



Evaluation du risque d'inflammation de gaz imbrûlés au cours d'un incendie en milieu sous-ventilé.

Etienne Mathis

► To cite this version:

Etienne Mathis. Evaluation du risque d'inflammation de gaz imbrûlés au cours d'un incendie en milieu sous-ventilé.. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2016. Français. NNT : 2016ESMA0012 . tel-01402417

HAL Id: tel-01402417

<https://theses.hal.science/tel-01402417>

Submitted on 24 Nov 2016

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

Pour l'obtention du Grade de :

**DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE MÉCANIQUE ET
D'AÉROTECHNIQUE**

(Diplôme National – Arrêté du 7 Août 2006)

École Doctorale :

Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SIMMEA)

Secteur de recherche : Fluide, Thermique et Combustion

Présentée et soutenue publiquement le 04 Juillet 2016 par :

Etienne MATHIS

Evaluation du risque d'inflammation de gaz imbrûlés au cours d'un incendie en milieu sous-ventilé

Directeur de thèse	Jean-Pierre GARO
Co-directeur de thèse	Thomas ROGAUME
Co-encadrant de thèse	Franck RICHARD

- Jury -

<i>Président</i>	M. A. COPPALE	Professeur, INSA-Rouen, Saint-Étienne-du-Rouvray
<i>Rapporteurs</i>	M. S. SALVADOR	Professeur, Ecole des Mines, Albi
	M. P-A. SANTONI	Professeur, Università di Corsica Pasquale Paoli, Corte
<i>Examineurs</i>	M. P. AINE	Spécialiste Incendie-Sûreté, AREVA, Paris
	M. K. CHETEHOUNA	Maître de Conférences, INSA-Centre Val de Loire, Orléans
	M. J-P. GARO	Professeur, Université de Poitiers
	M. F. RICHARD	Maître de conférences, Université de Poitiers
	M. T. ROGAUME	Professeur, Université de Poitiers

Remerciements

Je remercie tout d'abord MM. Jean-Pierre GARO, Thomas ROGAUME et Franck RICHARD, professeurs et maître de conférences à l'Université de Poitiers non seulement pour m'avoir accepté en doctorat, mais aussi pour tous les conseils prodigués durant ce travail de thèse. Que M. Philippe AINE, spécialiste Incendie-Sûreté chez AREVA soit également assuré de ma gratitude pour avoir accepté leur choix de me voir mener cette étude au bout. Chacune des rencontres avec ces quatre personnes, ainsi qu'avec M. François HUREL, a été particulièrement féconde et a permis un réel avancement dans mon travail. Par ailleurs, je remercie M. Alexis COPPALE, professeur à l'INSA-ROUEN, pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que M. Sylvain SALVADOR, professeur à l'Ecole des Mines d'Albi, et M. Paul-Antoine SANTONI, professeur à l'Université de Corse Pascal Paoli, pour avoir bien voulu en être les rapporteurs. Je n'oublie pas bien évidemment pas M. Khaled CHETHOUNA, qui a eu l'amabilité de bien vouloir intégrer le jury.

Enfin, que M. COPPALE, ainsi que son ancien doctorant Alvin SI XIAN LOO, sachent qu'ils ont toute mon amitié suite à la collaboration de nos équipes pendant tout cette thèse. Cette coopération a abouti à une campagne d'essais commune en Avril 2014. Nos échanges et discussions ont alors constitué pour moi un réel enrichissement.

Que MM. ROGAUME et RICHARD trouvent en outre ici l'expression toute particulière de ma gratitude pour leur accueil et leur accompagnement scientifique, professionnel et humain depuis Avril 2011, date à laquelle j'ai commencé mon stage de fin d'études dans l'équipe de M. ROGAUME. Pour cette même raison, je remercie également M. Jocelyn LUCHE, maître de conférences à l'Université de Poitiers, et qui m'apporte son aide et ses conseils depuis cette date. Son apport a de plus été considérable tant dans la mise en place de la très grande majorité des outils expérimentaux employés durant cette thèse que dans l'assistance apportée chaque fois qu'il a été nécessaire.

Je ne saurais oublier M. Marc POISSON, assistant ingénieur à l'ENSMA pour m'avoir secondé lors de mes essais. Le travail qu'il a fourni dans la gestion de la salle d'expérimentation et de son appareillage, l'aide qu'il m'a apportée à chaque opportunité, ont constitué un élément clé de la bonne marche de ce travail de doctorat.

