



Impact de la connaissance des propriétés matériaux dans les simulations incendie

D. MARQUIS¹, E. GUILLAUME¹, T. ROGAUME², A. CAMILLO^{1,2}, F. RICHARD²

1 - Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE),
2 - Institut PPrime, CNRS UPR 3346, Poitiers

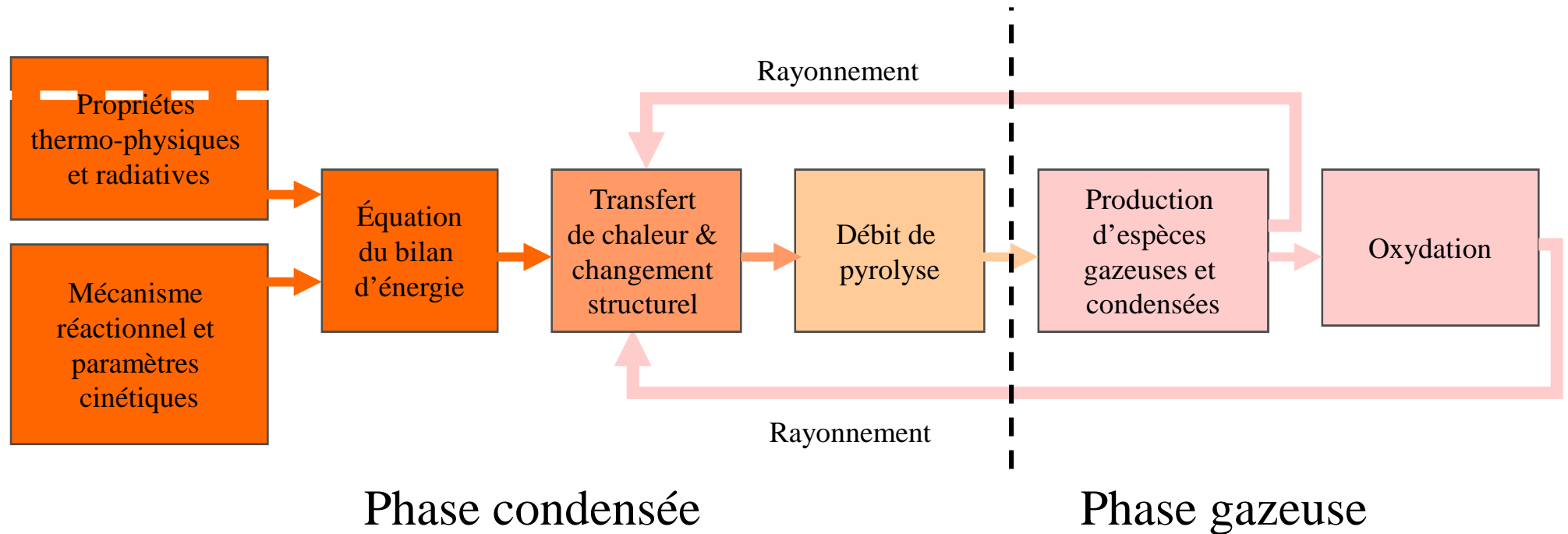


GDR Feux – LEMTA Nancy

Contexte

Amélioration de la capacité des modèles à traiter :

- La génération des gaz et aérosols par la phase condensée et par la flamme.
- Le développement de l'incendie



Pyrolyse : décomposition chimique d'une substance provoquée par l'action de la chaleur. En science du feu, aucune hypothèse n'est émise quant à la présence ou l'absence d'oxygène [ISO 13943. Sécurité incendie. Vocabulaire. Edt 2 2008]

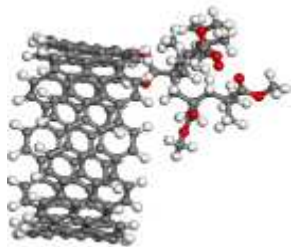
Contexte

Phénomènes physiques et chimiques :

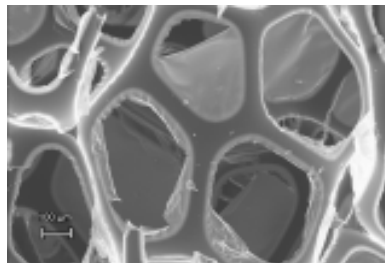


- Transport d'énergie
- Transport de matière
- Réactivité chimique
- Changement structurel
- Variations des conditions aux limites

Échelle d'analyse



Échelle moléculaire



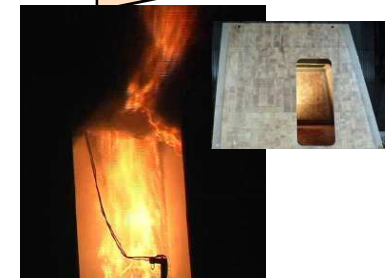
Échelle matière



Échelle matériau



Échelle produit



Échelle système

Comment choisir son échelle d'analyse ?

