'évolution de l'avancement en fonction du temps pour les températures relevées à la surface des échantillons 1 et 5. L'état final de ce calcul montre que seule une très faible proportion de matière a réagi car l'avancement final est très faible. En effet, les valeurs en fin d'essai sont respectivement de  $1,6 \cdot 10^{-6}$  et  $1,1 \cdot 10^{-4}$ . Pour chaque échantillon, la partie droite de la figure 24 montre que le meilleur coefficient de corrélation entre les différents  $\alpha_{FEU_i}$  balayés et l'avancement calculé  $\alpha_{num}$  à partir des températures expérimentales est obtenu pour  $\alpha_{FEU_i} = 0$ . Dès lors, ces résultats montrent une bonne adéquation entre la valeur numérique  $\alpha_{num}$  et expérimentale  $\alpha_{FEU_i} = 0$  de l'avancement pour les deux échantillons considérés.



Figure 139 : Positionnement du thermocouple dans une bouteille

### 5.4.2.3 Bilan sur le PET

L'analyse par la méthode sain / brûlé de ce matériau a permis de définir une gamme de températures atteintes dans l'environnement des bouteilles d'eau lors des essais en caisson. Au vu de la Figure 135 et des constatations sur l'état final des éléments après essais, tous les éléments ont atteints leur température de fusion sans pour autant débiter leur dégradation thermique. Ainsi, l'étude sain / brûlé couplée à une analyse visuelle permet de conclure que

chaque cible a été soumise à une température comprise entre 250 et 370°C.

Or, sur le graphique du haut de la Figure 130, il est possible de remarquer que la température maximale atteinte lors de l'essai est de 220°C. Cette minimisation des températures s'explique notamment par le positionnement des thermocouples au sein même de la bouteille. Cette intégration particulière des outils de mesures est présentée sur la Figure 139. Ainsi la convection n'a pu s'effectuer correctement autour du capteur et la température mesurée a certainement été inférieure à la température effectivement atteinte sur la partie extérieure de la cible. De même, le thermocouple s'est de fait retrouvé à l'abri des effets du rayonnement des fumées chaudes ce qui a également conduit à une minimisation des températures relevées.

Dès lors, pour ce matériau, la méthodologie « sain / brûlé » a permis la délimitation d'une température maximale ayant été atteinte au cours de l'incendie. Concernant la borne inférieure de la plage des températures possibles, cette dernière a été déterminée grâce au couplage de l'analyseur thermogravimétrique avec une calorimétrie différentielle à balayage, qui a permis l'obtention de la température de fusion de l'élément « bouteille en PET ».

Pour ce qui est du modèle cinétique, les calculs du  $R^2$  pour les différentes valeurs de  $\alpha_{FEU_j}$  ont permis de déterminer que le  $\alpha_{FEU_j}$  optimal était égal à zéro pour les deux échantillons testés. De plus, les calculs des évolutions de l'état d'avancement en fonction du temps pour les températures relevées ont également conduit à des valeurs proches de zéro pour les deux échantillons. Toutefois, afin d'être cohérents avec le constat de minimisation des températures relevées lors de l'essai, un second calcul a été réalisé en majorant ces évolutions de températures de 20%. Pour rappel, ce ratio de 20% a été déterminé grâce à la Figure 133. Les résultats obtenus suite à cette seconde série de calcul sont également en adéquation avec les valeurs de  $\alpha_{FEU}$  déterminées.

## 5.4.3 ABS

### 5.4.3.1 Etude sain / brûlé

Le second matériau étudié est l'ABS. Dans le cadre de ces essais, les objets en ABS analysés sont des prises de courant de la marque Legrand®. L'ABS est également le composant majoritaire des détecteurs de fumées ou des Légos® par exemple. La Figure 140 présente les thermogrammes obtenus pour un échantillon sain ainsi que pour les cinq échantillons dégradés lors des deux essais en caisson.

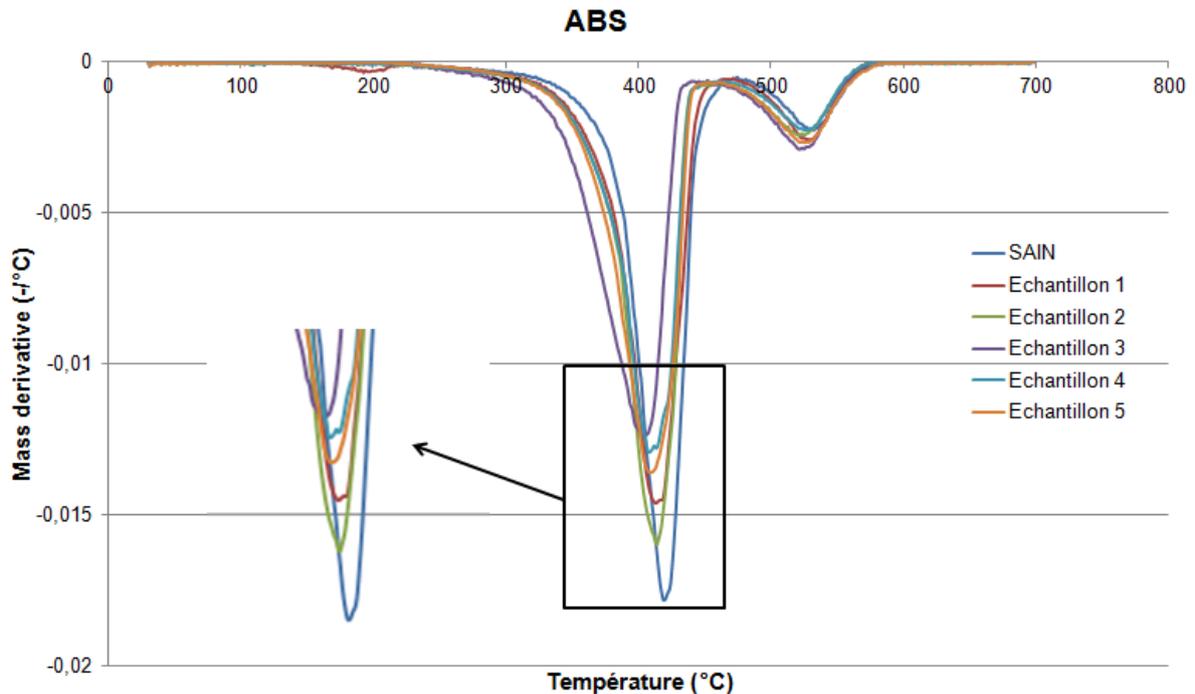


Figure 140 : Essais sain / brûlé sur les éléments en ABS. Essais ATG menés sous air à 10°C/min pour des échantillons de 10 mg.

La Figure 140 présente quelques disparités dans l'intensité du premier pic de vitesse de perte de masse pour les différents échantillons analysés. De plus, lorsque les thermogrammes des échantillons brûlés sont considérés, cette première réaction tend à débiter plus tôt que pour l'échantillon sain.

L'analyse de répétabilité menée sur ce matériau a permis de conclure qu'une différence d'intensités inférieure à 10% ne pouvait être considérée comme significative. Or, les échantillons 1 et 2 montrent bien une diminution du pic, mais elle est inférieure à 10%. Dès lors, il est possible de conclure que les échantillons 1 et 2 n'ont pas été significativement dégradés lors de l'essai. Ensuite, les différences relevées pour les trois autres échantillons brûlés montrent que la réaction de dégradation thermique a débuté lors de l'essai, très légèrement cependant. De plus, les différences dans l'intensité des vitesses de perte de masse de ces trois échantillons étant inférieure à 10%, aucune différenciation ne peut être effectuée sur la sollicitation thermique qu'ils ont subie.

En parallèle de ces analyses en laboratoire, la fonte de tous les éléments est observée. Les photographies des échantillons 1 et 5 prises après essai sont présentées sur la Figure 141.

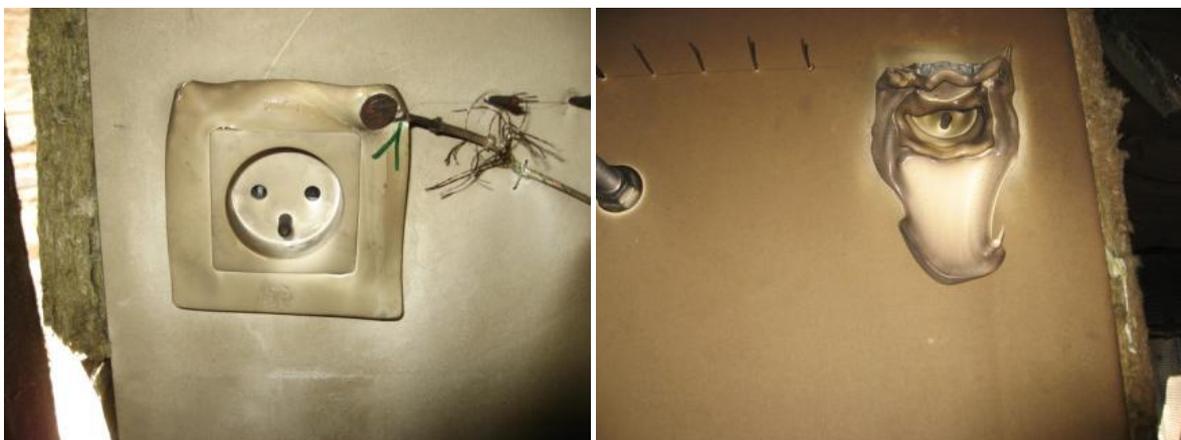


Figure 141 : Photographies des échantillons 1 et 5 des prises de courant en ABS après le second essai

La température de fusion de l'ABS étant d'environ 180°C (INRS, 2006) cette température a a *minima* été atteinte dans l'environnement des cinq cibles étudiées. De plus, selon les recommandations de la norme (ISO 11358, 1997), la Figure 140 montre que la température de début de dégradation thermique de ce matériau est de 300°C. Il est cependant observé sur la Figure 138 que cette dernière n'est que très peu marquée.

Enfin, il faut remarquer sur la Figure 138 que les échantillons brûlés ont tendance à démarrer leur dégradation à des températures inférieures par rapport au cas de l'échantillon sain. Ceci est particulièrement marqué pour l'échantillon 3. Ce phénomène est difficile à expliquer en terme moléculaire, mais indique que les propriétés des matériaux brûlés ne sont pas toujours identiques à celles du matériau sain. Ceci sera une des limites importantes de l'approche cinétique développée dans le chapitre 4.

### 5.4.3.2 Application du modèle cinétique

Dans le cas de l'ABS trois échantillons ont été testés : les échantillons 1, 3 et 5. Ces trois échantillons ont été sélectionnés car ils sont représentatifs de l'ensemble des niveaux de dégradation atteints par les éléments en ABS lors des essais. Les résultats obtenus pour l'avancement numérique et les avancements  $\alpha_{FEU_i}$  en suivant les deux approches détaillées précédemment sont présentés sur la Figure 142.

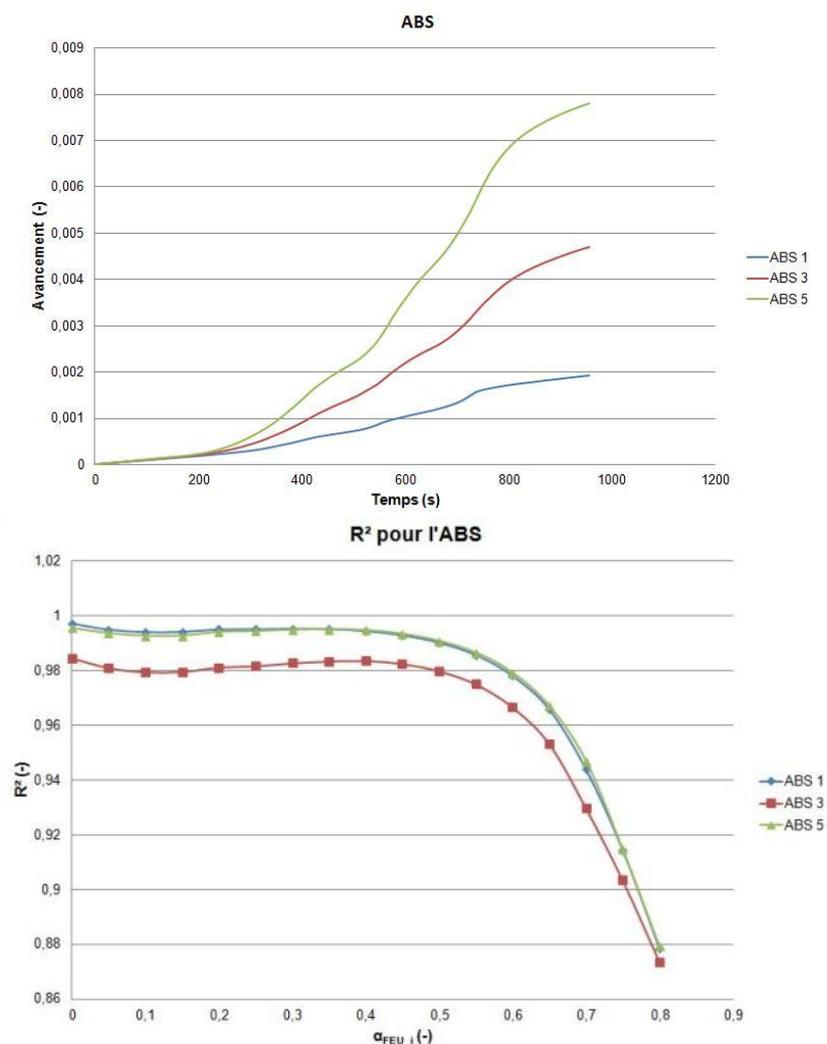


Figure 142 : Application du modèle cinétique aux échantillons 1, 3 et 5 d'ABS. En haut, le calcul de  $\alpha_{num}$  et en bas la détermination du  $\alpha_{FEU}$ .

Dans le cas de l'ABS, les résultats obtenus suite à l'application des deux parties du modèle cinétique sont proches de ceux obtenus pour les échantillons de PET. Le coefficient de corrélation est maximal pour un  $\alpha_{FEU,i}$  égal à 0 pour les trois échantillons comme cela est visible sur la Figure 142. Cependant, quelques remarques peuvent être effectuées sur les résultats obtenus pour ce matériau. Tout d'abord, les valeurs du  $R^2$  calculées pour l'échantillon 3 sont bien inférieures aux valeurs obtenues pour les deux autres échantillons. Toutefois les variations et la position des extremums sont identiques. Ce phénomène est peut dû à un début de réaction se produisant à des températures inférieures par rapport au cas de l'échantillon sain. Cette avance en température avait déjà été signalée dans le paragraphe précédent et est visible sur la Figure 140. Il est possible de voir ici une des limitations du modèle mis en place. En effet, une hypothèse forte réalisée lors de la mise en place de cette modélisation de l'essai ATG brûlé est que l'échantillon brûlé va se comporter à l'identique de l'échantillon sain à partir de l'avancement atteint dans la réaction de dégradation thermique lors de l'incendie. Or, les éléments d'usage courant ne sont pas constitués de composés chimiques purs. Lors de leur fabrication, de nombreux adjuvants peuvent être ajoutés au polymère de base (comme ici dans le cas de l'ABS). Certains de ces adjuvants sont présents en si faible quantité que leur volatilisation peut ne pas être visible lors d'essais ATG sur le matériau sain. Cependant, une potentielle absence sur l'échantillon brûlé (dans le cas où ils auraient réagi durant l'incendie) peut engendrer quelques modifications dans le schéma réactionnel. Dès lors, si la considération de paramètres cinétiques variant avec l'état d'avancement permet une meilleure représentation de la dégradation des matériaux, tous ces phénomènes physico-chimiques, liés notamment à la présence des adjuvants, ne peuvent être pris en compte du fait de leur très faible proportion dans le matériau final.

Une seconde explication potentielle serait que au niveau moléculaire, c'est-à-dire au niveau des forces de liaisons des chaînes de polymère ou bien leur longueur, ont pu être modifiées quand les premières étapes de dégradation, c'est-à-dire le ramollissement, sont amorcées.