MM. Vincent MONTASSIER, Nicolas PAPIN, et Benoît CARME respectivement ingénieurs d'étude et technicien sont également associés à ces remerciements, pour leurs nombreuses réalisations. Je transmets d'ailleurs toute mon amitié à M. Jacques BAILLARGEAT, ingénieur d'étude.

Que M. Damien MARQUIS, ingénieur de recherche au LNE et M. José TORERO, professeur à l'Université du Queensland (Australie) soient également assurés de ma gratitude. Leurs opinions, qu'ils ont bien voulu partager avec moi, tant sur la conception de mon banc expérimental que sur l'analyse de mes résultats ont constitué une aide précieuse.

Je remercie de plus très chaleureusement tous les membres et anciens membres des équipes de M. ROGAUME et M. GARO. Parmi eux Benjamin BATIOT (avec qui j'ai débuté), Fabien HERMOUET, Simon ROBLIN, Pierre CREMONA, Yen QUACH, Huy Quang DONG, Florent JABOUILLE, Tien NGUYEN, Camille MERCADE, Brady MAGNOGNOU mais également Talal FATEH, Duy Quang DAO, Lucas BUSTAMANTE VALENCIA et Ayoub NASR. Leur grande compétence professionnelle et leur sérieux mais également leur sympathie et leur humour m'ont grandement apporté, tant d'un point de vue scientifique qu'humain. Je leur souhaite à tous bonne chance pour la suite de leurs travaux.

Enfin que l'ensemble du personnel administratif et technique de l'ENSMA et de l'IRIAF (institut au sein duquel M. ROGAUME a bien voulu me confier les cours de mécanique des fluides et turbulences pour le lancement de l'option Sécurité Incendie) trouve ici l'expression de ma gratitude pour leur gentillesse et leur disponibilité. Parmi eux je tiens à citer Mme Jocelyne BARDEAU, Mme Audrey VEYRON, Mme Caroline FONTENIT, Mme Karine CAQUINEAU, Mme Hélène DRILLAUD, M. Jacques TEZANOU et M. Sovan CHAN.

Table des matières

Table des matières.....	IV
Liste des figures.....	VIII
Liste des tableaux.....	XIV
Liste des notations.....	XX
Introduction.....	1
Chapitre 1 : Positionnement de l'étude	4
I. Exposition de la problématique	5
II. Modèles d'auto-inflammation d'un mélange gazeux	9
II.1. Approche de Semenov	11
II.1.1. Détermination de la température d'auto-inflammation	17
II.1.2. Calcul du délai d'inflammation	19
II.1.3. Géométrie, pression et température d'auto-inflammation.....	21
II.2. Approche de Frank-Kamenetskii	24
II.2.1. Profil de température	24
II.2.1.1. Récipient cylindrique	25
II.2.1.2. Récipient sphérique.....	28
II.2.1.3. Conclusion partielle	30
II.2.2. Bilan thermique du système	31
II.2.3. Cas d'une géométrie quelconque.....	40
II.2.4. Validité du paramètre δ_{Cr}	46
II.2.5. Erreurs faites sur l'évaluation de δ_{Cr} et corrections à apporter.....	56
II.2.5.1. Mesure de l'énergie d'activation.....	56
II.2.5.2. Impact de l'évolution de la concentration	57
III. Conclusion du chapitre	63

Chapitre 2 : Caractérisation expérimentale des effets de la sous-ventilation sur la dégradation de PEHD.66

I. Mise en place du CCAC. 68

I.1. Dispositif expérimental et protocole opératoire 68

I.1.1. Matériau testé..... 68

I.1.2. Dispositif expérimental 69

I.1.2.1. Conception du dispositif : confinement et extraction des gaz. 71

I.1.2.2. Acquisition de la masse et nouveau porte-échantillon..... 76

I.1.2.1. Identification et quantification des gaz..... 77

I.1.3. Protocole opératoire 80

I.2. Evaluation des incertitudes 81

II. Influence de l'énergie apportée au PEHD et de la ventilation 88

II.1. Essais avec inflammation de l'échantillon 91

II.1.1. Physique de la dégradation et de la combustion..... 91

II.1.2. Influence sur la dégradation de l'énergie apportée au PEHD..... 96

II.1.2.1. Cinétique de dégradation..... 96

II.1.2.2. Gaz produits pendant la dégradation..... 98

II.1.2.3. Analyse des essais sous 17% et 15% d'O₂ 104

II.1.4. Influence de la sous-ventilation sur la combustion 107

II.1.4.1. Cinétique de dégradation..... 109

II.1.4.2. Productions gazeuses 111

II.1.4.3. Influence de la sous-ventilation à un flux de 30 kW.m⁻² 118

II.2. Essais sans inflammation de l'échantillon 121

II.2.1. Physique de la dégradation de l'échantillon 122

II.2.2. Mise en évidence de l'influence de la densité surfacique de flux incident 129