Équation du bilan d'énergie globale

Phase Condensée

Hypothèses :

- Équilibre thermique entre les phases

$$(\rho c_p)_s \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho c_p)_f \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\Lambda \cdot \nabla T) - \nabla \cdot (\vec{q}_r) + S_{ch}$$

Variation
temporelle
d'énergie stockée

Énergie liée au
transport gazeux
(pyrolyse et
oxydant)

Diffusion de la
chaleur par
conduction

Terme
puissance
radiative
volumique
dissipée

Terme
source net
chimique
volumique

Conditions aux limites

$$0 = k_{xx} \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{x=0^+} - h_{cv}(t)(T_s(0,t) - T_0) - \vec{J}_i \quad \text{avec} \quad \vec{J}_i = \varepsilon^\wedge \sigma T^4 + (1 - \varepsilon^\wedge) \vec{q}_i$$

Notations

ρ : masse volumique [$kg.m^{-3}$]

ε^\wedge : Emissivité hémisphérique total [-]

c_p : chaleur spécifique massique à pression constante [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]

\mathbf{u} : vitesse de filtration [$m.s^{-1}$]

Λ : tenseur de conductivité thermique équivalente [$W.m^{-1}.K^{-1}$]

\vec{J}_i : radiosité [$W.m^{-2}$]

\vec{q}_i : vecteur flux incident [$W.m^{-2}$]

h_{cv} : coefficient d'échanges convectifs [$W.m^{-1}.K^{-1}$]

T : température [K]

t : temps [s]

f : fluide

s : phase condensée

Détermination des propriétés physiques

Paramètres intrinsèques à la phase condensée

- Propriétés thermophysiques
- (conductivité, mesure enthalpique, ...)
- Propriétés radiatives et optiques (coefficient d'absorption, émissivité, ...)
- Mécanisme réactionnel réel
- Paramètres cinétiques (thermodynamique)
- ...

Paramètres extrinsèques à la phase condensée

- Mécanisme réactionnel simplifié
- Paramètres cinétiques

Approche numérique

- Méthode heuristique d'optimisation : GPYRO, Thermakin...
- Plage de valeurs utilisée et fonction d'optimisation
- Solution mathématique et non physique

Approche expérimentale

- Difficulté d'approcher les propriétés de chaque composé (espèces transitoires)
- Difficulté pour mesurer les propriétés dans toutes les directions
- Incertitudes expérimentales en température

Limiter le nombre de « potentiomètres » aux paramètres extrinsèques

Propriétés intrinsèques

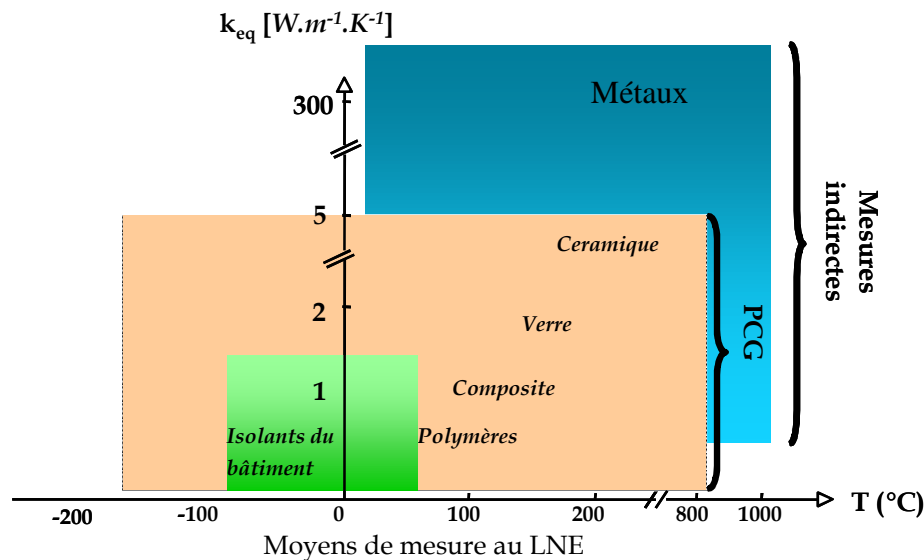
Propriétés thermophysiques – conductivité thermique éq.

Matériau orthotrope

$$\Lambda = \begin{bmatrix} k_{xx} & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{yx} & k_{yy} & k_{yz} \\ k_{zx} & k_{zy} & k_{zz} \end{bmatrix}$$

Réduction de la matrice

$$\Lambda = \begin{bmatrix} k_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & k_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & k_{zz} \end{bmatrix}$$



Caractérisation à haute température

Méthode transitoire

- Laser flash
- Fil chaud et sonde thermique...

Méthode stationnaire

- Plaque chaude gardée
- Barreau gardé...

Laser flash	Plaque chaude gardée
Incertitude LNE* : 3 - 6%	Incertitude LNE* : 5 - 10%
Matériaux conducteurs Composite	Isolant Matériaux Poreux (bois, mousse) Céramique Verre Polymère

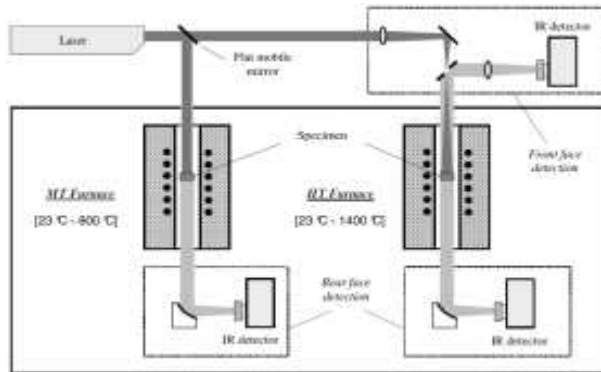
* Incertitude : justesse + fidélité

Justesse : Erreur sur la valeur « vraie » - Bancs raccordés aux étalons primaires