La prise en compte des températures relevées à la surface des trois échantillons analysés permet le calcul théorique de l'état d'avancement en fin d'essai. Les valeurs obtenues correspondent à l'avancement final de chaque courbe de la partie gauche de la Figure 142. Elles sont données par le tableau ci-dessous :

	Ech 1	Ech 3	Ech 5
$\alpha_{num}$	0,00	0,00	0,01

Tableau 25 : Valeurs de  $\alpha_{num}$  pour les trois échantillons d'ABS étudiés

### 5.4.3.3 Bilan sur l'ABS.

L'étude via l'analyseur thermogravimétrique de l'ABS a permis de déterminer que les échantillons 1 et 2 ont été soumis à des températures comprises entre 180°C et 300°C (voir figure 20). En ce qui concerne les trois autres échantillons, une diminution de l'intensité du premier pic étant visible, la température de 300°C a nécessairement été atteinte dans leur environnement. Cependant, au vu de la très faible modification des thermogrammes par rapport à celui d'un échantillon sain, la température n'a pas beaucoup excédé 300°C, température à laquelle la première réaction de décomposition débute effectivement.

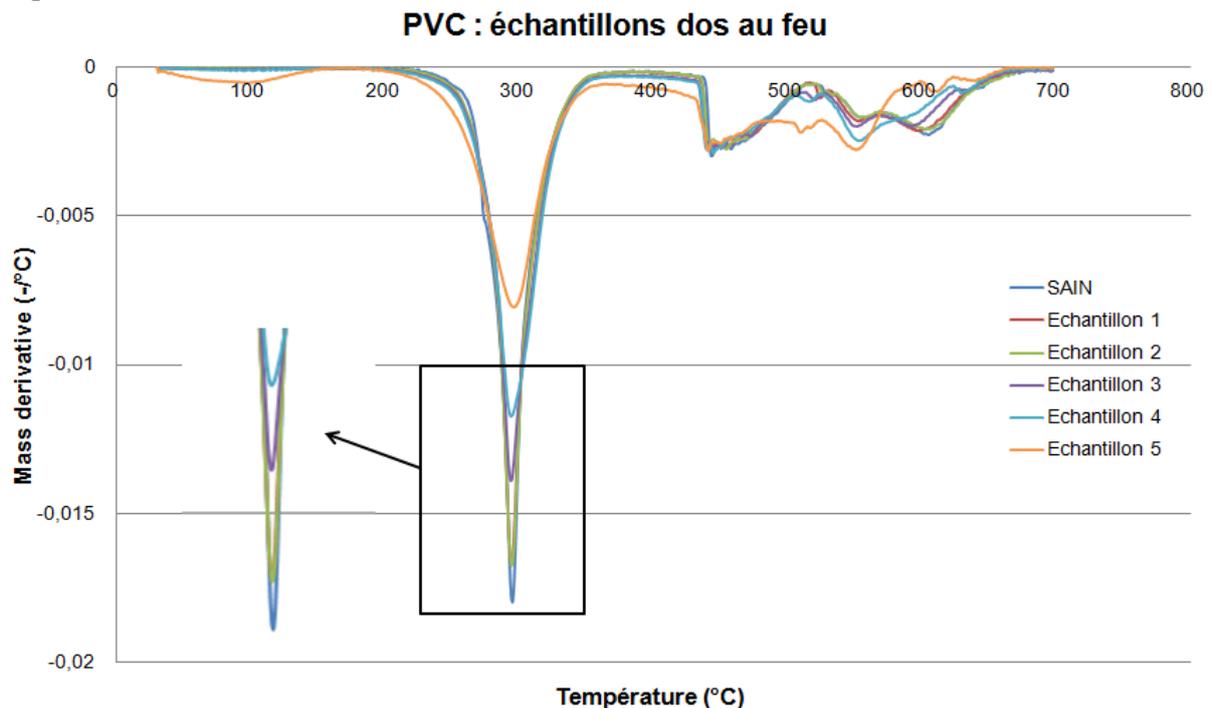
Les températures relevées lors des essais sont, comme pour le PET, inférieures aux estimations effectuées via l'ATG. Dans le paragraphe 5.3.2 de ce chapitre, il a été vu qu'une différence d'environ 20% était relevée entre une mesure de température de surface et une mesure à l'intérieur du matériau. Dès lors, lorsque cette différence est ajoutée aux températures relevées à l'essai 2, les conclusions obtenues par le biais d'analyses TG sont cohérentes avec les essais en cuisson.

Dans un second temps, le modèle cinétique développé a été appliqué aux échantillons d'ABS dégradés lors des essais en conditions réelles. Les résultats obtenus et présentés sur la partie droite de la Figure 142 montrent que pour les trois échantillons un  $\alpha_{FEU,i}$  égal à zéro fournit un  $R^2$  optimal. Par ailleurs, les valeurs finales des courbes de la partie gauche de cette même figure sont également inférieures à 0,01. Dès lors, de même que pour le PET, il existe un très bon accord entre les valeurs d'avancement finales obtenues via les deux sous-modèles constitutifs.

## 5.4.4 PVC

### 5.4.4.1 Etude sain / brûlé

Le dernier polymère étudié est le PVC. Ce matériau est très répandu dans les habitations et entreprises tant en élément de décoration ou de plomberie. Pour ce matériau, dix échantillons ont été dégradés. Cinq d'entre eux ont été positionnés identiquement aux essais précédents et les cinq autres placés face au feu. L'objectif de cette deuxième exposition est de déterminer l'influence du rayonnement du feu sur la dégradation thermique des matériaux, notamment afin de vérifier la pertinence des résultats obtenus suite à l'application des deux méthodes développées et ce pour toute nature de sollicitation thermique. Les résultats obtenus à l'ATG pour les dix échantillons sont présentés sur la Figure 143.



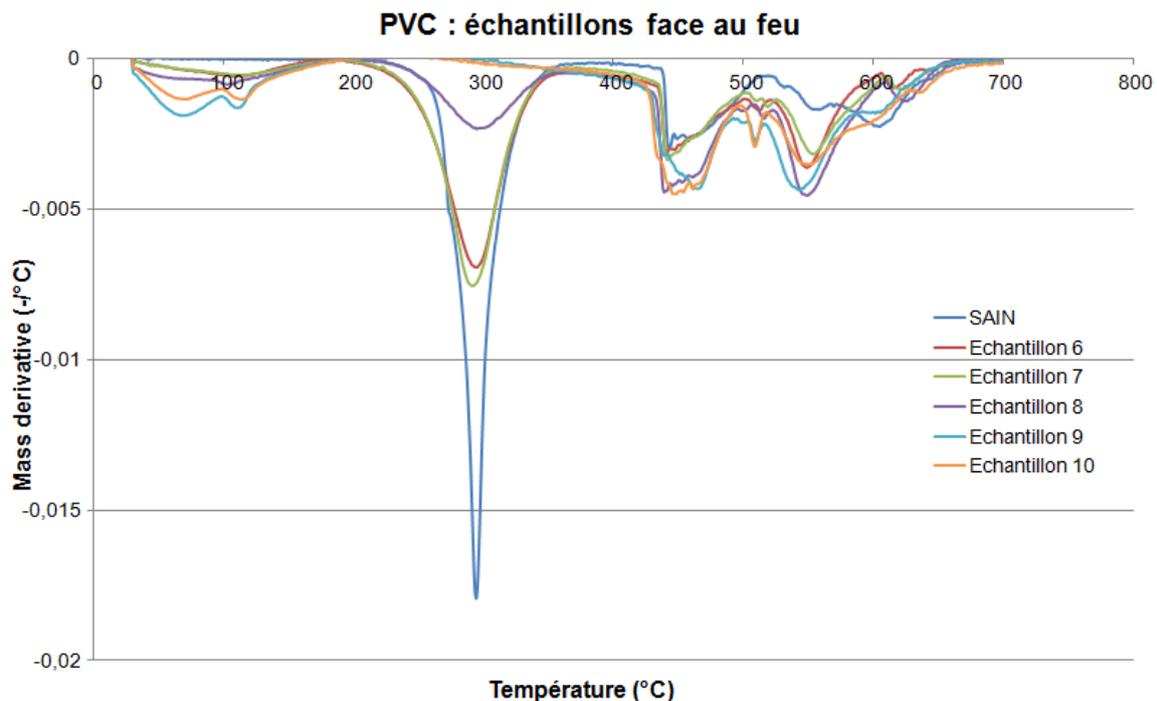


Figure 143 : Essais sain / brûlé sur les éléments en PVC. Essais ATG menés sous air à 10°C/min pour des échantillons de 10 mg.

Les échantillons 1 à 5 étaient disposés dos au feu de façon à ce que l'échantillon 1 soit en bas de la plaque et l'échantillon 5 en haut et ceux numérotés de 6 à 10 étaient positionnés côté feu avec l'échantillon 6 en partie basse et le numéro 10 en haut.

Concernant ce matériau, contrairement aux autres thermoplastiques étudiés précédemment, l'analyse de répétabilité présentée au paragraphe 5.4.1 a montré que toute variation d'intensité pouvait être considérée comme significative. De plus, l'analyse du thermogramme de l'échantillon sain permet d'affirmer que la température de début de première réaction est de 250°C pour ce matériau. Cependant, lorsque les échantillons brûlés les plus dégradés sont considérés, un premier pic de vitesse de perte de masse est observé autour de 100°C. Comme cela a déjà été constaté au Chapitre 3, ce pic correspond à la libération d'eau contenue dans l'échantillon certainement du fait d'une augmentation de sa porosité lorsqu'il se dégrade.

Les thermogrammes des échantillons 1 à 5 sont visibles sur le graphique de haut de la Figure 143 et ceux des échantillons 6 à 10 sur celui du bas. En considérant le premier graphique, il peut être remarqué que les échantillons 1 et 2 présentent des thermogrammes identiques et très proches du thermogramme sain. Ainsi, ces deux échantillons n'ont pas débuté leur dégradation thermique au cours de l'essai.

A l'inverse, la diminution de l'intensité du premier pic de vitesse de perte de masse montre que les échantillons 3 et 4 ont légèrement débuté leur dégradation thermique. Les faibles différences relevées sont révélatrices d'une ambiance thermique proche de 200°C (début de la perte de masse) dans l'environnement de ces échantillons.

Les échantillons 5, 6 et 7 ont atteint des niveaux de dégradation similaires car ces derniers présentent des thermogrammes relativement semblables notamment lorsque l'intensité du premier pic de vitesse de perte de masse est considérée. La diminution de cette intensité est le signe que la première réaction du mécanisme de décomposition thermique a débuté lors de l'essai sans pour autant avoir été réalisée dans son intégralité.

En ce qui concerne l'échantillon 8, cette première réaction est bien plus avancée sans pour autant être terminée. Enfin, pour les échantillons 9 et 10, l'absence totale d'un pic autour de 300°C est le signe d'une réaction ayant eu lieu dans sa totalité lors du feu. Cette réaction de dégradation débutant autour de 250°C, il est alors possible d'affirmer que cette température a été atteinte dans l'environnement de ces échantillons. La réaction suivante n'ayant pas été impactée par la sollicitation thermique et débutant à 430°C, cette température est considérée comme limite haute de la plage de températures théorique.

#### 5.4.4.2 Application du modèle cinétique

En comparaison avec le PET et à l'ABS, ce matériau a fait l'objet d'une étude plus approfondie visant à analyser l'influence de la nature de la sollicitation thermique (majoritairement convective ou convective et radiative) sur les résultats fournis par les méthodes développées au cours de ce doctorat. Le modèle cinétique a alors été appliqué aux échantillons 1, 3, 5, 7 et 9 et il a fourni les résultats présentés sur la Figure 144. Ces échantillons ont été sélectionnés car représentatifs de l'ensemble des niveaux de dégradations obtenus lors de l'essai.

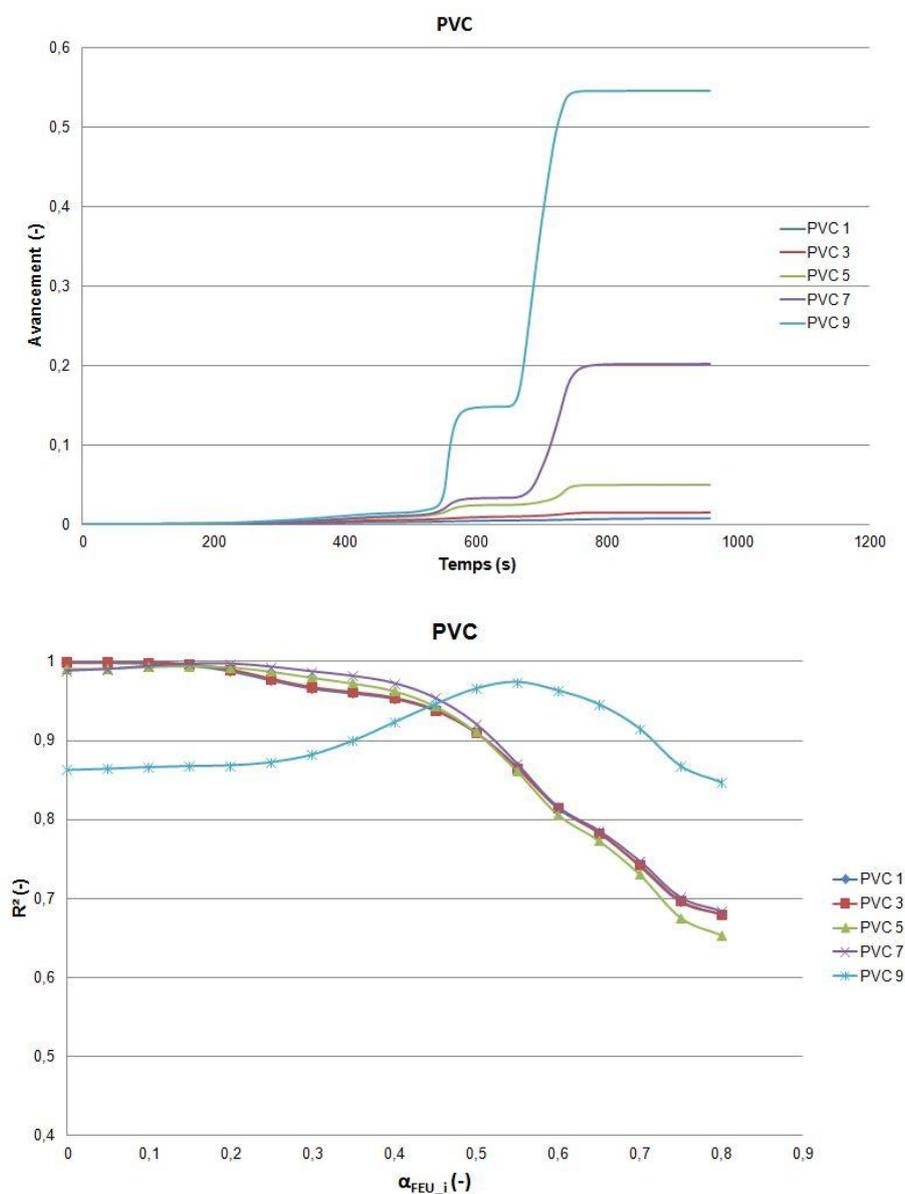


Figure 144 : Application du modèle cinétique au PVC. En haut, le calcul de  $\alpha_{num}$  et en bas la détermination du  $\alpha_{FEU}$ .

Pour ce matériau, différents stades de décomposition thermique ont été atteints durant les essais. En effet, la partie haute de la Figure 144 montre que les états d'avancement atteints pour les échantillons pris en compte à la fin de l'essai sont compris entre 0 pour l'échantillon 1 et 0,54 pour l'échantillon 9. De même, lors de la détermination du  $\alpha_{FEU}$ , des écarts importants ont été relevés sur les valeurs du  $\alpha_{FEU,i}$  fournissant un  $R^2$  optimal.

Afin de résumer les résultats obtenus, les valeurs calculées par les deux méthodes sont présentées dans le Tableau 26.

	Ech 1	Ech 3	Ech 5	Ech 7	Ech 9
$\alpha_{num}$	0,00	0,01	0,05	0,20	0,54
$\alpha_{FEU}$	0,00	0,00	0,10	0,20	0,55

Tableau 26 : Valeurs de  $\alpha_{num}$  et  $\alpha_{FEU}$  pour les cinq échantillons de PVC étudiés

Le tableau précédent montre un très bon accord entre les valeurs expérimentales et numériques, l'écart maximal relevé en valeur absolue étant de 5%. Il a été vu au chapitre précédent qu'une erreur de 10% est la limite haute acceptable pour considérer qu'un scénario est cohérent avec la valeur expérimentale  $\alpha_{FEU}$ .

Les résultats obtenus sur ce matériau sont donc convaincants quant à la possible utilisation d'une telle méthode comparative dans le cadre d'investigations post-incendies.