II.2.2.1. Effet sur la cinétique de dégradation..... 129

II.2.2.2. Gaz produits pendant la dégradation..... 130

II.2.2.3. Résultats sous 5% d'O₂ 135

II.2.3. Etude de l'influence de la ventilation en absence d'inflammation..... 137

II.2.3.1. Cinétique de dégradation..... 140

II.2.3.2. Productions gazeuses : CO, CO₂ et hydrocarbures 143

II.2.3.3. Résultats sous 50 kW.m⁻² 149

III. Conclusion du chapitre et perspectives 157

Chapitre 3 : Auto-inflammation des gaz du mélange.	160
I. Exploitation du paramètre δ_{Cr}	164
I.1. Adaptation du paramètre δ à la problématique de la thèse.....	164
I.2. Détermination des critères d'inflammabilité.	169
I.3. Limites supérieure et inférieure d'inflammabilité.	174
II. Calcul des rayons critiques d'auto-inflammation, $\mathcal{R}_0$	179
II.2. Evaluation de $\mathcal{R}_0$ sur un mélange issu du CCAC.....	183
II.2.1. Détermination des paramètres nécessaires au calcul de $\mathcal{R}_0$	183
II.2.1.1. Domaine d'inflammabilité	183
II.2.1.2. Conductivité thermique du mélange	186
II.2.2. Calcul de $\mathcal{R}_0$ pour des mélanges issus de pyrolyse.....	187
II.2.2.1. Présentation de la démarche.....	188
II.2.2.2. Influence de la densité surfacique de flux incident.	194
II.2.2.3. Influence du confinement pendant la pyrolyse.....	196
II.2.3. Influence de la présence de C_2H_2 sur l'auto-inflammation.	199
II.3. Impact de la prise en compte de la consommation des réactifs.	204
III. Conclusion du chapitre	205
Conclusion et perspectives	209
Annexes	215
Annexe n°1: Calcul de la valeur critique de δ	216
Annexe n°2: Résolution de l'équation de Lane-Emden	228
Annexe n°3: Porte-échantillon en aluminium	240
Annexe n°4: Calcul du rayon critique d'auto-inflammation.....	248
Bibliographie	252

Liste des figures

Figure 1: Résumé du déroulement de la dégradation + décomposition des polymères	5
Figure 2: Représentation schématique du domaine d'inflammabilité	7
Figure 3: Représentation schématique de la configuration de Semenov	11
Figure 4: Répartition de la température dans la configuration de Semenov	14
Figure 5: Bilan d'énergie « sommaire » dans le système, approche de Semenov	16
Figure 6: Effet de la pression sur la température d'auto-inflammation de plusieurs gaz, tiré de [10].	23
Figure 7: Répartition de la température dans la configuration de Frank-Kamenetskii.	25
Figure 8: Evolution de la température au centre du système en absence (courbe A) ou présence (courbe B) d'auto-inflammation. Tiré de [18].	26
Figure 9: Distribution de la température le long d'un diamètre en absence d'auto-inflammation. Tiré de [18].	27
Figure 10: Distribution de la température le long d'un diamètre en absence d'auto-inflammation (récipient sphérique). Tiré de [19].	29
Figure 11: Distribution de la température le long d'un diamètre en cas d'auto-inflammation (récipient sphérique). Tiré de [19].	30
Figure 12: « Géométries-types » d'étude de l'auto-inflammation des gaz	31
Figure 13: Distributions de la température pour un Ra de 70 (courbe A) et un Ra de 3.10^4 (courbe B). Tiré de [20].	48
Figure 14: Evolution de la valeur critique de P_{Comb} en fonction de T_{Ext} (courbe A) et de $\ln(P_{Comb}/T_{Ext}^3)$ en fonction de $1/T_{Ext}$ (courbe B.) Tiré de [19].	50
Figure 15: Schéma du dispositif expérimental du cône calorimètre employé au laboratoire suivant la norme ISO 5660. Tiré de [31].	70