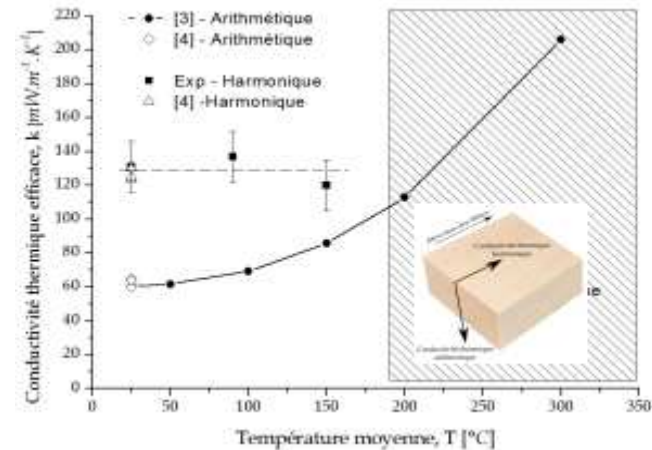
Fidélité : Erreur de répétabilité et reproductibilité

Propriétés intrinsèques

Propriétés thermophysiques – conductivité thermique éq.



Conductimètre de référence métrologique de type laser flash [23-1400 °C] développé au LNE
 [Hay B. et al., *High Temp.s-High Press*,2010;39 (3):181-208]



Marquis et al., Congrès SFT, Perpignan 2011



Conductimètre de référence métrologique de type PTGHT [+23 ; +800 °C] développé au LNE



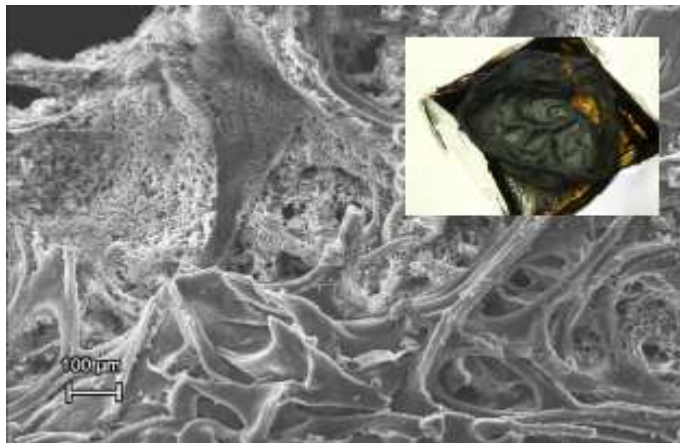
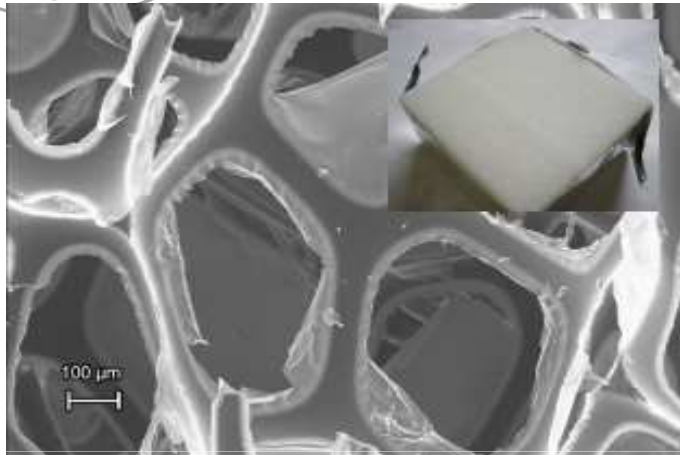
Conductimètre de référence métrologique de type PTGBT et PTGHT [-180 °C ; +700 °C]

Problèmes actuels :

- Mesure de k_{eq} lors de la décomposition
- Caractérisation de k_{eq} pour des espèces transitoires
- Évaluation des incertitudes à haute température

Propriétés intrinsèques

Propriétés thermophysiques – conductivité thermique éq.



L. Bustamante Valencia, *Thèse doctorat*, ENSMA, 2009

Augmentation des incertitudes de mesure

Problèmes liés à la décomposition thermique

- Variation dimensionnelle et modification de la structure moléculaire de l'échantillon.
- PCG : Perte de contact avec les plaques (Résistances thermiques de contact réparties irrégulièrement).
- Erreur de mesure de température.
- Distorsions des lignes de flux de chaleur.

T_{max} de mesure bornée par les caractéristiques physico-chimiques des matériaux (oxydation et distorsions mécaniques).