#### 5.4.4.3 Bilan sur le PVC

Les analyses thermogravimétriques menées sur le PVC montrent une importante gradation des dégradations thermiques subies par les différents éléments positionnés sur les plaques de plâtre. Ainsi, les échantillons 1 et 2 n'ont pas été exposés à des températures supérieures à 200°C alors que les échantillons 3 et 4 ont été soumis à une sollicitation thermique d'environ 200°C. Cependant, concernant les deux premiers échantillons analysés, une fonte partielle est observée suite aux essais. Or, la température de fusion de ce matériau est d'environ 125°C (INRS, 2006) ce qui constitue donc la limite inférieure de la plage des températures atteintes lors des essais.

En ce qui concerne les échantillons 5, 6, 7 et 8, l'importante diminution du premier pic de vitesse de perte de masse permet de conclure qu'une ambiance thermique supérieure à 250°C a été obtenue dans leur environnement avec une température légèrement plus supérieure pour l'échantillon 8. Cette même conclusion peut être obtenue pour les échantillons 9 et 10.

La Figure 131 présente les températures relevées au cours des essais. Au vu des courbes obtenues, deux conclusions peuvent être tirées. Tout d'abord, en ce qui concerne les échantillons « côté feu », les résultats obtenus via l'étude sain / brûlé sont cohérents avec les températures relevées. Toutefois, pour les échantillons « dos feu », une majoration des températures atteintes est observée. Comme cela avait été le cas pour le PET et l'ABS, l'ajout de 20% aux valeurs relevées permet alors d'observer une cohérence entre les plages de températures obtenues suite à cette étude sain / brûlé et les valeurs relevées.

Concernant l'application du modèle cinétique aux différents éléments en PVC, les résultats obtenus montrent un très bon accord entre les valeurs numériques de l'avancement  $\alpha_{num}$  et les valeurs expérimentales  $\alpha_{FEU}$  déterminées et ce pour tous les échantillons traités.

## 5.4.5 PLATRE

### 5.4.5.1 Etude sain / brûlé

Le dernier matériau analysé au cours de cette étude est le plâtre. Ce matériau est particulièrement important pour le LCPP car il est retrouvé sur la très grande majorité des scènes d'incendies investiguées. Une caractérisation de sa réaction à une sollicitation thermique est donc très intéressante.

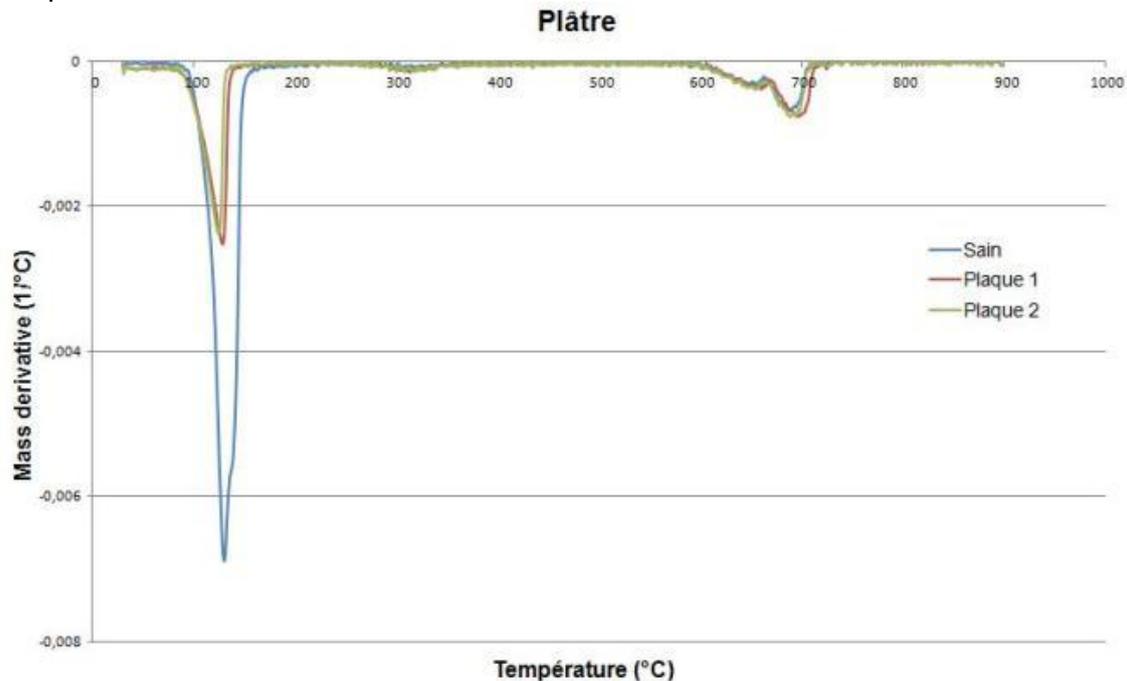


Figure 145 : Essais sain / brûlé sur le plâtre

Comme cela a été détaillé au Chapitre 1, la décomposition thermique du plâtre se produit en trois étapes. Tout d'abord, ce matériau se déshydrate en deux temps : une première réaction a lieu entre 80 et 130°C et une seconde entre 110 et 200°C. Aux alentours de 650°C a ensuite lieu la dégradation du  $\text{CaSO}_4$  (JANSSENS, 2011).

La Figure 145 permet la visualisation de ces trois réactions sur le thermogramme correspondant à l'échantillon sain. De plus l'analyse des échantillons brûlés montre que la seconde réaction a eu lieu dans sa totalité lors des essais alors que la première, bien qu'étant bien avancée n'a pu se terminer. La température permettant la dernière réaction n'a cependant pas été atteinte.

### 5.4.5.2 Application du modèle cinétique

Les thermogrammes obtenus lors de l'étude sain / brûlé menée sur le plâtre (Figure 145) montrent des niveaux de dégradation identiques pour les deux matériaux. Le modèle cinétique a donc été appliqué uniquement à l'échantillon 1.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 146.

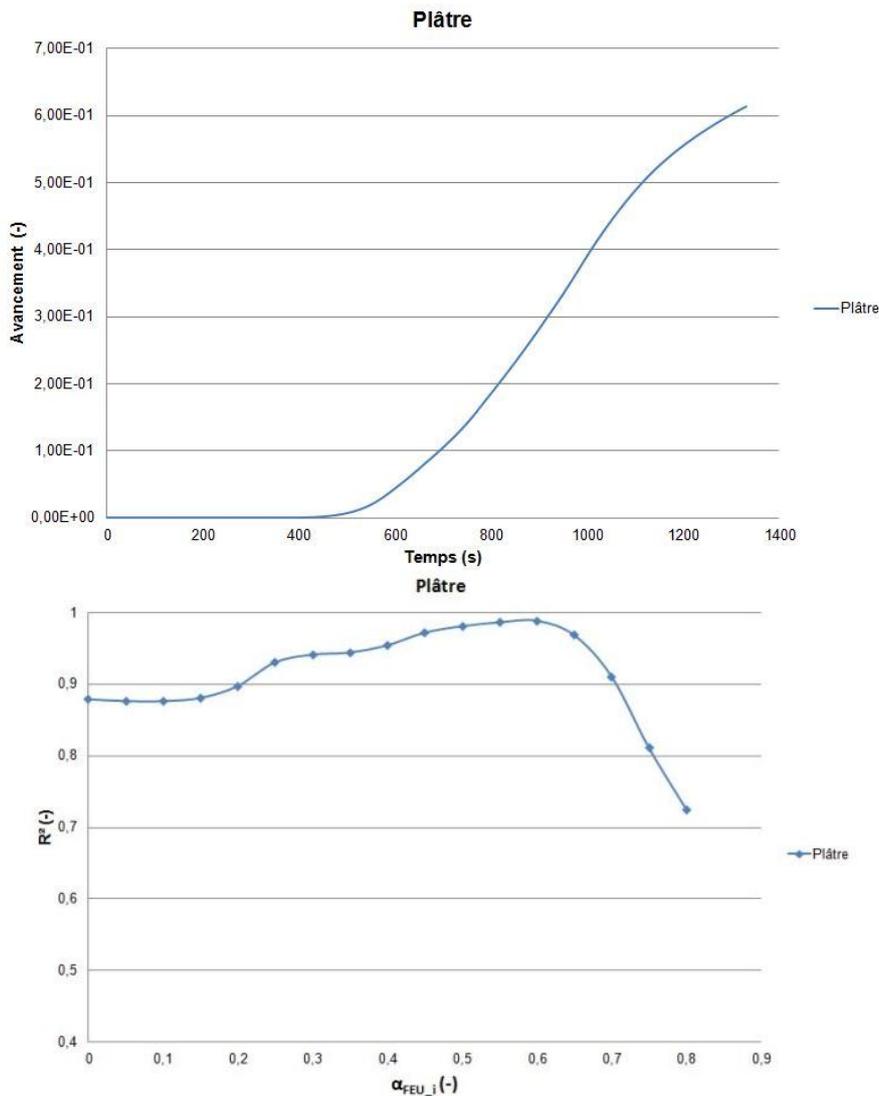


Figure 146 : Application du modèle cinétique au plâtre. En haut, le calcul de  $\alpha_{num}$  et en bas la détermination du  $\alpha_{FEU}$ .

Le calcul de l'avancement numérique pour les conditions de températures relevées, partie gauche de la Figure 146, fournit une valeur finale de 0,6. Lorsque l'essai ATG sur le matériau brûlé est reproduit via le modèle cinétique, les valeurs du  $R^2$  correspondantes à chaque  $\alpha_{FEU_i}$  permettent de déterminer que la valeur optimale de cette variable est également égale à 0,6. Il existe donc un très bon accord entre les résultats obtenus selon les sous-modèles de cette approche numérique de la cinétique chimique.

#### 5.4.5.3 Bilan sur le plâtre

Les essais conduits sur le plâtre ont permis de déterminer que ce matériau a été chauffé à au moins 110°C car la seconde réaction a débuté pour les deux échantillons.

Les relevés de températures présentés sur la Figure 132 permettent de constater que le plâtre a été soumis à une température comprise entre 100 et 130°C au cours du second essai. Dans le cas de ce matériau les discussions sur la valeur réelle de la température de surface et qui ont été faites pour les autres matériaux ne sont plus de mise. En effet, le plâtre est protégé par une couche de carton et la mesure a été effectuée juste derrière ce carton. Par la suite, pour effectuer les analyses thermogravimétriques, la surface juste derrière cette couche protectrice a été grattée. Il est donc possible de considérer que les températures relevées ont bien été celles atteintes par la matière analysée.

### **5.4.6 Bilan des études sain / brûlé**

Les résultats obtenus dans le cadre de ces études sain / brûlé ont permis la détermination des niveaux de températures effectivement atteints lors des essais en caisson. Pour certains matériaux tels que le PET, les sollicitations thermiques n'ont pas été suffisantes pour permettre aux éléments cibles de débiter leur décomposition thermique. Cependant, la méthode sain / brûlé associée à une analyse DSC a permis la détermination d'une plage de températures ayant pu être observées lors de l'incendie. Ainsi, même lorsque la dégradation thermique des matériaux n'a pas débuté, la DSC permet l'obtention d'informations sur le sinistre.

Une remarque importante être réalisée après les études sur le plâtre et le PVC concerne l'importance de la connaissance du temps d'exposition lors de la comparaison des thermogrammes obtenus. En effet, lorsque le premier pic de vitesse de perte de masse est considéré pour les différents échantillons brûlés, des différences sur l'intensité sont visibles. Cependant, n'ayant *a priori*, aucune information sur le temps d'exposition aux niveaux de températures auxquelles ont été soumis les matériaux analysés, il n'est possible de discriminer les deux suppositions suivantes : le matériau a été chauffé longtemps à une température proche de la température de début de dégradation ou il a été soumis durant un court temps à une température proche de celle de fin de réaction. Ainsi, bien qu'utile pour la détermination de températures, la méthodologie sain / brûlé via l'analyse ATG ne permet pas l'évaluation d'un temps d'exposition, pourtant primordial dans l'approche « points de comparaison »

### **5.4.7 Bilan sur les applications du modèle cinétique.**

Le chapitre 4 de ce mémoire a présenté les différentes étapes de vérification et de validation du modèle développé. Cependant, la pertinence et la fiabilité de l'approche générale n'avaient pas encore été évaluées sur une situation réelle d'incendie. L'objectif de cette partie de l'étude utilisant des essais en grandeur réelle a été de vérifier que les résultats  $\alpha_{\text{feu}}$  et  $\alpha_{\text{num}}$  obtenus via les deux sous-modèles, sont cohérents entre eux.

L'application du modèle cinétique développé aux échantillons dégradés lors des essais fournit des résultats intéressants. La bonne reproduction des essais ATG effectués sur les matériaux brûlés permet la détermination de l'état d'avancement atteint  $\alpha_{\text{feu}}$  lors de la réaction de décomposition thermique enclenchée par l'exposition à l'incendie. L'introduction des températures relevées à la surface des matériaux au programme fournit ensuite une valeur dite numérique  $\alpha_{\text{num}}$  de cet état d'avancement. Ces deux valeurs sont ensuite comparées et pour tous les échantillons analysés dans le cadre de cette étude un écart maximal de 5% a été relevé ce qui permet la validation de l'utilisation d'un tel modèle lors d'investigations post-incendie.

Le principal apport de cette méthode de modélisation de la pyrolyse consiste en l'intégration de la notion de temps d'exposition lors de la prise en compte de la sollicitation thermique. En effet, si les études sain / brûlé permettent la détermination d'une plage de températures à partir de la prise en compte des différentes températures de début de réaction, il n'est pas possible de définir une borne supérieure de température sur l'unique base d'une comparaison de thermogramme. Pour ce faire, il faudrait pouvoir disposer d'informations sur ce temps d'exposition. Ce manque est alors comblé par la prise en compte d'évolutions de la température en fonction du temps par la partie numérique du modèle cinétique.

## 5.5 Conclusion

Au cours des travaux de thèse présentés dans ce mémoire, deux méthodologies visant à déterminer la sollicitation thermique de divers éléments d'une scène d'incendie ont été développées. Après avoir validé ces deux méthodes sur des essais réalisés en laboratoire, une application à un cas réel d'incendie était nécessaire. La réalisation d'un essai grandeur réelle en habitation étant impossible, les feux ont eu lieu dans un caisson d'entraînement de la Brigade des Sapeurs Pompiers de Paris (BSPP). Au cours des essais réalisés, quatre séries d'éléments d'usage courant ont été dégradées. Les matériaux testés ont été l'ABS, le PET, le PVC et le plâtre, ceux-ci étant très souvent retrouvés lors d'investigations post-incendie. Au total, vingt-deux échantillons de matériaux dégradés ont été obtenus et analysés.

Dans un premier temps, une étude comparative expérimentale, dite sain / brûlé, a été menée sur tous les échantillons dégradés. Cette méthode expérimentale consiste en l'analyse thermogravimétrique d'un échantillon dit sain et d'un échantillon dégradé. La comparaison des thermogrammes obtenus permet alors la détermination d'une plage de températures atteinte dans l'environnement de l'élément brûlé. Cette donnée a ensuite été comparée aux températures respectives des échantillons brûlés relevées durant les essais. Cette méthodologie ne permettant pas l'obtention d'informations sur le temps d'exposition aux températures, une seconde méthode, utilisant un modèle cinétique de dégradation, a été développée. Cette dernière consiste à déterminer l'avancement de la réaction de décomposition thermique atteint par l'échantillon brûlé lors de l'incendie. Cet avancement dit expérimental, car reposant sur une analyse ATG, est par la suite comparé à un avancement dit numérique, c'est-à-dire calculé sur la base d'une évolution des températures auxquelles a été soumis l'échantillon lors de l'incendie. A l'avenir, en cas d'investigation post-incendie, cette évolution proviendra des hypothèses de scénarios de feu modélisées, mais pour cette étude elle correspond aux températures mesurées pendant le déroulement du feu.

Chaque élément cible a alors été associé à un ou plusieurs thermocouple positionné de telle sorte que la température mesurée puisse être assimilée à la température de surface de l'échantillon. Dès lors, ces températures expérimentales ont été utiles pour valider les résultats obtenus suite à l'application des deux méthodologies citées précédemment.

L'application de la méthodologie sain / brûlé a montré un bon accord entre les niveaux de températures déterminés expérimentalement et les données relevées par les thermocouples. Une possible incertitude demeure tout de même, principalement du fait de la réelle signification des températures mesurées dans les matériaux et de leur utilisation en tant que température de surface.