Figure 16: Schéma du dispositif de CCAC mis au point par Mulholland et al. [33]	71
Figure 17: Dispositif (représentation détaillée, schéma) employé au LNE. Tiré de [34].	71
Figure 18: Représentation schématique du dispositif expérimental	74
Figure 19: Vue d'ensemble du C.A.C.C.....	74
Figure 20: Caisson du CCAC	75
Figure 21: Point d'entrée du mélange Air/N ₂ dans le caisson	75
Figure 22: Echantillon de Tecafine PE + Porte-échantillon en aluminium.....	77
Figure 23: Evolutions temporelles de la MLR entre 0% et 21% d'O ₂ et sous 30 kW.m ⁻²	89
Figure 24: Evolutions temporelles de [CO ₂] entre 0% et 21% d'O ₂ et sous 30 kW.m ⁻²	90
Figure 25: Evolutions temporelles de [CO] entre 0% et 21% d'O ₂ et sous 30 kW.m ⁻²	90
Figure 26: Evolutions temporelles de [Hydro.] entre 0% et 21% d'O ₂ et sous 30 kW.m ⁻²	91
Figure 27: Représentation de la cinétique de dégradation et de l'évolution de la concentration d'oxygène résiduelle pendant la dégradation	92
Figure 28: >	92
Figure 29: Détail de l'évolution de la MLR et des concentrations des gaz produits jusqu'à l'inflammation (300 premières secondes).	93
Figure 30: Evolution des vitesses de pertes de masse dans 21% d'O ₂ sous 30 et 50 kW.m ⁻² ..	97
Figure 31: Cinétique de la dégradation et évolution de la concentration d'oxygène sous 21% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	99
Figure 32: Cinétique de la dégradation et évolution des concentrations de principaux gaz sous 21% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	99
Figure 33: Cinétique de la dégradation et évolution de la concentration d'oxygène sous 50 kW.m ⁻² , dans 17% d'O ₂	107

<i>Figure 34: Cinétique de la dégradation et évolution de la concentration d'oxygène sous 50 kW.m⁻², dans 15% d'O₂</i>	<i>107</i>
<i>Figure 35: MLR et concentrations des principaux gaz formés sous 50 kW.m⁻², dans 17% d'O₂</i>	<i>108</i>
<i>Figure 36: MLR et concentrations des principaux gaz formés sous 50 kW.m⁻², dans 15% d'O₂</i>	<i>108</i>
<i>Figure 37: Evolution des vitesses de pertes de masse dans 21%, 17% et 15% d'O₂ sous 50 kW.m⁻²</i>	<i>109</i>
<i>Figure 38: MLR et concentrations des principaux hydrocarbures formés sous 50 kW.m⁻², dans 21% d'O₂</i>	<i>115</i>
<i>Figure 39: MLR et concentrations des principaux hydrocarbures formés sous 50 kW.m⁻², dans 17% d'O₂</i>	<i>116</i>
<i>Figure 40: MLR et concentrations des principaux hydrocarbures formés sous 50 kW.m⁻², dans 15% d'O₂</i>	<i>116</i>
<i>Figure 41: Rapport entre les taux de production de chaque hydrocarbure et des ceux des hydrocarbures totaux calculés sur l'ensemble de la dégradation.</i>	<i>117</i>
<i>Figure 42: Représentation de la cinétique de dégradation et de l'évolution de la concentration d'oxygène du PEHD dans 0% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻²</i>	<i>123</i>
<i>Figure 43: Représentation de la cinétique de dégradation et de l'évolution des concentrations de gaz produits par la dégradation du PEHD dans 0% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻²</i>	<i>123</i>
<i>Figure 44: Cinétique de la dégradation et détail des hydrocarbures produits par la dégradation du PEHD dans 0% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻²</i>	<i>124</i>
<i>Figure 45: Cinétique de la dégradation du PEHD et évolution des concentrations des principaux gaz lors d'un essai effectué dans 10% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻²</i>	<i>125</i>
<i>Figure 46: Cinétique de la dégradation du PEHD et évolution du taux de production des hydrocarbures totaux lors d'un essai effectué dans 10% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻²</i>	<i>126</i>