Contribution majoritaire du rayonnement thermique à haute température (matériau poreux / semi transparent) :

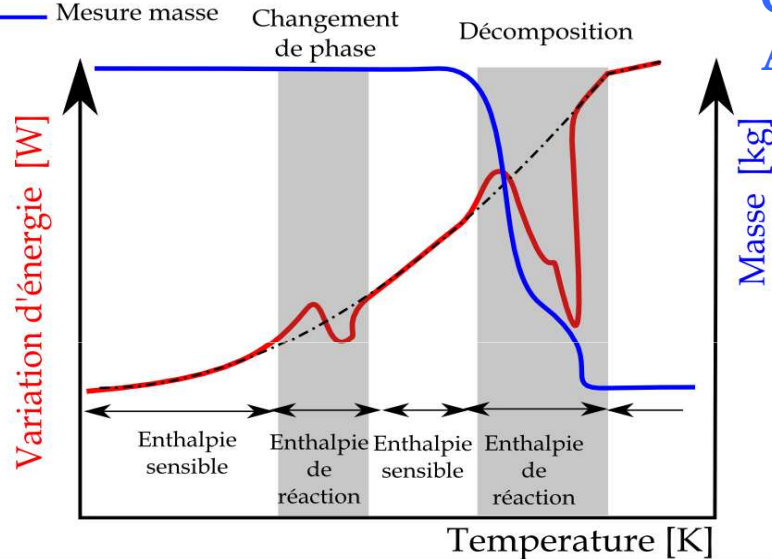
- Nécessité de s'assurer de la correspondance de la formule utilisée dans le modèle et la grandeur mesurée (k_{eq} incluant le rayonnement interne au sein du matériau)
- Liée à la taille du pore (matériau poreux)
- Liée au coefficient d'absorption (matériau semi-transparent)

Problème accentué pour les situations d'incendie (rayonnement incident très important).

Propriétés intrinsèques

Propriétés thermophysiques – mesure enthalpique et capacité thermique massique à pression constante

- Mesure de C_p - aucun sens physique
- Ligne de base
- Mesure énergie
- Mesure masse

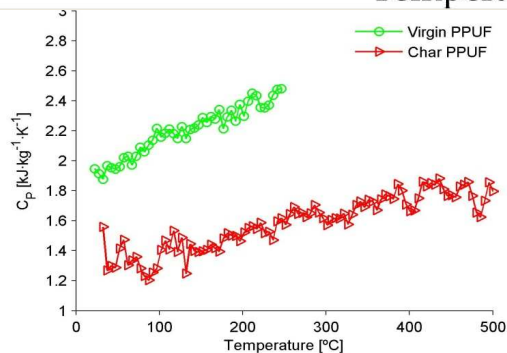


Calorimétrie à chute (temps de mesure important) Analyse calorifique différentielle (DSC)

- DSC à compensation de chaleur
- DSC à flux de chaleur
- DCS à tête de mesure spécifique

Problèmes actuels :

- contenu du creuset
- conditions dans le creuset
- ligne de base difficile à évaluer
- caractérisation des espèces transitoires
- évaluation des incertitudes de mesure
- différencier enthalpie sensible des autres types d'enthalpie
- matériau de référence



L. Bustamante Valencia, *Thèse doctorat*, ENSMA, 2009

Propriétés intrinsèques

Propriétés radiatives du solide

$$\vec{q}_r = \int_0^\infty \int_{\Omega=4\pi} \Omega l_\lambda(s, \vec{\Omega}) d\Omega d\lambda$$

Milieu poreux :

- Résolution de l'ETR dans le solide (envisagée dans un modèle feu)
- Équilibre local pour un milieu considéré isotrope

$$\frac{dl_\lambda(s, \vec{\Omega})}{ds} = -\beta_\lambda l_\lambda(s, \vec{\Omega}) + \kappa_\lambda l_\lambda^\circ[T(s)] + \frac{\omega_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} P_\lambda(\vec{\Omega} \rightarrow \vec{\Omega}') l_\lambda(s, \vec{\Omega}') d\Omega'$$

Variation de la
luminance

Atténuation
par
absorption et
diffusion

Renforcement par
émission

Renforcement par
diffusion

Notations

β_λ : coefficient d'extinction monochromatique [m^{-1}]

κ_λ : coefficient d'absorption monochromatique [m^{-1}]

ω_λ : albédo de diffusion monochromatique

L_λ : luminance spectrale [$W.m^{-3}.sr^{-1}$]

Ω : angle solide [sr]

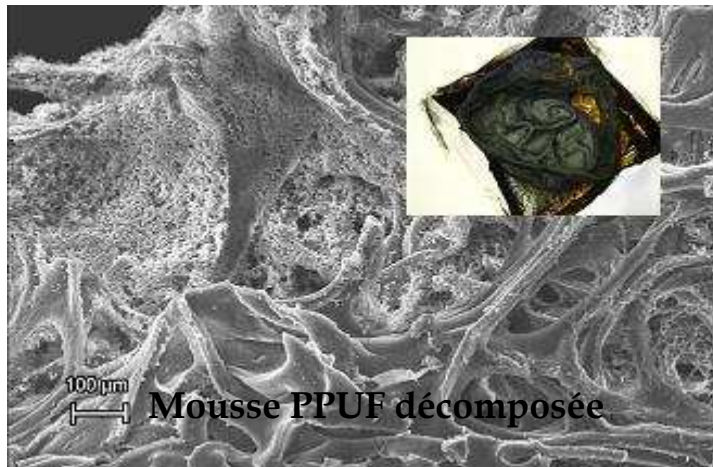
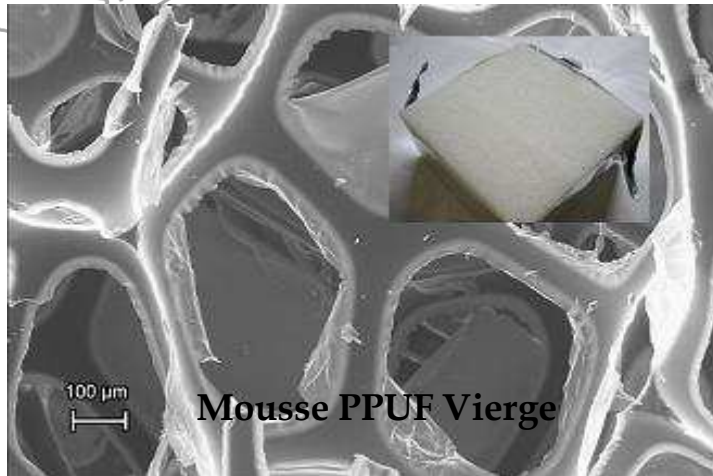
L_λ° : luminance spectrale du corps noir [$W.m^{-3}.sr^{-1}$]