Concernant la seconde méthode, il a été fait usage d'un modèle cinétique de dégradation thermique. Il a été appliqué à onze des échantillons obtenus. Comme expliqué précédemment, pour chaque échantillon, les résultats obtenus consistent en un état d'avancement dit expérimental et un état d'avancement dit numérique. Ces deux valeurs ont été comparées. L'écart absolu maximal relevé entre les deux valeurs calculées a été inférieures à 5%. Dès lors, il est possible de conclure que la seconde méthode développée permet à la fois une correcte estimation de l'état d'avancement atteint par le matériau lors de l'essai grandeur réelle et la modélisation correcte de la dégradation thermique lorsque les températures subies par ce même matériau sont considérées.

Ces essais grandeur réelles ont donc permis de justifier l'application à des cas de dégradation thermique en conditions réelles d'incendie des méthodologies mises au point au cours de ces travaux de thèse. Toutefois, la notion d'incertitudes sur les résultats obtenus reste à approfondir afin de finaliser la validation des deux méthodes d'analyse des matériaux dégradés.





# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

Les nouvelles exigences des systèmes judiciaires français et international ont conduit les scientifiques à fournir aux investigateurs post-incendie de nouveaux outils afin de les accompagner dans leur recherche des causes et circonstances d'un incendie. Depuis 2005, le Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP) est un acteur majeur de ces développements scientifiques et technologiques notamment par l'encadrement entre 2006 et 2009 d'un doctorat portant sur les conditions d'utilisation de modèles numériques pour l'évaluation de scénarios de départ de feu dans le cadre d'investigations post-incendie. L'outil numérique évalué a alors été FDS dans sa version 4 et il avait été vu qu'un atout important d'un tel outil était la possibilité de simuler numériquement plusieurs hypothèses de départ de feu supposées par l'enquêteur. Toutefois, dans le cadre de la détermination du scénario optimal, la principale limitation rencontrée concernait la prise en compte de dégradations relevées en différents points de la scène d'incendie (constatations principalement visuelles). Cette analyse de la scène d'incendie avait alors. Ceci avait pour objectif de définir des points de comparaison entre la scène d'incendie et les modélisations. Cette notion de points de comparaison peut être appliquée à tout élément physique restant sur la scène d'incendie comme aux traces laissées par le feu sur divers éléments comme les parois, les vitrages, etc. Toutefois, pour être corrélés aux modélisations numériques réalisées pour les différents scénarios, ou simplement fournir des informations supplémentaires à l'enquêteur ou l'expert en charge de l'investigation, ces points de comparaison doivent permettre la détermination d'un couple temps/température, nommé sollicitation thermique, atteint durant l'incendie dans leur environnement.

L'objectif de ces travaux de thèse a donc été de développer une méthode permettant l'obtention d'informations sur cette sollicitation thermique. Plusieurs approches ont été envisagées afin de répondre à cette problématique et la démarche suivie ainsi que les divers résultats obtenus sont synthétisés ci-dessous.

Le premier chapitre de ce manuscrit, après avoir posé les bases de la physique d'un incendie, a proposé une présentation des différents codes de calcul pouvant être appliqués à l'investigation post-incendie. Il a alors été vu que l'utilisation d'un code à champs, et plus particulièrement de FDS, permettait une prise en compte correcte des phénomènes physiques et chimiques de l'incendie notamment grâce à une discrétisation fine de l'espace. Le principal atout de la modélisation numérique pour l'investigation post-incendie réside dans la possibilité de reproduire numériquement, à moindre coût, les diverses hypothèses de départ de feu émises par l'enquêteur. Il est toutefois nécessaire de lui fournir des éléments supplémentaires dans l'optique de déterminer le scénario reproduisant au mieux le déroulement des événements. Pour ce faire, il faut notamment disposer d'informations sur la sollicitation thermique atteinte en différents points de la scène d'incendie.

Le premier élément à disposition des investigateurs ou experts étant les traces laissées par le feu sur la scène d'incendie, une importante étude bibliographique a été menée afin d'associer à un phénomène particulier (dépôt de suies, bris de vitrage, etc.) ou à un état de dégradation (fonte d'un thermoplastique, carbonisation du bois ou du plâtre, etc.), une sollicitation thermique. Il a alors été vu que cette approche de la caractérisation de cette sollicitation thermique était particulièrement dépendante de nombreux éléments

environnementaux, comme la nature de la sollicitation thermique, ou encore la ventilation sur la scène d'incendie. De plus, si des niveaux de température peuvent être obtenus par l'analyse des éléments dégradés par l'incendie, la notion de temps d'exposition à ces niveaux de température est elle totalement absente lorsqu'une telle méthode est employée.

Une caractérisation plus précise de la dégradation thermique des matériaux a donc été souhaitée. Pour ce faire, les concepts physico-chimiques associés à la pyrolyse des matériaux, et notamment la cinétique de réaction, ont été considérés. Le Chapitre 2 a donc proposé une étude bibliographique sur les différentes approches de la modélisation de la cinétique chimique de la décomposition thermique d'un matériau. L'approche isoconversionnelle de cette modélisation de la cinétique de dégradation thermique a alors été choisie pour les futurs développements réalisés au cours de ce doctorat. Cette approche de la modélisation de la pyrolyse permet en effet une meilleure prise en compte de la physique et de la chimie impliquées dans la réponse d'un matériau à une sollicitation thermique. De plus, le principal outil expérimental permettant la caractérisation de la décomposition thermique d'un matériau étant l'analyseur thermogravimétrique (ATG). Une importante étude de sensibilité des résultats aux paramètres d'essais a été conduite. Les résultats obtenus ont démontré l'importante influence de divers paramètres d'essais tels que la masse de l'échantillon, la vitesse de chauffage ou encore l'échantillonnage. Une méthode d'analyse type a donc été définie en vue de limiter les incertitudes sur les résultats obtenus lorsque des essais à plusieurs vitesses de chauffage ont à être réalisés, notamment en vue de l'obtention des paramètres cinétiques du matériau étudié. En effet, la particularité de l'approche isoconversionnelle de la cinétique chimique de pyrolyse réside dans le fait que les paramètres cinétiques des matériaux évoluent en fonction de l'état d'avancement dans le mécanisme réactionnel de dégradation thermique. Afin d'obtenir ces évolutions des propriétés cinétiques d'un matériau, la bibliographie a montré que la réalisation d'analyses thermogravimétriques à différentes vitesses de chauffage avaient à être conduites d'où l'importance des résultats obtenus lors de l'analyse de sensibilité.

L'objectif de ces travaux de thèse était donc de développer une méthode permettant l'obtention d'informations sur la conjugaison d'une température et d'un temps d'exposition en différents points d'une scène d'incendie. Le Chapitre 2 ayant démontré la pertinence de l'analyseur thermogravimétrique pour l'étude de la dégradation thermique, une méthode expérimentale basée sur la comparaison de thermogrammes obtenus pour un échantillon sain et un échantillon brûlé d'un même matériau a été envisagée. Le Chapitre 3 a alors présenté les divers développements réalisés lors de la mise au point de cette méthode expérimentale basée sur l'analyseur thermogravimétrique. De nombreux essais ont été conduits en laboratoire et lors d'expérimentations grandeur réelle. Sur la base des différences relevées entre les thermogrammes obtenus pour les échantillons sain et brûlé, il a alors été vu que des informations intéressantes sur les niveaux de température pouvaient être obtenues. Toutefois, l'importance de la prise en compte de la cinétique de dégradation est apparue comme une limitation de cette approche. En effet, sans informations sur cette donnée, une évaluation du temps d'exposition ne peut être obtenue. Il a dès lors été nécessaire de développer une méthode, plus analytique cette fois-ci, permettant de prendre en compte cet aspect cinétique chimique de la pyrolyse lors du traitement des points de comparaison.

Le quatrième chapitre de ce mémoire a alors présenté les développements et les études réalisés afin d'appliquer au mieux la modélisation de la cinétique de dégradation thermique à divers matériaux. Afin de disposer d'informations à la fois sur le matériau dégradé et sur la sollicitation thermique pouvant avoir conduit à un tel état de dégradation, une « méthode couplée » a été mise en place. Cette méthode couplée est composée de deux sous-modèles qui ont alors été mis au point. Une seconde appellation pour cette méthode est « modèle cinétique ».

Le premier sous-modèle, dit « partie numérique », permet le calcul de l'état d'avancement d'un matériau quelconque à partir d'une sollicitation thermique particulière, obtenue expérimentalement lors des tests de validation ou par la modélisation numérique d'un scénario. L'application de la loi d'Arrhénius selon l'approche isoconversionnelle permet de calculer l'état d'avancement correspondant cette sollicitation thermique particulière.

Le second sous-modèle permet de déterminer l'état d'avancement effectivement atteint par le matériau lors du sinistre investigué. Pour ce faire, on analyse l'échantillon prélevé avec l'ATG, et on cherche à reproduire numériquement cet essai ATG en optimisant sur le thermogramme l'état d'avancement initial (au début de l'analyse ATG) du matériau. Cette étape du calcul est possible grâce à la prise en compte de paramètres cinétiques variables au cours de la dégradation thermique et aussi grâce à un changement de variable au niveau de cet avancement de réaction. L'optimisation est réalisée en comparant les résultats du calcul du thermogramme au thermogramme expérimental obtenu. La valeur de l'avancement initial permettant la reproduction la plus fidèle de l'essai ATG est assimilée à l'état d'avancement atteint par le matériau brûlé lors de l'incendie.

Les états d'avancement obtenus suite à l'application des deux sous-modèles sont alors comparés, l'utilisation de plusieurs points de comparaison renforce l'analyse. Ensuite d'autres scénarios peuvent être modélisés par l'enquêteur. Le scénario le plus probable au vu des dégradations relevées sur les éléments restant après l'incendie est celui qui donne le meilleur accord entre les avancements déterminés par les deux sous-modèles.

Après la présentation générale de la 'méthode couplée', les différentes étapes du processus de vérification et validation des modèles développés ont été présentées et il a été vu que le modèle cinétique de dégradation permettait une correcte reproduction des essais ATG. De plus, les valeurs des états d'avancement calculés par les deux sous-modèles sont cohérentes avec les différentes valeurs obtenues expérimentalement.

L'objectif principal de cette étude étant l'investigation post-incendie, le Chapitre 5 a présenté l'application des deux méthodes développées aux Chapitres 3 et 4 à des éléments dégradés en situation réelle d'incendie. Ces essais ont été menés dans un caisson d'entraînement de la BSPP et quatre matériaux y ont été dégradés puis analysés. Les résultats obtenus ont notamment montré que l'approche expérimentale sain / brûlé permet effectivement une caractérisation des niveaux de température atteints dans l'environnement du matériau étudié. Parallèlement à ces résultats, le modèle cinétique, ou « méthode couplée », a été appliqué, en prenant comme scénario temporel pour les températures, celles qui ont été observées à la surface des échantillons. La comparaison des valeurs « expérimentales » et « numériques » de l'état d'avancement en fin de sinistre a alors fourni des résultats en assez bon accord, ce qui a permis la validation de la méthode couplée sur des matériaux dégradés en situation réelle d'incendie.

Les développements conduits dans le cadre de ces travaux de thèse permettent donc l'obtention d'informations sur la sollicitation thermique subie par divers éléments d'une scène d'incendie. Le couplage d'informations obtenues via l'analyseur thermogravimétrique avec un modèle numérique basé sur la cinétique chimique de décomposition thermique conduit à la caractérisation à la fois des niveaux de température atteints dans l'environnement des différents points de comparaison prélevés par l'enquêteur ou l'expert sur la scène d'incendie mais aussi du temps d'exposition à ces niveaux de températures. La multiplication des points de comparaison, puis l'application de ces deux méthodes, permet alors la détermination du scénario le plus vraisemblable par la mise en place d'une méthode semi-quantitative de pondération. Cette pondération s'effectue en deux étapes. Tout d'abord, il s'agit de définir le niveau de pertinence du point de comparaison pris en compte : si un élément est parfaitement caractérisé (fonte d'un thermoplastique, élément en PET, etc.) son niveau de pertinence sera plus élevé qu'un élément mal caractérisé (température de flamme, bris de vitrage, etc.). Dans un second temps, l'accord entre les informations obtenues suite à une analyse thermogravimétrique de l'échantillon considéré et celles obtenues numériquement

(niveaux de température, avancement numérique calculé) est évalué et un système de notation a été mis en place.

Cette approche de la pondération des scénarios modélisés reste cependant limitée et nécessite un travail de caractérisation supplémentaire des deux échelles de pondération. Il s'agit donc d'une importante perspective de travail du fait de la nécessité de définir un système fiable de caractérisation des scénarios pour la détermination du scénario modélisé le plus probable.

Une seconde perspective consiste en la mise au point d'un modèle cinétique permettant la prise en compte de l'épaisseur de l'échantillon lors de la modélisation de la décomposition thermique d'un matériau. Il a en effet été vu au Chapitre 4, que le modèle développé faisait l'hypothèse d'une pyrolyse uniquement à la surface de l'échantillon. Or, l'influence de l'épaisseur du matériau est importante en termes de transferts thermiques, notamment la conduction et le rayonnement absorbé, ou d'un point de vue énergétique. Pour pallier cette limitation, un travail a débuté au LCPP dans l'optique de modifier le modèle de pyrolyse implémenté dans le code de calcul FDS. Pour le moment, une approche par « triplet cinétique » de la modélisation de la pyrolyse est considérée. Or, il a été vu que l'approche isoconversionnelle de cette modélisation permettait une augmentation de la prise en compte de la physique et de la chimie engagées dans cette réaction de décomposition thermique, notamment par la prise en compte de paramètres cinétiques variant en fonction de l'avancement de la réaction. Cette modification des fichiers sources de cet outil numérique consisterait finalement en un couplage entre le modèle cinétique développé dans le cadre de ces travaux (i.e. le modèle cinétique surfacique) et le logiciel de calcul. Il n'a ici été question que du code de calculs FDS. Toutefois, ce même travail pourrait être mené sur les différents outils numériques utilisés pour la modélisation de la pyrolyse.

Enfin, la motivation première de ces travaux de thèse est d'apporter de nouveaux éléments à un enquêteur ou un expert lors d'une investigation post-incendie. Il serait donc particulièrement intéressant d'appliquer les méthodes expérimentale et numérique développées à divers sinistres afin d'attester de leur plus-value en termes d'informations à disposition des services d'enquête.

# BIBLIOGRAPHIE

---

- 6TQPLAST. (n.d.). *Mise en oeuvre des matières plastiques, Les mélanges*.  
<http://matheux.ovh.org/ARC/6TQPLASTLesMelanges.pdf>.
- 9000, I. (2005). *Systèmes de management de la qualité - Principes essentiels et vocabulaire*.  
ISSN 0335-3931.
- ADLER, J. (2011). *Analyse de données*. Pearson Education France - R, L'essentiel.
- AKAHIRA, T., SUNOSE, T. (1971). *Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials*. Research Report: Chiab institute technology, 16, 22 - 31.
- AKTS. (n.d.). *AKTS Thermokinetics, Software guide*. AKTS AG - Switzerland.
- ALFA. (2005). *L'aspect technique de l'incendie volontaire*.
- ARRHENIUS, S. (1889). *On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids*.  
Zeitschrift für Physikalische Chemie 4, 226.
- ASTM C8656-95. (1996). *Standard Practice for Petrographic Examination of Hardened Concrete*. Annual book of ASTM standards, West Conshohocken, PA, 405-419.
- ASTM E 176. (n.d.). *Standard Terminology of Fire Standards*. Annual Book of ASTM Standards, Vol 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- ASTM E1321. (n.d.). *Standard method for determining material ignition and flame spread properties*.
- ASTM E1354. (n.d.). *Standard method for heat and visible smoke release rates for materials and products using an oxygen consumption calorimeter*.
- ATREYA, A. (2002). *Convection heat transfer*. SFPE Handbook of fire protection engineering, Section 1, Chapter 3, Third edition, NFPA - SFPE.
- ATTIAS, A. (2002). *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*. ONERA, Université Pierre et Marie Curie - Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, UMR 7610 - CNRS: Techniques de l'ingénieur.
- BABRAUSKAS, V. (2001). *Ignition of wood. A review of the state of the art*. Proceedings Inteflam 2001, 71 - 88
- BABRAUSKAS, V. (2003). *Ignition handbook*. Fire Science Publishers and Society of Fire Protection Engineers.
- BABRAUSKAS, V. (2005). *Charring rate of wood as a tool for fire investigations*. Fire Safety Journal 40, 528 - 554.
- BABRAUSKAS, V. (2005). *Glass breakage in fires*. Fire Science and Technology Inc.