Figure 47: Cinétique de la dégradation et concentration d'oxygène sous 10% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	126
Figure 48: Cinétique de la dégradation et concentrations des principaux gaz sous 10% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	127
Figure 49: Evolution des vitesses de pertes de masse dans 0% d'O ₂ sous 30 et 50 kW.m ⁻² ..	129
Figure 50: Représentation de la cinétique de dégradation et de l'évolution de la concentration d'oxygène du PEHD dans 0% d'O ₂ et sous 50 kW.m ⁻²	131
Figure 51: Cinétique de la dégradation et évolution des concentrations de principaux gaz pendant la dégradation du PEHD sous 0% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	131
Figure 52: Cinétique de la dégradation et évolution des concentrations des hydrocarbures pendant la dégradation du PEHD sous 0% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	131
Figure 53: Cinétique de la dégradation et évolution de la concentration d'oxygène sous 10% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²	138
Figure 54: Cinétique de la dégradation et évolution de la concentration d'oxygène sous 5% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²	138
Figure 55: Cinétique de la dégradation et évolution des concentrations de principaux gaz sous 10% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²	138
Figure 56: Cinétique de la dégradation et évolution des concentrations de principaux gaz sous 5% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²	138
Figure 57: Courbes de MLR obtenues pour trois essais réalisés dans 10%, 5% et 0% d'O ₂ et tous sous 30 kW.m ⁻²	140
Figure 58: MLR maximales et moyennes sous 30 kW.m ⁻² entre 0% et 21% d'O ₂	142
Figure 59: Durée de la dégradation et part d'échantillon consommée sous 30 kW.m ⁻² entre 0% et 21% d'O ₂	143
Figure 60: Evolutions sous 30 kW.m ⁻² des rapports de taux de production sur l'ensemble de la dégradation entre 0 et 21% d'O ₂	145

Figure 61: Composition massique du mélange d'hydrocarbures pendant l'ensemble de la dégradation du PEHD sous 30 kW.m^{-2} entre 0% et 10% d' O_2	147
Figure 62: Composition massique du mélange d'hydrocarbures pendant l'ensemble de la dégradation du PEHD sous 30 kW.m^{-2} entre 0% et 21% d' O_2	148
Figure 63: MLR maximales et moyennes sous 30 et 50 kW.m^{-2} entre 0% et 21% d' O_2	150
Figure 64: Composition massique du mélange d'hydrocarbures pendant l'ensemble de la dégradation du PEHD entre 0% et 5% puis entre 15% et 21% d' O_2 sous 50 kW.m^{-2}	152
Figure 65: Evolutions sous 50 kW.m^{-2} des rapports de taux de production sur l'ensemble de la dégradation entre 0 et 21% d' O_2	153
Figure 66: Evolution sous 30 et 50 kW.m^{-2} de la masse d' O_2 consommé par gramme d'échantillon sur l'ensemble de la dégradation du PEHD entre 0 et 21% d' O_2	154
Figure 67: Evolution sous 50 kW.m^{-2} des taux de productions des principaux gaz sur l'ensemble de la dégradation du PEHD entre 0 et 21% d' O_2	154
Figure 68: Composition massique du mélange d'hydrocarbures pendant l'ensemble de la dégradation du PEHD en présence ou en absence d'inflammation sous 50 kW.m^{-2}	155
Figure 69: Mesure des limites d'inflammabilité en fonction de la température. Tiré de Drysdale [39].	175
Figure 70: A 400 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d' O_2 et 50 kW.m^{-2}	188
Figure 71: A 500 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d' O_2 et 50 kW.m^{-2}	188
Figure 72: A 600 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d' O_2 et 50 kW.m^{-2}	189
Figure 73: A 700 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d' O_2 et 50 kW.m^{-2}	189
Figure 74: A 800 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d' O_2 et 50 kW.m^{-2}	189
Figure 75: A 900 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d' O_2 et 50 kW.m^{-2}	189
Figure 76: A 1000 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d' O_2 et 50 kW.m^{-2}	189

Figure 77: A 400 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	199
Figure 78: A 500 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	199
Figure 79: A 600 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	200
Figure 80: A 700 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	200
Figure 81: A 800 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	200
Figure 82: A 900 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	200
Figure 83: A 1000 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	200
Figure 84: Schéma présentant la disposition de l'échantillon dans le porte-échantillon	241
Figure 85: Représentation des transferts thermiques au sein de l'ensemble « échantillon + bloc support d'échantillon »	241