P_λ : fonction de phase

λ : longueur d'onde [m]

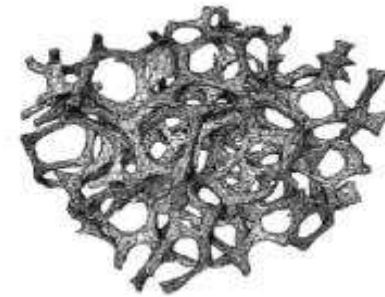
Propriétés intrinsèques

Propriétés radiatives – échelle matière



L. Bustamante Valencia, *Thèse doctorat*, ENSMA, 2009

1- Représentation tomographique au rayon X



Loretz M, *thèse doctorat INSA de Lyon*, 2008

2- Résolution de l'ETR



Détermination des propriétés optiques et radiatives

Comment tenir compte du changement structurel lié à la décomposition thermique ?

Faut-il un modèle géométrique à cette échelle pour traiter du rayonnement dans le solide ?

Propriétés intrinsèques

Propriétés radiatives – échelle matériau

Hypothèses simplificatrices

- Échelle macroscopique (Échelle matériaux)
- Milieu absorbant, non diffusant

$$\frac{d\ell_{\lambda}(s, \vec{\Omega})}{ds} = -\kappa_{\lambda} \ell_{\lambda}(s, \vec{\Omega})$$

Milieu homogène : Loi de Beer Lambert

Propriétés à déterminer

Pour l'équation de bilan

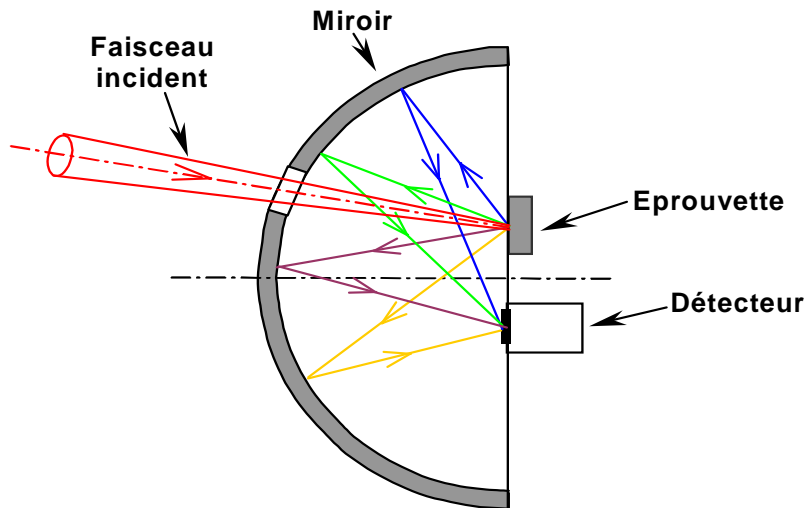
- ➔ • Coefficient d'absorption spectrale κ_{λ} et moyen κ

Pour les conditions aux limites

- ➔ • Emissivité totale directionnelle hémisphérique ε° (émissivité moyenne de Planck)

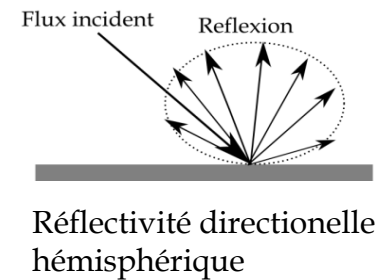
Propriétés intrinsèques

Propriétés radiatives – Coefficient d'absorption du matériau



Réfléctomètre de référence métrologique développé au LNE [Hay B. et al., *High Temp.s-High Press*,2010;39 (3):181-208]

Rappel :



1. Mesure de la réflectivité spectrale directionnelle hémisphérique (réfléctomètre)
2. Mesure du facteur de transmission (FTIR)
3. Mesure à différentes épaisseurs