- BAL, N. (2012). *Uncertainty and complexity in pyrolysis modelling*. Doctor of Philosophy, University of Edinburgh.
- BAL, N., & REIN, G. (2013). *On the balance between model complexity and uncertainty in computational pyrolysis*. Proceedings Interflam 2013, 2, 769 - 780.
- BEYLER, C., & HIRSCHLER, M. (2002). *Thermal Decomposition of Polymers*. The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Third edition, NFPA-SFPE.
- BRI. (1997). *Development of evaluation methods for fire prevention/resistance*. Rapport technique, Building Research Institute of Japan.
- BROWN, M. (1988). *Introduction to thermal analysis: Techniques and Applications*. Chapman and Hall Ltd. Cambridge, ISBN 0 412 30230 6.
- BROWN, M., MACIEJEWSKI, M., VYAZOVKIN, S., NOMEN, R., SEMPERE, J., BURNHAM, A., . . . MITSUHASHI, T. (2000). *Computational aspects of kinetics analysis. Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results*. Thermochemica Acta 355, 125 - 143.
- BUKOWSKI, R. (1995). *Modeling a backdraft : The fire at 62 Watts Street*. NFPA journal, November/December.
- BUSTAMANTE VALENCIA, L. (2009). *Experimental and numerical investigation of the thermal decomposition of materials at three scales: application to polyether polyurethan foam used in upholstered furniture*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique.
- CABALLERO, J., FONT, R., & MANCILLA, A. C. (1995). *New kinetic model for decomposition of heterogeneous materials*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 34, 806 - 812.
- CADORIN, J.-F., & FRANSSSEN, J.-M. (2003). *A tool to design steel elements submitted to compartment fire - OZone V2*. Fire Safety Journal, 38, 395 - 427.
- CAMILLO, A. (2009). *Caractérisation de la pyrolyse d'un polymère sous rayonnement thermique et modélisation numérique 3D des essais*. Rapport de stage, LCPP.
- CARMAN, S. (2010). *"Clean burn" fire patterns - A new perspective for interpretation*. Proceedings Interflam 2010, 1341 - 1351.
- CARSLAW, H., & JAEGER, J. (1959). *Conduction of heat in solids*. 2nd edition, Oxford University Press, London, 485.
- CHU, N. (2004). *Calcination of gypsum plasterboard under fire exposure*. Fire engineering research report 04/6, Department of Civil Engineering, University of Canterbury, New Zealand.
- CIMBETON. (2008). *Le béton et la sécurité incendie*. Cimbéton B94.
- CNPP. (2007). *Méthodologie de Recherches des Causes d'Incendie*. Gestion de sinistres, Etude prévention EP 02.11.
- COX, G., & KUMAR, S. (2002). *Modeling Enclosure Fires Using CFD*. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Third edition, ISBN : 087765-451-4, Section 3, Chapter 7.

- CRM2. (n.d.). *Analyse thermique*,  
[www.crystallography.fr/crm2/fr/labo/enseignements/Poly/analyse\\_thermique.pdf](http://www.crystallography.fr/crm2/fr/labo/enseignements/Poly/analyse_thermique.pdf).
- DAKKA, S., JACKSON, G., & TORERO, J. (2002). *Mechanisms controlling the degradation of poly(methyl methacrylate) prior to piloted ignition*. Proceedings of the Combustion Institute, 29, 281 - 287.
- DAUDON, J. (2012). *Thermogravimétrie*. Techniques de l'ingénieur, Méthodes thermique d'analyse.
- DELEMONT, O., & MARTIN, J.-C. (2007). *Application of Computational Fluid Dynamics modelling in the process of forensic fire investigation: Problems and solutions*. Forensic Science International 167, 127 - 135.
- DI BLASI, C. (1993). *Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis*. Progress in Energy and Combustion Science, 90, 315 - 340.
- DOYLE, C. (1962). *Estimating isothermal life from thermogravimetric data*. Journal of Applied Polymer Science, 6, 639 - 642.
- DRYSDALE, D. (1999). *An introduction to fire dynamics*. Second Edition.
- DRYSDALE, D., MACMILLAN, A., & SHILITTO, D. (1992). *The King's Crosse fire: experimental verification of the "trench effect"*. Fire Safety Journal 18.
- ELDER, J. (1985). *The general applicability of the Kissinger equation in thermal analysis*. Journal of Thermal Analysis, 30, 657 - 669.
- ENDER, P. (1998). *Linear Statistical Models Courses*.  
[www.philender.com/courses/linearmodels/](http://www.philender.com/courses/linearmodels/)
- FENNELL, D. (1988). *Investigation into the King's Cross underground fire*. The Department of Transport, London.
- FLYNN, J.H., WALL, L.A. (1966). *General treatment of the thermogravimetry of polymers*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, Part A, 70, 487 - 523.
- FORNEY, G. (2012). *Smokeview (Version 6) - A tool for visualizing fire dynamics simulation data*. Volume 1: User's guide, NIST, Special publication 1017 - 1.
- FRIEDMAN, H. (1964). *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic*. Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia, 6, 1, 183 - 195.
- FRIEDMAN, R. (1992). *An international survey of computer models for fire and smoke*. FRMC Norwood, Journal of Fire Protection Engineering, 4 (3), 81 - 92.
- GHORBANI, Z., WEBSTER, R., LAZARO, M., & TROUVE, A. (2013). *Limitations in the predictive capability of pyrolysis models based on a calibrated semi-empirical approach*. Fire Safety Journal, <http://dx.doi.org/10.1016/j.firesaf.2013.09.007>.
- GUILLAUME, E. (2006). *Les outils de l'ingénierie de la sécurité incendie*. Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, Paris.

- GUINOT, V., & CAPPALAERE, B. (2005). *Méthodes numériques appliquées (Résolution numérique des équations différentielles de l'ingénieur)*. Polytech Montpellier STE 2.
- HAGER, I. (2012). *Colour change in heated concrete*. Institute of Building Materials and Structures, Cracow University of Technology, ul. Warszawska 24, 31 - 155
- HASSANI, S., SHIELDS, T., & SILCOCK, G. (1994). *An experimental investigation into the behaviour of glazing in enclosure fires*. Journal of Applied Fire Science, 4, 303 - 323.
- INRS. (2006). *Matières plastiques et adjuvants hygiène et sécurité, ED 638*.
- ISO 11358. (1997). *Plastiques - Thermogravimétrie (TG) des polymères - Principes généraux*.
- ISO 13 943. (s.d.). *Fire Safety - Vocabulary*. International Organisation for Standardization, Genève.
- ISO 5660. (2002). *Débit calorifique (méthode au calorimètre conique)*. Essais de réaction au feu, débit calorifique, taux de dégagement de fumée et taux de perte de masse.
- JANSSENS, M. (2011). *Thermogravimetric study of dehydration and thermal degradation of gypsum board at elevated temperatures*. Southwest Research Institute, San Antonio.
- JCGM 100:2008. (2008). *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*.
- JONES, W. W. (2001). *State of the art in zone modeling of fires*. National Institute of Standards and Technology, USA.
- JONES, W. W. (2006). *Assessment of CFAST*. ISO/TC92/SC4 Workshop on assessment of calculation methods of FSE, Southwest Research Institute, USA.
- JUN, H., OH, S., LEE, H., KIM, H., & YOO, K. (1999). *Pyrolysis Characteristics of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Resin*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 5, 2, 143 - 149.
- KANURY, A. (1972). *Ignition of cellulosic materials: a review*. Fire research abstracts and review, 1, 24-52.
- KENNEDY, P., KENNEDY, K., & HOPKINS, R. (2003). *Depth of calcinations measurement in fire origin analysis*. Fire science applications to fire investigation.
- KESHI-RAKHONEN, O. (1988). *Breaking of window glass close to fire*. Fire and Materials 12, 61 - 69.
- KISSINGER, H. (1956). *Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 57, 4, 217 - 221.
- KISSINGER, H. (1957). *Reaction kinetics in Differential Thermal Analysis*. Analytical Chemistry, 29, 11, 87 - 93.
- LAUTENBERGER, C. (2009). *Gpyro - A Generalized Pyrolysis Model for Combustible Solids, Technical Reference*. Department of Mechanical Engineering, University of California, Berkeley.

- LECOMTE-BECKERS, J. (n.d.). *Cours de physique des matériaux : partie polymères. Chapitre 3 : Etat structural.*
- LEGENDRE, A. (1805). *Appendice sur la méthode des moindres carrés.* Nouvelles méthodes pour la détermination des orbites des comètes, 72 - 80.
- LYON, R. (2000). *Heat Release Kinetics.* Fire and Materials, 24, 179 - 186.
- MALHOTRA, H. L. (1982). *Chapter 6: Properties of Materials.* Design of Fire-Resisting Structures, New York, NY: Chapman and Hall, 48 - 85.
- MAMLEEV, V., BOURBIGOT, S., LE BRAS, M., DUSQUESNE, S., & SESTAK, J. (2000). *Modeling of nonisothermal kinetics in thermogravimetry.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2, 4708 - 4716.
- MARQUIS, D. (2010). *Caractérisation et modélisation multi-échelle du comportement au feu d'un composite pour son utilisation en construction navale.* Thèse de doctorat, Ecole des mines de Nantes, Laboratoire National de Métrologie et d'Essais.
- MATALA, A. (2008). *Estimation of solid phase reaction parameters for fire simulation.* Helsinki University of Technology, Faculty of Information and Natural Science.
- McDERMOTT, R., McGRATTAN, K., HOSTIKKA, S., & FLOYD, J. (2010). *Fire Dynamics Simulator (Version 5) - Technical Reference Guide.* Volume 2: Verification, NIST, Special Publication 1018 - 5.
- McGRATTAN, K., & al. (2010-1). *Fire dynamics simulator (Version 5) - Technical reference Guide.* Volume 1: Mathematical model, NIST, Special publication 1018 - 5.
- McGRATTAN, K., & al. (2010-2). *Fire dynamics simulator (Version 5) User's Guide.* NIST special publication 1019 - 5.
- MENDHAL, J., DENNEY, R., BARNES, J., & THOMAS, M. (2000). *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis 6th edition.* Prentice Hall, Edinburgh.
- METTLER TOLEDO. (n.d.). *Introduction à la TGA.*
- METTLER-TOLEDO. (n.d.). *Brochure : Thermogravimétrie pour des performances uniques.*
- MOWRER, F. (1998). *Window breakage induced by exterior fires.* Proceedings of second conference on fire research and engineering, Society of Fire Protection Engineers, Bethesda, MD.
- MOWRER, F. (2003). *Ignition characteristics of various fire indicators subjected to radiant heat fluxes.* Proceedings Fire and Material 2003
- NASR, A. (2011). *Détermination par un code CFD de l'évolution de la puissance d'un feu en régime de sous-ventilation dans un milieu confiné et mécaniquement isolé.* Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique.
- NERISSON, P. (2009). *Modélisation du transfert des aérosols dans un local ventilé.* Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse.
- NF X 70100-1. (2006). *Partie 1 : méthodes d'analyses des gaz provenant de la dégradation thermique.* Essais de comportement au feu - Analyse des effluents gazeux.

- NFPA 921. (2008). *Guide for fire investigation and explosion*.
- OBERKAMPF, W. (2004). *Verification and Validation in computational simulation*. 2004 Transport Task Force Meeting, Salt Lake City, Utah.
- OLENICK, S. M. (2003). *An updated international survey of computer models for fire and smoke*. Combustion science & engineering, Inc., Columbia MD 21045, USA, Journal of Fire Protection Engineering, 13, 87-110.
- OSAWA, T. (1965). *A new method of analyzing thermogravimetric data*. Bulletin of the chemical society of Japan, 38, 1881 - 1886.
- PAGNI, P., & JOSHI, A. (1991). *Glass breaking in fires*. Fire safety science - Proceeding third symposium, 791 - 802.
- PATTERSON, J., VYAZOVKIN, S., & WIGHT, C. (2001). *Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polyethylene and poly(propylene)*. Macromol Chem. Ph., 202, 775 - 784.
- PEACOCK, R. D., & al. (1993). *CFAST, the consolidated model of fire growth and smoke transport*. NIST Tech. note 1299, National Institute of Standards and Technology.
- PHILIBERT, J. (2002). *Loi d'Arrhénius et activation thermique*. e-materials.ensiacet.fr/domains/d03/docs.html.
- QUINTIERE, J. (2006). *Fundamentals of fire phenomena*. Wiley.
- QUINTIERE, J. G. (2002). *Compartment fire modelling*. SFPE Handbook of fire protection engineering, Third edition, ISBN : 087765-451-4, Section 3, Chapter 5.
- REDISKER, D., & O'CONNOR, J. (1997). *Practical Fire and Arson Investigation*. CRC Press, 2nd edition
- REEVES, C., & ROWE, J. (2002). *Genetic algorithms - principles and perspectives*. Kluwer Academic Publisher
- REIN, G. (2005). *Computational model of forward and opposed smoldering combustion with improved chemical kinetics*. PhD. Thesis, Department of Mechanical Engineering, University of California, Berkeley.
- REIN, G., BAR-ILAN, A., FERNANDEZ-PELLO, A. C., & ALVARES, N. (2006). *A comparison of three models for the simulation of accidental fires*. Journal of Fire Protection Engineering 16, 183 - 209.
- REIN, G., LAUTENBERGER, C., FERNANDEZ-PELLO, C., TORERO, J., & URBAN, D. (2006). *Application of genetic algorithms and thermogravimetry to determine the kinetics of polyurethan foam in smoldering combustion*. Combustion and Flame, 146, 95 - 108.
- REVERTE, C. (2007). *Stratégie expérimentale pour la détermination de modèles stoechiométriques des réactions de dégradation thermique*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- ROCKETT, J., & MILKE, J. (2002). *Conduction of heat in solids*. SFPE Handbook of fire protection engineering, Section 1, Chapter 2, Third Edition, NFPA - SFPE.

- RODUIT, B., & al. (n.d.). *Estimation of time to maximum rate under adiabatic conditions using kinetic parameters derived from DSC - Investigation of thermal behavior of 3-methyl-4-nitrophenol.*
- ROGAUME, T. (2010). *Dossier de candidature en vue de l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches. Volume 2.* Université de Poitiers. Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique.
- ROYTMAN, M. (1975). *Principles of fire safety standards for building construction.* Construction literature publishing house, Moscow.
- SARDQVIST, S. (1993). *RHR, Smoke Production and CO generation from single items in rooms fire tests.* Lund University, Sweden, Institute of Technology Department of Fire Safety Engineering.
- SBIRRAZZUOLI, N., VINCENT, L., MIJA, A., & GUIGO, N. (2009). *Integral, differential and advanced isoconversional methods Complex mechanisms and isothermal predicted conversion-time curves.* Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 96, 219 - 226.
- SCHROEDER, R. (1999). *Post-fire analysis of construction materials.*  
[http://www.schroederfire.com/ras\\_diss/start-here.html](http://www.schroederfire.com/ras_diss/start-here.html)
- SCHROEDER, R., & WILLIAMSON, R. (2003). *Application of materials science to fire investigation.* Fire Science Applications to Fire Investigations
- SENNECA, O., CHIRONE, R., & SALATINO, P. (2004). *Oxidative pyrolysis of solid fuels.* International Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71, 955-970.
- STAGGS, T. (1997). *A theoretical investigation into modelling thermal degradation of solids incorporating finite rate kinetics.* Combustion Science and Technology, 123, 161 - 185.
- STARINK, M. (2003). *The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods.* Thermochimica Acta, 404, 163 - 176.
- SUZANNE, M. (2009). *Conditions d'utilisation de modèles numériques pour l'évaluation de scénarios de départ de feu dans un cadre d'investigation post-incendie.* Thèse de doctorat, Laboratoire Central de la Préfecture de Police, CORIA Rouen.
- THIRY, A., SUZANNE, M., BAZIN, H., & COPPALLE, A. (2010). *Fire reconstruction and hypothesis validation using comparison points.* ISFEH, Leeds.
- TIEN, C., LEE, K., & STRETTON, A. (2002). *Radiation heat transfert.* SFPE Handbook of fire protection engineering, Section 1, Chapter 4, Third edition, NFPA - SFPE.
- TORERO, J. (2008). *Flaming ignition of solid fuels.* SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 4th edition, Section 2, Chapter 7.
- VAN'T HOFF, J. (1884). *Etudes de la dynamique chimique.*
- VOVELLE, C., DELFAU, J., REUILLON, M., BRANSIER, J., & LARAQUI, N. (1987). *Experimental and numerical study of the thermal degradation of PMMA.* Combustion Science and Technology, 53, 187 - 201.