Liste des tableaux

<i>Tableau 1: Exemples de calculs de rayons de sphères équivalentes. Tiré de [18].</i>	43
<i>Tableau 2: Exemples de calculs de δ_{Cr} à partir des rayons de sphères équivalentes du tableau 1. Tiré de [18].</i>	44
<i>Tableau 3: Calculs de R_S, R_0, j, $\delta_{Cr}(R_0)$ pour différentes géométries. Tiré de [28].</i>	46
<i>Tableau 4: Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales d'énergie d'activation obtenues. Tiré de [28].</i>	51
<i>Tableau 5: Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de $\delta_{Cr}(R_0)$ obtenues. Tiré de [28].</i>	51
<i>Tableau 6: Comparaison entre les valeurs expérimentales ($\delta_{Cr}=6,7$) et théoriques de pression, température et rayon critiques</i>	55
<i>Tableau 7: Impact des erreurs sur la valeur de l'énergie d'activation et sur la valeur de δ_{Cr}</i>	57
<i>Tableau 8: Constituants élémentaires du PEHD-Carbon Black</i>	68
<i>Tableau 9: Conditions expérimentales testées en CCAC</i>	75
<i>Tableau 10: Caractéristiques de la cinétique de dégradation sous 30 et 50 $kW.m^{-2}$ et dans 21% d'O_2</i>	97
<i>Tableau 11: Valeurs caractérisant les productions gazeuses sous 30 et 50 $kW.m^{-2}$</i>	100
<i>Tableau 12: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO_2 sous 21% d'O_2, 30 et 50 $kW.m^{-2}$</i>	101
<i>Tableau 13: Valeurs caractérisant la cinétique de dégradation et les productions gazeuses sous 30 et 50 $kW.m^{-2}$ sous 17% d'O_2</i>	104
<i>Tableau 14: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO_2 sous 17% d'O_2, 30 et 50 $kW.m^{-2}$</i>	105

Tableau 15: Valeurs caractérisant la cinétique de dégradation et les productions gazeuses sous 30 et 50 kW.m ⁻² sous 15% d'O ₂	106
Tableau 16: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO ₂ sous 15% d'O ₂ , 30 et 50 kW.m ⁻²	106
Tableau 17: Caractéristiques de la cinétique de la dégradation sous 50 kW.m ⁻² , dans 21%, 17% et 15% d'O ₂	110
Tableau 18: Valeurs caractérisant les productions gazeuses sous 50 kW.m ⁻² , dans 21%,17%, 15% d'O ₂	111
Tableau 19: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO ₂ sous 50 kW.m ⁻² et dans 21, 17 et 15% d'O ₂	113
Tableau 20: Cinétique de dégradation sous 30 kW.m ⁻² et dans 21, 17 et 15% d'O ₂	118
Tableau 21: Valeurs caractérisant les productions gazeuses sous 30 kW.m ⁻² et dans 21, 17 et 15% d'O ₂	119
Tableau 22: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO ₂ sous 30 kW.m ⁻² et dans 21, 17 et 15% d'O ₂	119
Tableau 23: Composition massique du mélange CO/CO ₂ /Hydrocarbures pour les essais où l'échantillon de PEHD s'est enflammé	120
Tableau 24: Composition du mélange gazeux prélevé dans les conduites sous 10% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻² pour les trois essais considérés comme répétables.....	128
Tableau 25: Caractéristiques de la cinétique de la dégradation du PEHD dans 0% d'O ₂ sous 30 et 50 kW.m ⁻²	129
Tableau 26: Valeurs caractérisant les productions gazeuses dans 0% d'O ₂ et sous 30 et 50 kW.m ⁻²	132
Tableau 27: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO ₂ dans 0% d'O ₂ et sous 30 et 50 kW.m ⁻²	132