Matériau semi transparent : mesure de transmission + réflexion

Matériau opaque : mesure réflexion uniquement

Notations

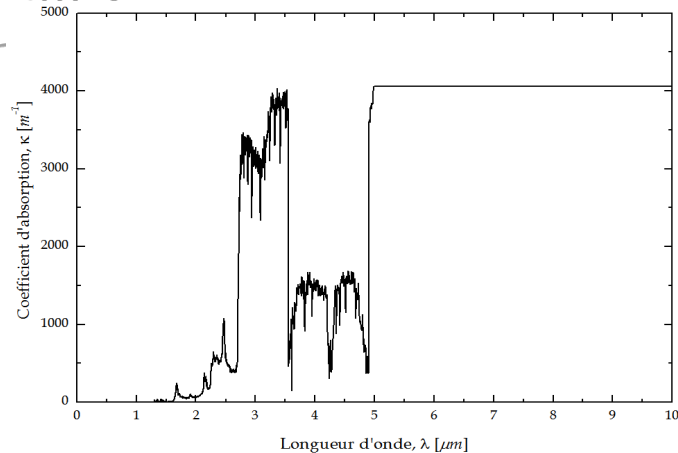
τ_λ : transmittivité monochromatique [m^{-1}]

e : épaisseur du matériau [m]

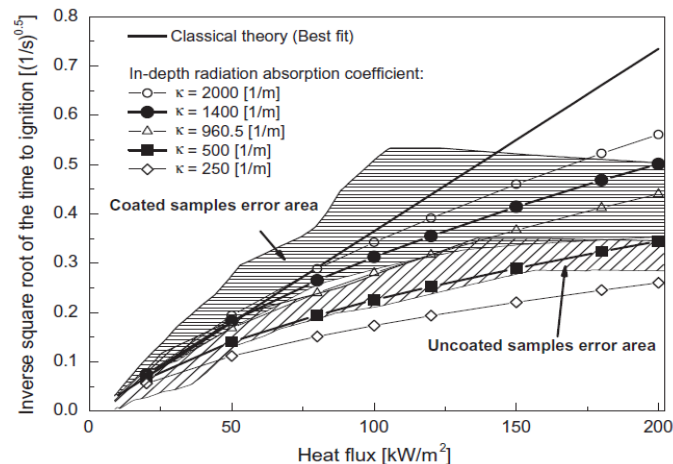
κ_λ : coefficient d'absorption monochromatique [m^{-1}]

Propriétés intrinsèques

Propriétés radiatives – Coefficient d'absorption du matériau



Coefficient d'absorption d'un stratifié polyester/verre
[Marquis D., *Thèse de doctorat*, EMN, 2010].



Influence de κ sur l'ignition du PMMA
[Bal & Rein, *Combustion and Flame* 158 (2011) 1109–1116]

Mesure dépend de :

- la nature chimique du matériau
- la plage spectrale
- l'épaisseur
- la température et des processus de décomposition thermique
- l'état de surface (rugosité)
- la direction
- ...

Quel sont les valeurs pour le matériau ?
Quelle longueur d'onde utiliser ?

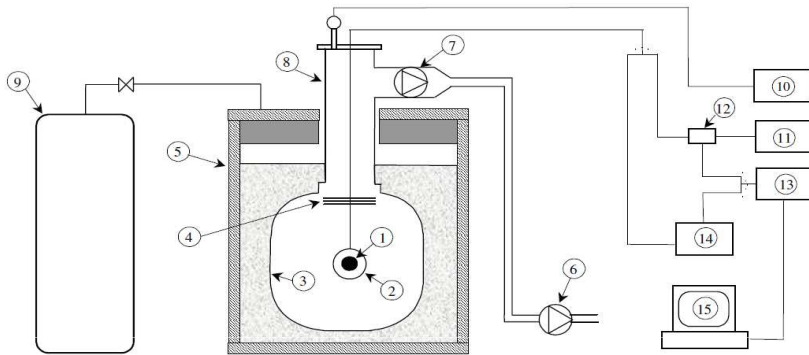
Problèmes actuels :

- température du corps noir
- température de l'éprouvette
- changement structurel
- épaisseur
- incertitude en température [2-5%]

Propriétés intrinsèques

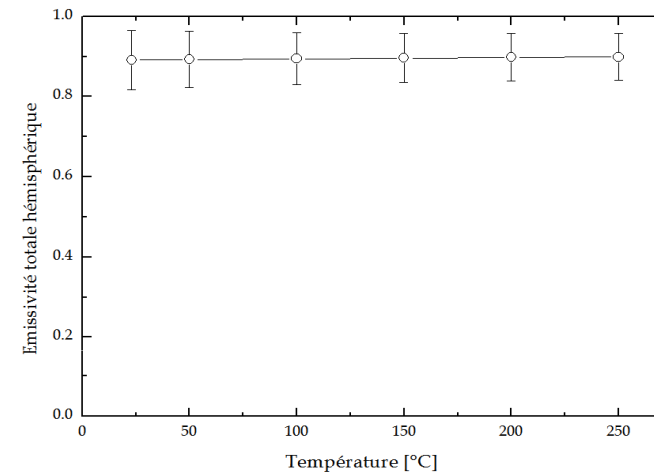
Propriétés radiatives – Emissivité totale hémisphérique

Mesure direction de l'émissivité



(1) specimen; (2) heating system; (3) chamber; (4) radiative screens; (5) dewar; (6) valve vacuum pump; (7) turbomolecular vacuum pump; (8) access well; (9) nitrogen tank; (10) manometer; (11) electrical supply; (12) calibrated shunt resistor; (13) voltmeter; (14) 0°C reference for thermocouples; (15) computer