- VYAZOVKIN, S. (2000). *Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: a view from a historical perspective*. International Reviews in Physical Chemistry, 19, 45 - 60.
- VYAZOVKIN, S., & DOLLIMORE, D. (1996). *Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids*. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 36 (1), 42 - 45.
- VYAZOVKIN, S., & SBIRRAZZUOLI, N. (2006). *Isoconversional kinetics analysis of thermally stimulated processes in polymers*. Macromolecular Rapid Communication, 27, 1515 - 1532.
- VYAZOVKIN, S., BURNHAM, A., CRIADO, J., & PEREZ-MARQUEDA, L. (2011). *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data*. Termochimica Acta, 520, 1 - 19.
- YUN, J. (2006). *Decomposition, Ignition and Flame Spread on furnishing materials*. Centre for environment safety and risk engineering, Victoria University, Australie.
- ZHANG, J., DELICHATSIOS, M., & BOURBIGOT, S. (2009). *Experimental and numerical study of the effects of nanoparticles on pyrolysis of a polyamide 6 (PA6) nanocomposite in the cone calorimeter*. Combustion and Flame, 156, 2056 - 2062.

# ANNEXES

---

## SOMMAIRE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : LE CLASSEMENT M

ANNEXE 2 : DETERMINATION DES TEMPERATURES CARACTERISTIQUES A PARTIR D'UN THERMOGRAMME

ANNEXE 3 : METROLOGIE DES PREMIERS ESSAIS A VILLENEUVE-SAINT-GEORGES

ANNEXE 4 : PHOTOGRAPHIES DES CIBLES APRES LES ESSAIS DE VILLENEUVE-SAINT-GEORGES

# ANNEXE 1

## LE CLASSEMENT M

Les essais de réaction au feu (appelé couramment classement M) ont pour objectif de définir l'aptitude d'un matériau à s'enflammer, à contribuer au démarrage et à la propagation d'un incendie. En fonction de la rigidité du matériau à tester, deux principales méthodes sont employées :

- Matériaux souples d'épaisseur  $\leq 5$  mm : essai principal au « brûleur électrique » (Norme NF P 92-503 de décembre 1995)
- Matériaux rigides de toute épaisseur et matériaux souples d'épaisseur  $\geq 5$  mm : essai principal « par rayonnement » (Norme NF P 92-501 de décembre 1995)

Ensuite, trois essais complémentaires peuvent être réalisés :

- Essai de persistance de flamme (Norme NF P 92-504 de décembre 1995)
- Essai de mesure de la vitesse de propagation de la flamme (Norme NF P 92-504 de décembre 1995)
- Essai applicable aux matériaux thermofusibles : essai de goutte (Norme NF P 92-505 de décembre 1995)

Les cinq essais sont présentés rapidement ci-dessous.

### Brûleur électrique :



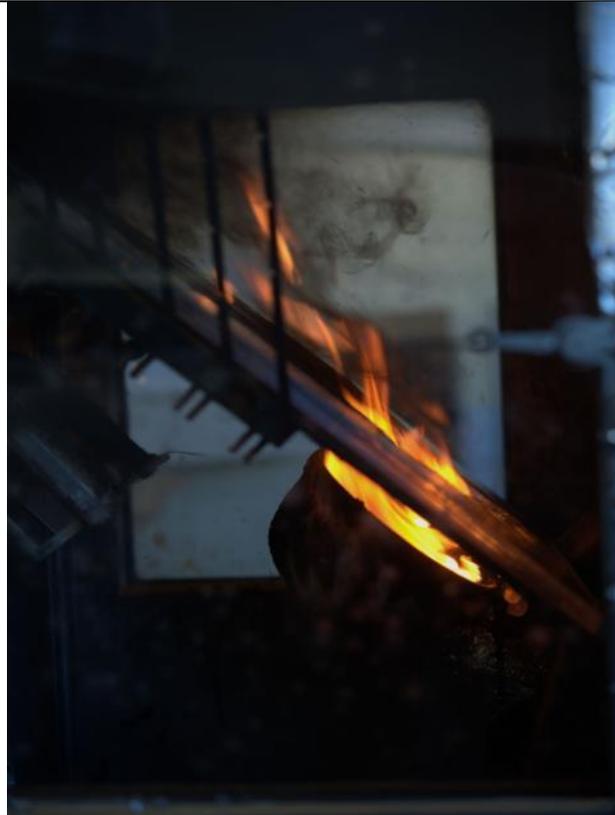
Température au niveau du bord de la cheminée 530°C

Température à 3 cm du bord de la cheminée au niveau de l'échantillon 350°C

Les critères retenus en vue du classement des matériaux sont :

- La durée d'inflammation éventuelle;
- La longueur voire la largeur détruites;
- La chute éventuelle de gouttes ou de débris enflammés sachant qu'elle décline le matériau d'un rang.

### Par rayonnement :



Le matériau situé à 3 cm est exposé à une température de 166°C et à un flux thermique de 39,2 kW/m<sup>2</sup>

Les critères retenus en vue du classement des matériaux sont :

- le délai d'inflammation
- la somme des longueurs maximales de flammes
- la durée totale de combustion vive.

### Persistance de flamme :

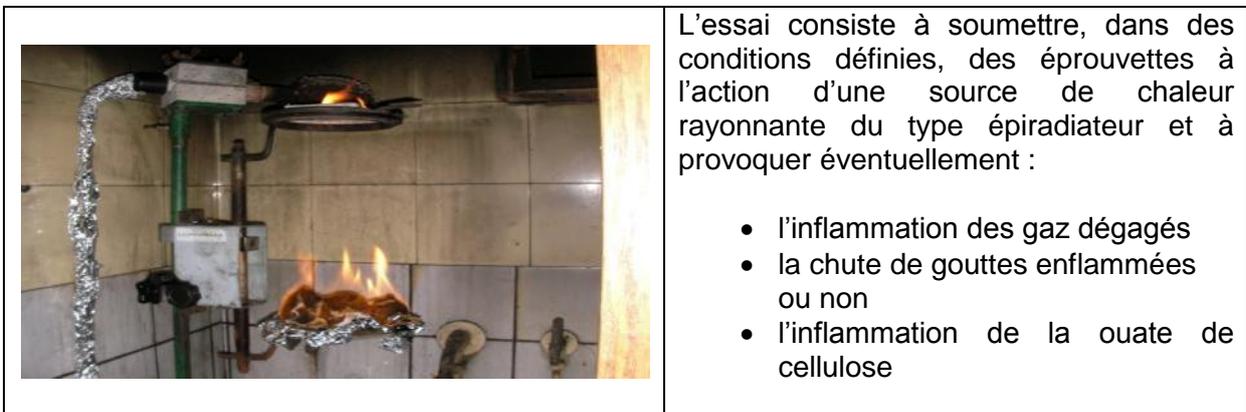


Principe : application d'une flamme alimentée au propane sous une pression comprise entre 10kPa et 50kPa et avec un angle de 45° par rapport au plan de l'éprouvette

### Vitesse de propagation de flamme :



### Essai de goutte :



Suite à ces essais, les matériaux sont classés en cinq catégories :

- M1 : non inflammables (acier, fer, zinc, fonte, pierre, plâtre, bois ignifugé, plaques de plâtre cartonné, PES ignifugé ...)
- M2 : difficilement inflammables (bois ignifugé, laine, PVC...)
- M3 : moyennement inflammables (bois (suivant épaisseur), feutre, ...)
- M4 : facilement inflammables (bois, plastique, carton, mousse...)
- Non classés ou hors classement : très facilement inflammables

## **ANNEXE 2.**

# DETERMINATION DES TEMPERATURES CARACTERISTIQUES A PARTIR D'UN THERMOGRAMME

NOTE A change of gas is possible during the determination. In this case, it will be necessary to use the same flow rate. In addition, it is recommended that gases with similar densities are used in order to obtain a similar buoyancy effect. If gases of similar densities cannot be used, it may be necessary to make a buoyancy correction.

9 Expression of results

9.1 Graphical presentation

Present the thermogravimetry data obtained in the form of a mass change or percentage mass change versus time or temperature curve. Determine specific temperatures and masses from the TG curve using the following procedures:

9.2 Determination of increase in mass

Determine the maximum mass  $m_{max}$  from the curve (a typical curve is shown in Figure 1). Calculate the mass gain  $M_G$ , expressed as a percentage, using the equation

$$M_G = \frac{m_{max} - m_s}{m_s} \times 100$$

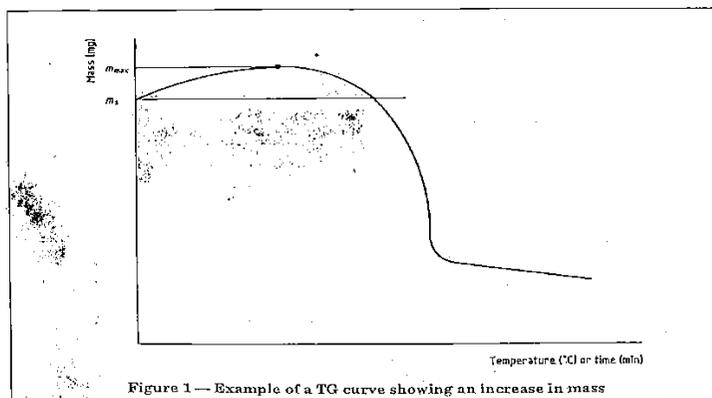


Figure 1 — Example of a TG curve showing an increase in mass

where

$m_{max}$  is the maximum mass, in milligrams;

$m_s$  is the mass, in milligrams, before heating.

9.3 Determination of loss in mass in the case of a single-stage decrease in mass (see Figure 2)

From the TG curve, determine points A, B and C where

A is the starting point — the point of intersection of the starting-mass line and the tangent to the TG curve at the point of maximum gradient;

B is the end point — the point of intersection of the final-mass line and the tangent to the TG curve at the point of maximum gradient;

C is the mid-point — the point of intersection of the TG curve and the line drawn parallel to the x-axis at the mid-point between A and B.

Determine masses  $m_s$  and  $m_f$  and temperatures  $T_A$ ,  $T_B$  and  $T_C$  corresponding to points A, B and C.

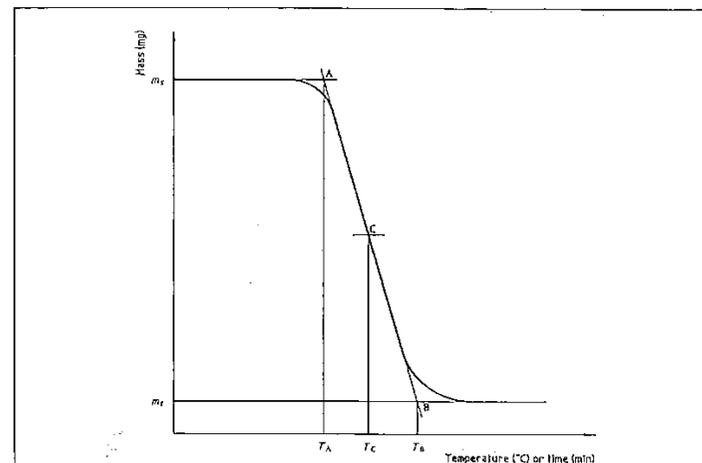


Figure 2 — Example of a TG curve showing a single-stage decrease in mass

Calculate the mass loss  $M_L$ , expressed as a percentage, using the equation

$$M_L = \frac{m_s - m_f}{m_s} \times 100$$

where

$m_f$  is the mass, in milligrams, at the final temperature;

$m_s$  is the mass, in milligrams, before heating.

9.4 Determination of loss in mass in the case of a multi-stage decrease in mass (see Figure 3)

Determine points  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ , and so on (if there are more than two stages) as described in 9.3.

Determine masses  $m_s$ ,  $m_i$  and  $m_f$  and temperatures  $T_{A1}$ ,  $T_{B1}$ ,  $T_{C1}$ ,  $T_{A2}$ ,  $T_{B2}$ ,  $T_{C2}$ , and so on, corresponding to these points.

If the TG curve does not indicate constant mass in the part of the curve between the primary and secondary stage (see Figure 4), the point of intersection of the tangent to this part of the curve at the point of minimum gradient and the tangent to the first-stage part of the curve at the point of maximum gradient shall be taken as end point  $B_1$  and the point of intersection of this minimum-gradient tangent and the maximum-gradient tangent to the second-stage part of the curve shall be taken as starting point  $A_2$ . The mass  $m_i$  shall be taken as the mid-point between  $m_{B1}$  and  $m_{A2}$ .

Licensed Copy, Ulster ATHERNS, University of Ulster, 31/07/2012 12:03, Uncontrolled Copy (c) The British Standards Institution 2012

Licensed Copy, Ulster ATHERNS, University of Ulster, 31/07/2012 12:03, Uncontrolled Copy (c) The British Standards Institution 2012

Licensed Copy: Ulster, ATHENS, University of Ulster, 31/07/2012 12:03, Uncontrolled Copy, (c) The British Standards Institution 2012

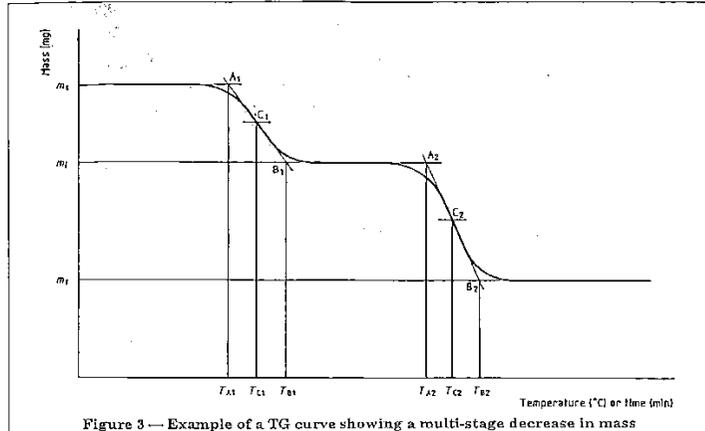


Figure 3 — Example of a TG curve showing a multi-stage decrease in mass

Calculate the first loss in mass  $M_{L1}$ , expressed as a percentage, using the equation

$$M_{L1} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

where

- $m_1$  is the mass, in milligrams, at the first end temperature;
- $m_0$  is the mass, in milligrams, before heating.

Calculate the second loss in mass  $M_{L2}$ , expressed as a percentage, using the equation

$$M_{L2} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100$$

where

- $m_1$  is the mass, in milligrams, at the second starting temperature;
- $m_0$  is the mass, in milligrams, at the second end temperature;
- $m_0$  is the mass, in milligrams, before heating.

Calculate any further losses in mass in the same way.

**9.5 Determination of residue**

Calculate the mass  $R$  of the residue, expressed as a percentage, using the equation

$$R = \frac{m_f}{m_0} \times 100$$

where

- $m_f$  is the mass, in milligrams, at the last end temperature;
- $m_0$  is the mass, in milligrams, before heating.

Licensed Copy: Ulster, ATHENS, University of Ulster, 31/07/2012 12:03, Uncontrolled Copy, (c) The British Standards Institution 2012

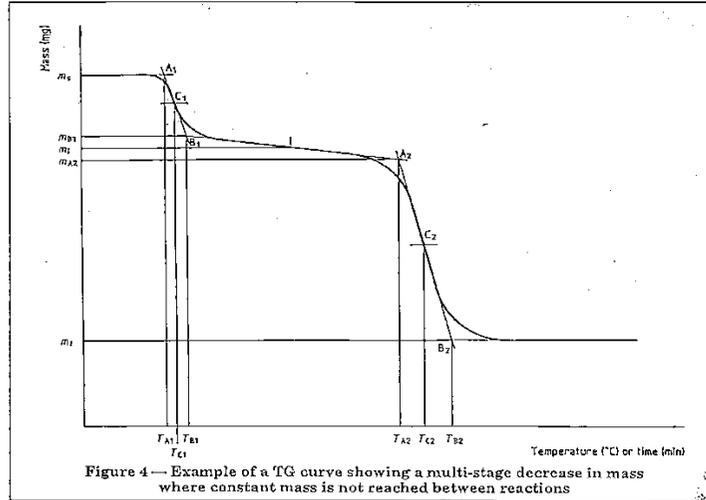


Figure 4 — Example of a TG curve showing a multi-stage decrease in mass where constant mass is not reached between reactions

**10 Test report**

The test report shall include the following information:

- a) a reference to this International Standard;
- b) all details necessary for complete identification of the material analysed;
- c) the form and dimensions (if applicable) of the test specimen;
- d) the mass of the test specimen;
- e) details of the conditioning of the test specimen prior to the test;
- f) the type of thermobalance used;
- g) the specimen holder size and material of construction;
- h) the type of temperature sensor used and the position (inside or outside the specimen holder);

- i) the atmosphere and gas-flow rate used;
- j) the rate of temperature increase (programmed heating) or isothermal temperature used;
- k) the standard reference material used for temperature calibration;
- l) the mass gain and/or mass loss(es) calculated in 9.2, 9.3 and 9.4;
- m) the residue calculated in 9.5;
- n) the mass change temperatures determined in 9.3 and 9.4;
- o) any observations regarding equipment, test conditions or test specimen behaviour;
- p) the date of the test.

## ANNEXE 3

# METROLOGIE DES PREMIERS ESSAIS A VILLENEUVE-SAINT-GEORGES

### Vidéo :

- 1 caméra CCD est installée à l'extérieur du caisson, de manière à filmer les manœuvres des intervenants et les transferts de masse visibles depuis l'extérieur;
- 2 caméras CCD sont installées à l'entrée de la porte latérale à double battants, en partie basse, afin de visualiser la zone du foyer et la zone d'intervention des formateurs;
- 1 webcam est installée dans le milieu du caisson, au sol, à gauche en entrant par la porte latérale;
- 2 caméras GoPro équipent les intervenants dans le caisson.

### Thermocouples (ou THCP) :

- 2 rangées de 13 thermocouples sont réparties à une hauteur de 2,10 m, à 50 cm de chacune des parois, répartis tous les 50 cm sur les 7 premiers mètres de la structure.
- 2 rangées de 7 thermocouples sont réparties à une hauteur de 0,90 m, à 50 cm de chacune des parois, répartis tous les mètres sur les 7 premiers mètres de la structure.
- Les étais métalliques placés dans le caisson sont chacun équipés de 4 thermocouples supplémentaires afin de créer 6 arbres de 6 TC (en comptant ceux déjà présents sur les rangées horizontales).
- La porte principale du caisson est instrumentée avec 5 TC placés tous les 40 centimètres à partir de 0,35 mètre du sol.
  - L'exutoire en partie haute est équipé d'un thermocouple.
  - Tous les thermocouples utilisés (soit un total de 80 thermocouples) sont de type K, 1,5 mm de diamètre, gainés Inconel.

### Fluxmètre total :

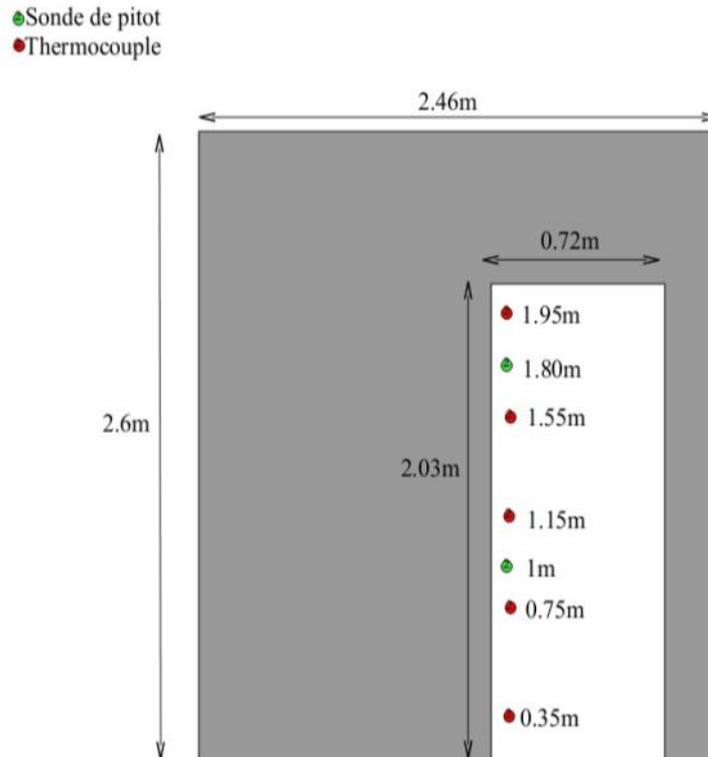
- 2 fluxmètres totaux, refroidis à eau, seront installés sur un côté du caisson, à environ 1 mètre de hauteur et distants les uns des autres de 1,5 m. Ces fluxmètres ont pour finalité de mesurer le flux thermique reçu par les stagiaires.

### Anémomètres :

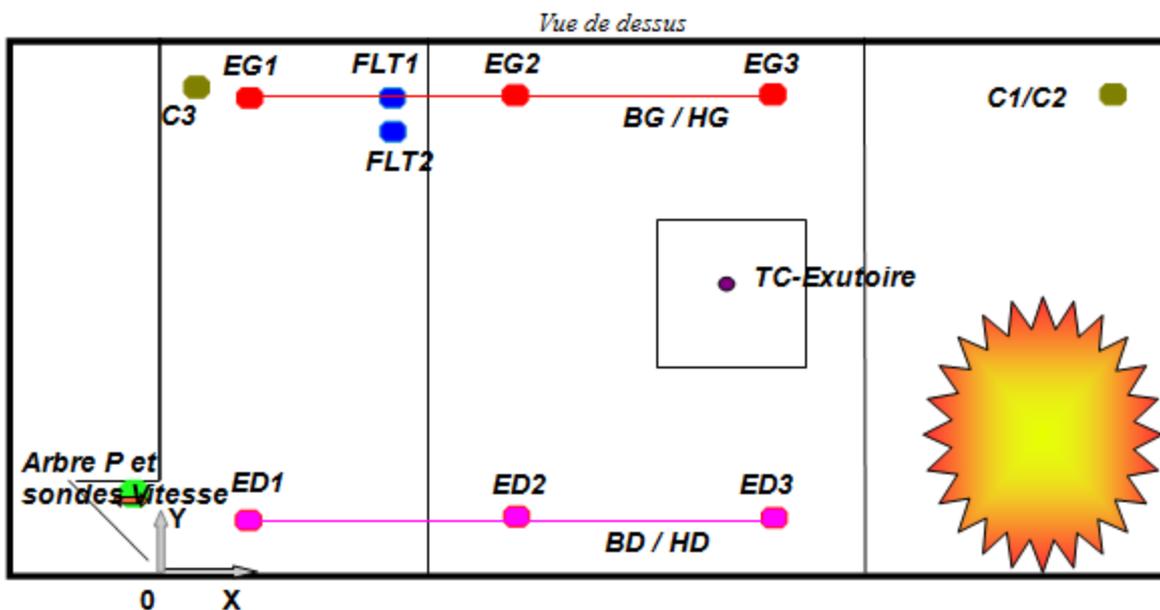
- Les deux sondes de Pitot seront installées sur la porte arrière dans l'axe des thermocouples, distantes de 0,80m.
- option: des anémomètres à hélice ou à fil chaud, plus fragiles, seront répartis au niveau des amenées d'air.

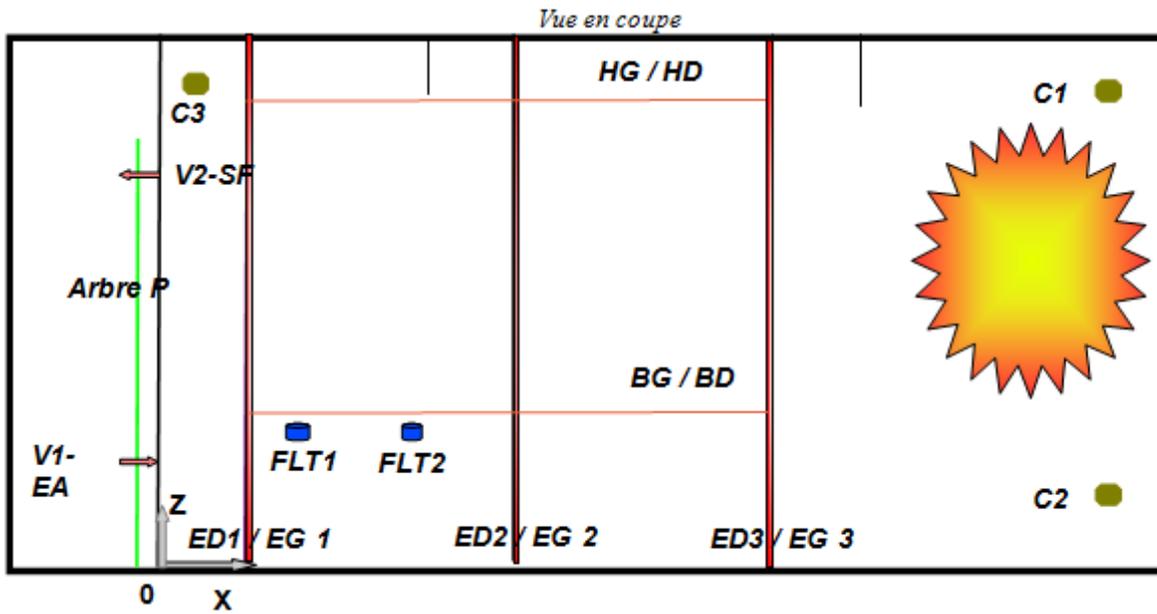
Thermobarohygomètre et centrale météo :

- Un thermobarohygomètre sera utilisé pour le relevé des conditions initiales (température, hygrométrie et pression atmosphérique) sur site.



Disposition des thermocouples et des sondes de vitesse à la porte d'entrée





**Positionnement de capteurs lors de la première série d'essais**

- ↔ Sondes de Pitot **V1-EA** et **V2-SF**
- Fluxmètres **FLT**
- Étais **EG**
- Étais **ED**
- Arbre **P**
- Rangée de Thermocouple **BG** et **HG**
- Rangée de Thermocouple **BD** et **HD**
- Canne de prélèvement

## **ANNEXE 4**

# PHOTOGRAPHIES DES CIBLES APRES LES ESSAIS DE VILLENEUVE-SAINT- GEORGES

Le tableau ci-dessous présente les photographies des cibles après les essais réalisés dans un caisson d'entraînement de la Brigade des Sapeurs Pompiers de Paris, à Villeneuve-Saint-Georges.

Pour rappel, les échantillons cibles étaient positionnés comme suit :

- La cible 1 était en bas de la plaque de plâtre
- La cible 5 en haut de cette même plaque

Dans le cas du PVC, 10 échantillons ont été dégradés et

- Les cibles 1 à 5 étaient positionnées dos au feu
- Les cibles 6 à 10 étaient positionnées face au feu
- La cible 6 en bas de la plaque de plâtre, côté feu
- La cible 10 en haut de cette même plaque

**Éléments cibles en PVC.**



**Cible 1**



**Cible 2**



**Cible 3**



**Cible 4**



**Cible 5**



**Cible 6**



**Cible 7**



**Cible 8**



**Cible 9**

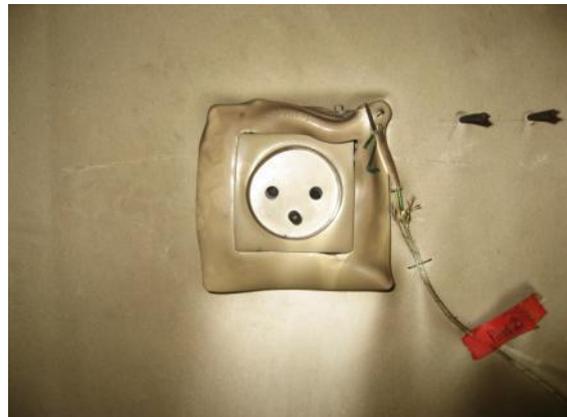


**Cible 10**

**Eléments cibles en ABS.**



**Cible 1**



**Cible 2**



**Cible 3**



**Cible 4**



**Cible 5**

Pour des raisons pratiques, une seule photo des éléments cibles en PET n'a pu être réalisée. Cette dernière est présentée sur la Figure 136.

# TABLE DES FIGURES

---

Figure 1 : Mécanismes d'inflammation : inflammation pilotée (gauche) et auto-inflammation (droite).....	7
Figure 2 : Principaux processus physiques et chimiques mis en jeu lors de l'inflammation d'un solide par une source de chaleur rayonnante (BABRAUSKAS, 2003) .....	8
Figure 3 : Schématisation des différentes zones d'un code à zone (JONES, 2006). .....	14
Figure 4 : Exemple de modélisation réalisée sous CFAST.....	16
Figure 5 : Exemple de maillage réalisé sous FDS .....	16
Figure 6 : Résultats de simulations FDS.....	18
Figure 7 : Démarche d'évaluation, utilisant des points de comparaison, d'un scénario d'incendie simulé numériquement (SUZANNE, 2009) .....	21
Figure 8 : Schématisation de la zone de décomposition d'un solide (MARQUIS, 2010) .....	23
Figure 9 : Changements physiques et chimiques se produisant lors de la décomposition thermique (BEYLER, et al., 2002) .....	26
Figure 10 : Mécanismes de transformation d'un polymère solide sous l'influence de la chaleur (DRYSDALE, 1999) .....	26
Figure 11 : Schématisation d'un analyseur thermogravimétrique .....	27
Figure 12 : Exemples d'évolutions courantes de la température lors d'essais ATG .	28
Figure 13 : Exemple de thermogramme obtenu sur du PET.....	29
Figure 14 : Exemple de résultats pouvant être observés à la DSC .....	30
Figure 15 : Schématisation d'un cône calorimètre (BABRAUSKAS, 2003) .....	30
Figure 16 : Représentation de la notion de hauteur libre de fumées .....	31
Figure 17 : Illustration du phénomène de clean burn pattern.....	32
Figure 18 : Exemple de schéma réactionnel de la pyrolyse du bois (DI BLASI, 1993) .....	33
Figure 19 : Effet crocodile (ALFA, 2005).....	33
Figure 20 : Zones de démarcation (REDISKER, et al., 1997).....	34
Figure 21 : Exemple de jauge de carbonisation (NFPA 921, 2008).....	34
Figure 22 : Effritement d'un plafond en béton suite à un incendie dans un appartement (LCPP).....	36
Figure 23 : Changements de coloration d'un béton ordinaire chauffé entre 100 et 1000°C (HAGER, 2012) .....	37
Figure 24 : Coloration et fissuration du plâtre après incendie (photographie issue d'essais en conditions réelles effectuées par la LCPP) .....	39
Figure 25 : Bris de vitrage : schéma d'un choc thermique (à gauche) et d'un choc mécanique (à droite) (CNPP, 2007) .....	40
Figure 26 : Tissus d'ameublement et couverture soumis à une sollicitation thermique .....	43
Figure 27 : Comportement d'un matériau thermoplastique (à gauche) et d'un matériau thermodurcissable (à droite) .....	44
Figure 28 : Mécanisme de décomposition thermique du PVC.....	45
Figure 29 : Résultats des essais conduits au cône calorimètre sur des prises de courant en ABS (SUZANNE, 2009) .....	49