Dispositif de mesure de l'émissivité spectrale normale hémisphérique [Hay B. et al., *High Temp.s-High Press*,2010;39 (3):181-208]



Emissivité totale hémisphérique d'une résine polyester

La mesure dépend de :

- de la nature chimique du matériau
- la température et des processus de décomposition thermique
- la température de surface
- la température de l'échantillon
- la température du corps noir (pt fixe : azote à 77K)

Problèmes actuels :

- dimension des éprouvettes
- échauffement des éprouvettes
- température de l'éprouvette
- changement structurel
- incertitude en température

Propriétés extrinsèques

Terme source chimique en phase condensée

$$S_{ch} = \sum_{i=1}^{N_m} \Delta H_{r,i} \frac{d\rho_i}{dt}$$



« Propriétés extrinsèques » liées aux hypothèses du schéma réactionnel ; la chimie représentée n'est pas parfaite.

Débit volumique de pyrolyse

$$\frac{d\rho}{dt} = \rho_0 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M Y_{r_{ij}} \dot{\omega}_{ij}$$

Notations

ρ : masse volumique [$kg.m^{-3}$]

ΔH_r : enthalpie de réaction [$J.kg^{-1}$]

Y_r : Fraction massique résiduel [$kg.kg^{-1}$]

$\dot{\omega}$: Vitesse de réaction [s^{-1}]

i : Élément

j : Réaction

Propriétés extrinsèques

Constante cinétique en phase condensée – Échelle matériau

Vitesse de réaction

$$\dot{\omega}_i = f(\alpha)^{n_i} k \cdot Y_{O_x}^\delta$$

- **Constante de vitesse** $k_i(t) = A_i e^{\frac{-E_i}{RT(t)}}$

- **Fonction de conversion**

1^{er} ordre : $f(\alpha) = 1 - \alpha$ ➡ Optimiser « n » ?

Oxydation du char : Eq Ginstling Brounshtein
 $f(\alpha) = 3/2 [(1 - \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$

} Pas toujours adaptée

➡ Changement d'échelle : détermination des paramètres cinétiques (A, E, n) à l'échelle de la matière.

Notations

$f(\alpha)$: fonction de conversion différentielle

k : constante de vitesse [s^{-1}]

T : température [K]

$\dot{\omega}$: Vitesse de réaction [s^{-1}]

A : Facteur pré-exponentiel [s^{-1}]

E : Energie d'activation [$J \cdot kg^{-1}$]

n : Ordres de la réaction

R : Constante universelle des gaz parfaits

Y_{O_x} : Fraction massique d'oxydant [$kg \cdot kg^{-1}$]

δ : Ordres de la réaction pour le terme oxydant

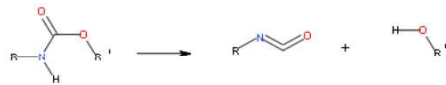
α : Degré d'avancement

Propriétés extrinsèques

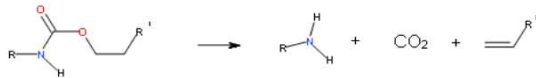
Constante cinétique en phase condensée – Échelle matière

1. Analyse de la réactivité de la matière (ATG-IRFT)
2. Détermination du mécanisme réactionnel de décomposition thermique

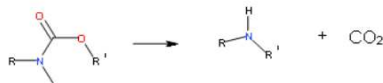
1) dissociation en isocyanate et polyol



2) dissociation en amine primaire, oléfine et dioxyde de carbone



3) élimination du dioxyde de carbone et formation d'une amine secondaire



Exemple de schéma de décomposition du polyuréthane
[E. Guillaume, HDR, ENSMA, 2011]

Résultats ATG conditionnés par :

- Hypothèses simplificatrices (équilibre thermodynamique, diffusion négligé...) justifiées ?
- Influence de la surface apparente (problème de répétabilité)
- Influence de la vitesse de chauffage
- Diffusion
- Vitesse de balayage
- ...



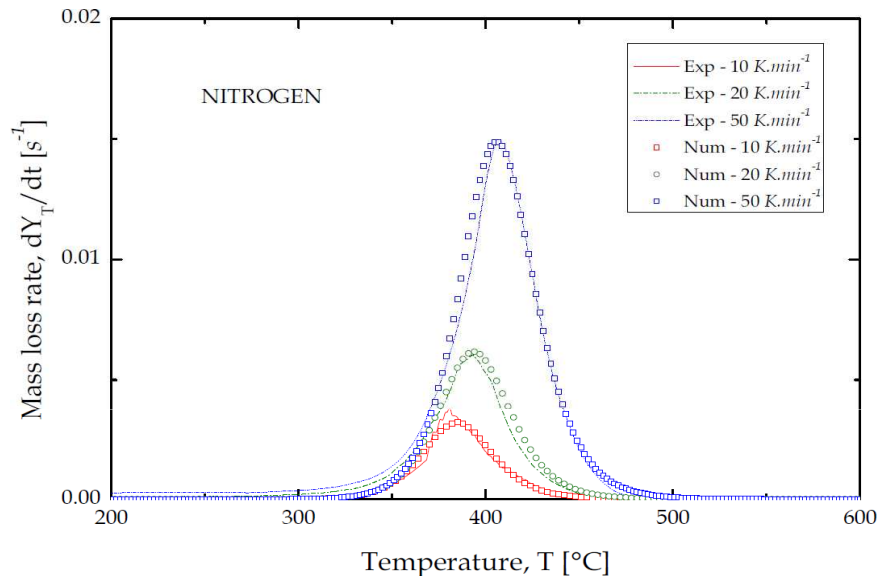
**Pas
parfait**

Couplage avec l'IRTF

Propriétés extrinsèques

Constante cinétique en phase condensée- Échelle matière

3. Modélisation de la décomposition thermique



Optimisation d'un jeu de données unique de paramètres cinétiques pour reproduire la vitesse de perte de masse d'une résine polyester indépendamment de la vitesse de chauffage et de la teneur en dioxygène. [Marquis D., *Thèse de doctorat*, EMN, 2010].