Figure 30 : Schématisation du processus de décomposition thermique d'un solide (TORERO, 2008).....	52
Figure 31 : Approche semi-empirique de la modélisation de la pyrolyse (ZHANG, et al., 2009).....	55
Figure 32 : Une méthode isoconversionnelle appliquée sur une faible plage de températures pour trois degrés d'avancement (VYAZOVKIN, et al., 2006) .....	64
Figure 33 : Définition de paramètres a et b permettant le calcul de l'indice de forme (KISSINGER, 1957).....	65
Figure 34 : Application de la méthode de Friedman à un matériau à partir de cinq courbes obtenues à l'ATG (AKTS) .....	66
Figure 35 : Exemple de <i>baseline</i> sur un essai ATG conduit sur du plâtre lors d'un post-traitement de données ATG via le logiciel AKTS .....	70
Figure 36 : Prédiction de l'évolution de l'avancement selon plusieurs méthodes de modélisation de la pyrolyse et comparaison avec une courbe expérimentale obtenue pour une isotherme à 80°C (SBIRRAZZUOLI, et al., 2009).....	71
Figure 37 : Analyseur thermo-gravimétrique TGA/DSC1.....	73
Figure 38 : Photographie du système de baffles (cercles blancs en partie droite) mise en place en amont du porte-échantillon.....	75
Figure 39 : Exemples de courbes à blanc (METTLER TOLEDO).....	76
Figure 40 : Mécanisme réactionnel du PMMA sous atmosphères oxydante et inerte.....	77
Figure 41 : Influence de l'atmosphère sur la vitesse de perte de masse du PMMA..	77
Figure 42 : Répétabilité d'une analyse thermogravimétrique menée sur 5 mg de PMMA à 2°C/min sous azote.....	78
Figure 43 : Influence de la vitesse de chauffage en fonction de la forme de l'échantillon (bloc (gauche) et poudre (droite)). Analyses conduites sur 10 mg de matière sous air.....	79
Figure 44 : Influence de la masse de l'échantillon en fonction de la vitesse de chauffe (5°C/min (gauche) et 60°C/min (droite)). Analyses conduites sous azote pour des échantillons sous forme de blocs.....	80
Figure 45 : Influence de la masse de l'échantillon en fonction de la vitesse de chauffe (5°C/min (gauche) et 60°C/min (droite)). Analyses conduite sous azote pour des échantillons sous forme de poudre.....	81
Figure 46 : Schématisations d'un four tubulaire (haut) et d'un cône calorimètre (bas) .....	84
Figure 47 : Essais de répétabilité menés sur des échantillons de 10 mg d'ABS, sous air et à 10°C/min.....	85
Figure 48 : Influence du temps d'exposition, échantillons chauffés au four tubulaire à 350°C puis analysés à 10°C/min sous air à l'ATG.....	86
Figure 49 : Influence du temps d'exposition, échantillons chauffés au four tubulaire à 500°C puis analysés à 10°C/min sous air à l'ATG.....	86
Figure 50 : Influence de la température de chauffage au four tubulaire, exposition de 1 minute 30. Essais ATG menés sous air à 10°C/min .....	87
Figure 51 : Photographies de quelques échantillons d'ABS (Sain (haut) et brûlés 1 minute 30 à 350°C (bas gauche) et à 500°C (bas droite)).....	88
Figure 52 : Essais de répétabilité sur des échantillons de 10 mg de PVC, sous air et à 10°C/min.....	88
Figure 53 : Influence du temps d'exposition, échantillons chauffés au four tubulaire à 250°C puis analysés à 10°C/min sous air à l'ATG.....	89
Figure 54 : Influence du temps d'exposition, échantillons chauffés au four tubulaire à 500°C puis analysés à 10°C/min sous air à l'ATG.....	89

Figure 55 : Influence du temps d'exposition, échantillons chauffés au four tubulaire à 600°C puis analysés à 10°C/min sous air à l'ATG.....	90
Figure 56 : Influence de la température de chauffage au four tubulaire, exposition de 1 minute 30. Essais ATG menés sous air à 10°C/min.....	90
Figure 57 : Etude sain / brûlé en laboratoire sur du PMMA (10 mg de poudre à 10°C/min sous air).....	92
Figure 58 : Répétabilité des essais ATG sur des organes dentaires. Essais menés sous air à 10°C/min sur des échantillons de 10 mg.....	93
Figure 59 : Courbes des vitesses de perte de masse d'échantillons soumis à différents flux au cône calorimètre et d'un échantillon sain. Essais ATG menés sous air à 10°C/min sur des échantillons de 10 mg.....	94
Figure 60 : Températures relevées au cône calorimètre pour différents flux thermiques à l'aide des thermocouples.....	94
Figure 61 : Positionnement des thermocouples par rapport aux cibles.....	97
Figure 62 : Photographies des cibles prises après chaque essai.....	98
Figure 63 : Etude de répétabilité des essais ATG sur les échantillons composés d'ABS. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.....	99
Figure 64 : Résultats de l'étude sain / brûlé menée sur les prises de courant en ABS. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.....	100
Figure 65 : Températures relevées au niveau des cibles –prises de courant– lors des essais de Dole.....	100
Figure 66 : Analyse de répétabilité des essais ATG sur des échantillons composés de PVC. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min. ....	101
Figure 67 : Résultats de l'étude sain / brûlé menée sur le PVC suite aux essais de Dôle. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min. ....	101
Figure 68 : Température relevées au niveau des cibles -PVC- lors des essais de Dole.....	102
Figure 69 : Analyse de répétabilité des essais ATG sur des échantillons composés de PET. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.....	102
Figure 70 : Résultats de l'étude sain / brûlé menée sur les bouteilles d'eau (PET)	103
Figure 71 : Températures au niveau des cibles -bouteilles d'eau- lors des essais de Dole.....	103
Figure 72 : Schématisation de l'implantation des thermocouples autour d'une cible.....	104
Figure 73 : Températures relevées au cours de deux essais autour de la cible 5..	105
Figure 74 : Répétabilité des essais ATG sur des échantillons en plâtre. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.....	106
Figure 75 : Photographies avant et après l'incendie dans le bureau (FEU 3).....	107
Figure 76 : Etude sain / brûlé sur les échantillons de plâtre prélevés dans le bureau. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.....	108
Figure 77 : Photographies avant et après l'incendie dans le salon (FEU 4).....	109
Figure 78 : Etude sain / brûlé sur les échantillons de plâtre prélevés dans le salon. Essais menés sur des échantillons de 10 mg, sous air et à 10°C/min.....	110
Figure 79 : Schématisation de l'emplacement des capteurs lors des mises à feu dans le salon et le bureau lors des essais menés à Herblay.....	111
Figure 80 : Températures relevées sur les arbres à thermocouples 1 et 2 lors du FEU 3 des essais de Herblay.....	112
Figure 81 : Valeurs relevées sur les arbres à thermocouples 1 et 2 lors du FEU 4	113
Figure 82 : Valeurs relevées sur l'arbre à thermocouples 3 lors du FEU 4.....	114
Figure 83 : Schéma réactionnel du polyéthylène (PATTERSON, et al., 2001).....	116

Figure 84 : Analyse de répétabilité des essais ATG sur des échantillons en polyéthylène. Essais menés sur des échantillons en poudre de 10 mg, sous air et à 10°C/min.....	116
Figure 85 : Résultat de l'étude sain / brûlé. Essais menés sur des échantillons en poudre de 10 mg, sous air et à 10°C/min. ....	117
Figure 86 : Schématisation de la méthode mise en place .....	124
Figure 87 : Evolution de l'avancement en fonction de la température pour trois échantillons d'un même matériau. Données obtenues lors d'essais ATG réalisés sous air à 10°C/min, sur 10 mg de PVC. ....	126
Figure 88 : Illustration des résultats fournis par le coefficient de Pearson (ENDER, 1998) .....	128
Figure 89 : Schématisation des principes de Vérification et Validation.....	130
Figure 90 : Schématisation du principe de validation .....	131
Figure 91 : Energie d'activation E en fonction de l'avancement $\alpha$ pour trois matériaux. Résultats obtenus par post-traitement d'essais ATG via le logiciel AKTS .....	132
Figure 92 : Propriétés cinétiques en entrée et en sortie de Scilab, pas d'échantillonnage de 0,005.....	133
Figure 93 : Vérification de la modélisation de la loi d'Arrhénius pour le plâtre et le PET selon deux approches de cette modélisation .....	135
Figure 94 : Vérification du calcul du R <sup>2</sup> pour deux échantillons de PVC plus ou moins dégradés.....	136
Figure 95 : Influence des incertitudes sur les données d'entrée sur les évolutions de l'avancement en fonction de la température calculées par le modèle cinétique lors de la reproduction d'un essai ATG .....	138
Figure 96 : Données cinétiques prises en compte en fonction du pas de temps de calcul de l'équation (65).....	140
Figure 97 : Evolution de l'avancement en fonction du pas de temps en fonction du pas de temps de calcul pour l'équation (65) .....	140
Figure 98 : Evolutions de la température et de l'énergie d'activation en fonction du pas de temps (en rouge dt = 5 s, en bleu dt = 50 s) .....	141
Figure 99 : Evolution de l'avancement en fonction du pas de temps pour le cas du PVC et correspondant à l'évolution de la température présentée sur la Figure 98. ....	142
Figure 100 : Comparaison des données expérimentales et numériques obtenues lors de la modélisation d'essais ATG sur du plâtre « modifié » et de l'ABS « modifié » réalisés sous air à 10°C/min .....	145
Figure 101 : Comparaisons des données expérimentales et numériques obtenues lors de la modélisation d'essais ATG sur du plâtre, du PVC, du PET et de l'ABS réalisés sous air à 10°C/min .....	147
Figure 102 : Influence de la vitesse de chauffage sur l'évolution de l'avancement en fonction de la température pour un échantillon d'ABS .....	148
Figure 103 : Reproduction de l'influence de la vitesse de chauffage pour des essais ATG menés sur du PET et du PVC .....	149
Figure 104 : Dégradation thermique du matériau sain pour l'obtention d'une valeur expérimentale de $\alpha_{FEU}$ .....	150
Figure 105 : Détermination numérique de $\alpha_{FEU}$ par comparaison des données numériques avec des données expérimentales.....	151
Figure 106 : Variations de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel en fonction de l'avancement pour le PET .....	153

Figure 107 : Méthode « triplet cinétique » appliquée à la première réaction de l'ABS (thermogramme et propriétés cinétiques) .....	155
Figure 108 : Evolutions de l'énergie d'activation pour les deux approches de la pyrolyse considérées pour l'ABS .....	156
Figure 109 : Résultats obtenus avec les deux modèles de pyrolyse et comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues à l'ATG et pour l'ABS .....	156
Figure 110 : Méthode "FDS" appliquée à la première réaction du plâtre (thermogramme et propriétés cinétiques) .....	157
Figure 111 : Evolutions de l'énergie d'activation pour les deux approches de la pyrolyse considérées pour le plâtre .....	157
Figure 112 : Résultats obtenus avec les deux modèles de pyrolyse et comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues à l'ATG et pour le plâtre. ....	158
Figure 113 : Thermogramme du PET obtenu pour un essai réalisé sous air, à 10°C/min pour un échantillon de 10 mg .....	159
Figure 114 : Evolutions des énergies d'activation pour les deux approche de la modélisation de la pyrolyse pour le PET .....	160
Figure 115 : Résultats obtenus avec les deux modèles et comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues à l'ATG pour le PET .....	160
Figure 116 : Thermogramme du plâtre pour un essai ATG réalisé sous air, à 10°C/min pour un échantillon de 10 mg .....	161
Figure 117 : Résultats obtenus avec les deux modèles et comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues à l'ATG pour le plâtre .....	162
Figure 118 : Vue des caissons d'entraînement.....	170
Figure 119 : Disposition des thermocouples dans le caisson (dans la hauteur, un thermocouple tous les 30 cm entre 0,6 et 2,4 m).....	171
Figure 120 : Relevés de température à deux hauteurs sur les trois arbres à thermocouples ED1-ED2-ED3.....	172
Figure 121 : Reproductibilité des essais pour les températures observées sur l'arbre ED2 et à trois hauteurs différentes .....	173
Figure 122 : Symétrie droite gauche par rapport à l'axe du caisson.....	174
Figure 123 : Implantation des éléments en PET .....	175
Figure 124 : Implantation des éléments en PVC .....	175
Figure 125 : Implantation des éléments en ABS.....	176
Figure 126 : Photographie du foyer .....	177
Figure 127 : Positionnement des thermocouples sur les cibles afin de mesurer leur température de surface.....	178
Figure 128 : Positionnement des plaques de plâtre et des capteurs dans le caisson. C1-C2 sont deux caméras et FLT est un fluxmètre total .....	178
Figure 129 : Installation avant le premier essai (en premier plan, le fluxmètre).....	179
Figure 130 : Températures relevées à la surface des échantillons ABS et PET lors du premier essai .....	180
Figure 131 : Températures relevées à la surface des échantillons de PVC et d'ABS au cours du deuxième essai .....	181
Figure 132 : Températures relevées au sein du plâtre au cours du deuxième essai .....	182
Figure 133 : Comparaison des deux mesures de température. Les échantillons 1 et 2 représentent la mesure obtenue avec un thermocouple placé à l'intérieur de l'échantillon mais près de sa surface et pastilles 1 et 2 celle obtenue avec des capteurs pastilles .....	183

Figure 134 : Essais de répétabilité menés sur les quatre matériaux considérés. Essais ATG menés sous air à 10°C/min pour des échantillons de 10 mg. ....	185
Figure 135 : Essais sain / brûlé sur les éléments en PET. Essais ATG menés sous air à 10°C/min pour des échantillons de 10 mg. ....	186
Figure 136 : Photographie de l'échantillon 5 de PET après essai .....	187
Figure 137 : Résultat d'un essai DSC mené sur un échantillon sain de PET .....	187
Figure 138 : Application du modèle cinétique aux échantillons 1 et 5 de PET. A gauche, le calcul de $\alpha_{num}$ et à droite la détermination du $\alpha_{FEU}$ . ....	188
Figure 140 : Essais sain / brûlé sur les éléments en ABS. Essais ATG menés sous air à 10°C/min pour des échantillons de 10 mg. ....	190
Figure 139 : Positionnement du thermocouple dans une bouteille .....	189
Figure 141 : Photographies des échantillons 1 et 5 des prises de courant en ABS après le second essai.....	190
Figure 142 : Application du modèle cinétique aux échantillons 1, 3 et 5 d'ABS. A gauche, le calcul de $\alpha_{num}$ et à droite la détermination du $\alpha_{FEU}$ . ....	191
Figure 143 : Essais sain / brûlé sur les éléments en PVC. Essais ATG menés sous air à 10°C/min pour des échantillons de 10 mg. ....	194
Figure 144 : Application du modèle cinétique au PVC. En haut, le calcul de $\alpha_{num}$ et en bas la détermination du $\alpha_{FEU}$ .....	195
Figure 145 : Essais sain / brûlé sur le plâtre.....	197
Figure 146 : Application du modèle cinétique au plâtre. A gauche, le calcul de $\alpha_{num}$ et à droite la détermination du $\alpha_{FEU}$ . ....	198

# TABLE DES TABLEAUX

---

Tableau 1 : Températures d'inflammation pilotée et d'auto-inflammation pour deux modes de sollicitation thermique .....	6
Tableau 2 : Propriétés thermiques de quelques matériaux d'usage courant .....	11
Tableau 3 : Principales caractéristiques de FDS 5 .....	17
Tableau 4 : Détail des mécanismes de décomposition thermique .....	27
Tableau 5 : Vitesses de chauffage correspondantes à différentes croissances de feu (données LCPP) .....	29
Tableau 6 : Couples temps / température permettant un re-brûlage des suies (CNPP, 2007) .....	32
Tableau 7 : Températures d'inflammation pilotée et d'auto-inflammation du bois pour différents types de tests .....	35
Tableau 8 : Réaction du béton en fonction de la température (CIMBETON, 2008) ..	37
Tableau 9 : Exposition énergétique moyenne minimale menant à l'inflammation .....	42
Tableau 10 : Temps maximums menant à l'auto-inflammation aux flux incidents minimaux moyens .....	42
Tableau 11 : Dégradations observées sur un tissu en coton dont la température a été augmentée en soufflant de l'air chaud. ....	43
Tableau 12 : Températures de transition vitreuse et de fusion de quelques thermoplastiques (°C) et leurs applications (SUZANNE, 2009) .....	45
Tableau 13 : Valeurs de températures d'inflammations mesurées au four Setchkin (BABRAUSKAS, 2003) .....	45
Tableau 14 : Quelques températures de fusion des métaux les plus courants .....	46
Tableau 15 : Changements de coloration du chrome selon la température (REDISKER, et al., 1997) .....	47
Tableau 16 : Quelques exemples de formulations de la fonction f (BROWN, 1988) ..	57
Tableau 17 : Caractéristiques de l'ATG utilisé (METTLER-TOLEDO) .....	74
Tableau 18 : Evolution des intensités relatives entre les deuxième et troisième pics en fonction de la sollicitation thermique .....	92
Tableau 19 : Paramètres cinétiques du plâtre et du PET calculés selon la méthode proposée par FDS .....	134
Tableau 20 : Coefficients de corrélation entre les courbes pour les différents matériaux testés .....	139
Tableau 21 : Coefficients de corrélation obtenus lors de la validation du modèle de dégradation thermique développé sous Scilab .....	147
Tableau 22 : Quelques exemples de coefficients de pondération .....	164
Tableau 23 : Système de pondération des résultats obtenus sur les points de comparaison. ....	164
Tableau 24 : Exemple de tableau de sortie d'étude .....	165
Tableau 25 : Valeurs de $\alpha_{num}$ pour les trois échantillons d'ABS étudiés .....	192
Tableau 26 : Valeurs de $\alpha_{num}$ et $\alpha_{FEU}$ pour les cinq échantillons de PVC étudiés ...	196