Vitesse de perte de masse d'une espèce transitoire

$$\frac{d}{dt} Y_j = \sum_{\gamma \in H_j} Y_{r_\gamma} \dot{\omega}_\gamma - \sum_{\xi \in G_j} \dot{\omega}_\xi \quad \text{avec} \quad \dot{\omega}_i = f(\alpha)^{n_i} k_i Y_{O_x}^\delta$$

$$k_i(t) = A_i e^{\frac{-E_i}{RT(t)}}$$

Y_r : Fraction massique résiduelle [kg/kg⁻¹]

H_j Ensemble des réactions impliquant la production de l'espèce j et

G_j , celles l'utilisant comme réactif

Vitesse de perte de masse totale

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

⇒ Équations non linéaires

4. Détermination des paramètres cinétiques à partir de méthodes heuristiques d'optimisation

Les paramètres sont -ils encore valables aux échelles supérieures ?



Propriétés extrinsèques

Constante cinétique en phase condensée – Échelle matière

Propriétés extrinsèques : chimie réelle, exacte et complète de décomposition thermique du matériau est inconnue

- Probabilité d'occurrence
- Sens physique de E et A (Interprétation de R pour un solide ?)

Paramètres mathématiques qui dépendent :

- de l'équation
- des conditions d'essais
- du schéma réactionnel de décomposition thermique
- du matériau...
- de la personne qui interprète le résultat

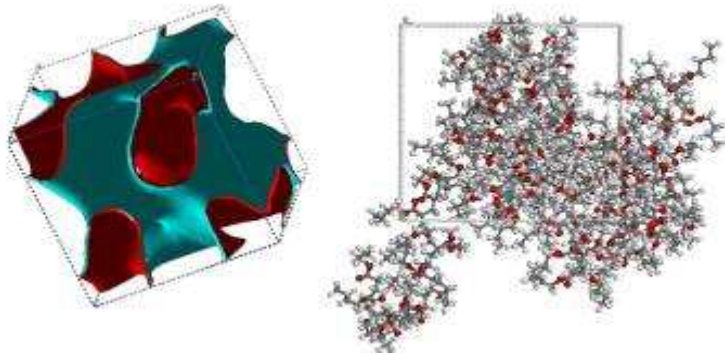
 Inutile de comparer les paramètres cinétiques avec la littérature

Faut-il établir un modèle à l'échelle moléculaire ?

Propriétés extrinsèques

Constante cinétique en phase condensée – Échelle moléculaire

Hypothèse : Mécanisme chimique parfaitement connu (UTOPIQUE)



Chivas et al., *Proceeding INTERFLAM conference, Newcastle 2010*

- Modélisation des différents systèmes
- Validation des modèles énergétiques basés sur la mécanique quantique
- Calculs des descripteurs quantiques de réactivité chimique
- Calcul des énergies de rupture

Changement d'échelle pour déterminer les autres paramètres cinétiques

➔ **Unicité de la solution**

➔ **Nécessité de réaliser l'analyse à l'échelle de la matière**

Code incendie

Utilisation d'une équation de transfert de chaleur unidimensionnelle (FDS, OpenFoam, ...)

Valable que pour un éclairement uniforme (Feu pleinement développé).

Avantages :

- Simplification du calcul (temps de calcul)
- Limitation du nombre de propriétés physiques à déterminer

Impacts et limitations :

- Fort gradient de flux (discrétisation spatiale)
- Phase de développement du feu (ex : Propagation contre courant à l'oxydant) à l'échelle produit
- Échauffement du matériaux
- Matériaux anisotropes et orthotropes

Comment réaliser un changement d'échelle avec une équation du bilan d'énergie 1D ?

1. Mesure des propriétés thermo-physiques bornée par la température de décomposition
2. Optimisation des paramètres « mathématique » uniquement
3. Difficulté pour évaluer les propriétés des espèces transitoires
4. Difficulté pour évaluer les incertitudes expérimentales en température
5. Utilisation d'une équation de la chaleur 1D en phase condensée pas adapté pour un code incendie

Axes de recherches sur la phase condensée :

- Chimie plus détaillée
- Oxydation surfacique (flamme) et loi de diffusion
- Porosité et diffusion gazeuse
- Mobilité des frontières et changement structurel (thermoplastique)
- Dépendance spectrale et rôle de la puissance radiative dissipée au sein du matériau
- Connaissance et caractérisation des espèces transitoires
- Incertitude de mesures des propriétés à hautes températures
- Développement de méta-modèle
- Analyse de sensibilité (approche GUM)



Merci de votre attention