Tableau 28: Compositions massiques des mélanges d'hydrocarbures obtenus dans 0% d'O ₂ sous 30 et 50 kW.m ⁻²	134
Tableau 29: Valeurs caractérisant la cinétique de dégradation et les productions gazeuses dans 5% d'O ₂ sous 30 et 50 kW.m ⁻²	136
Tableau 30: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO ₂ dans 5% d'O ₂ sous 30 et 50 kW.m ⁻²	136
Tableau 31: Compositions massiques des mélanges d'hydrocarbures obtenus dans 5% d'O ₂ sous 30 et 50 kW.m ⁻²	137
Tableau 32: Données caractérisant la cinétique de la dégradation dans 10%, 5%, 0% d'O ₂ et sous 30 kW.m ⁻²	141
Tableau 33: Valeurs caractérisant les productions gazeuses sous 30 kW.m ⁻² , dans 10%, 5%, 0% d'O ₂	144
Tableau 34: Rapports entre les quantités d'hydrocarbures, de CO, et de CO ₂ produits sous 30 kW.m ⁻² dans 10%, 5% et 0% d'O ₂	144
Tableau 35: Evolutions sous 30 kW.m ⁻² des rapports de taux de production sur l'ensemble de la dégradation entre 0 et 21% d'O ₂	146
Tableau 36: Cinétique de dégradation dans 10%, 5% et 0% d'O ₂ et sous 50 kW.m ⁻²	149
Tableau 37: Valeurs caractérisant les productions gazeuses dans 5% et 0% d'O ₂ et sous 50 kW.m ⁻²	150
Tableau 38: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO ₂ dans 5% et 0% d'O ₂ et sous 50 kW.m ⁻²	151
Tableau 39: Evolutions sous 50 kW.m ⁻² des rapports de taux de production sur l'ensemble de la dégradation entre 0 et 21% d'O ₂	151
Tableau 40: Composition massique du mélange CO/CO ₂ /Hydrocarbures pour les essais où l'échantillon de PEHD ne s'est pas enflammé	156

Tableau 41: Constantes cinétiques relatives à l'oxydation des hydrocarbures analysés pendant les essais en CCAC. Tiré de [11].	166
Tableau 42: Composition volumique du mélange CO/CO ₂ /Hydrocarbures pour les essais où l'échantillon de PEHD s'est enflammé	179
Tableau 43: Valeurs de la constante de l'équilibre de Boudouard entre 400 et 1000 K.....	180
Tableau 44: Composition volumique du mélange CO/CO ₂ /Hydrocarbures pour les essais où l'échantillon de PEHD ne s'est pas enflammé.....	181
Tableau 45: LII et LSI des hydrocarbures de « mél. » à 298 K. Tiré de [39].	183
Tableau 46: Fractions volumiques, dans l'air, à la stœchiométrie, (en % volumique) des gaz produits lors des essais en CCAC	183
Tableau 47: Relations entre les conductivités thermiques des gaz produits lors de la pyrolyse et la température.	187
Tableau 48: Sous 400 K, domaine d'inflammabilité et bornes du rayon critique d'auto-inflammation du mélange produit dans 0% d'O ₂ et sous 50 kW.m ⁻²	190
Tableau 49: Sous 500 et 600 K, domaine d'inflammabilité et bornes du rayon critique d'auto-inflammation du mélange produit dans 0% d'O ₂ et sous 50 kW.m ⁻²	191
Tableau 50: Entre 700 et 1000 K, domaine d'inflammabilité et bornes du rayon critique d'auto-inflammation du mélange produit dans 0% d'O ₂ et sous 50 kW.m ⁻²	192
Tableau 51: Domaines d'inflammabilité des gaz produits sous 0% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻² et 0% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	194
Tableau 52: Rayons d'auto-inflammation des gaz produits sous 0% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻² et 0% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²	195
Tableau 53: Domaines d'inflammabilité des gaz produits sous 10% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻² et 0% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²	196
Tableau 54: Rayons d'auto-inflammation des gaz produits sous 10% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻² et 0% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²	196

Tableau 55: Comparaison des domaines d'auto-inflammabilité et des rayons critiques minimaux et maximaux pour le C_2H_6 selon la concentration d'oxygène.....	197
Tableau 56: Comparaison des domaines d'auto-inflammabilité et des rayons critiques minimaux et maximaux pour le C_3H_8 selon la concentration d'oxygène.	198
Tableau 57: Entre 400 et 1000 K, domaines d'inflammabilité et rayons critiques d'auto-inflammation pour un mélange de gaz de pyrolyse, sauf C_2H_2 , produit sous 10% d' O_2 et 50 $kW.m^{-2}$	202
Tableau 58: Entre 400 et 1000 K, domaines d'inflammabilité et rayons critiques d'auto-inflammation pour un mélange de gaz de pyrolyse produit sous 10% d' O_2 et 50 $kW.m^{-2}$	203
Tableau 59: Valeurs de η , ψ , u et v telles que $v=2$ d'après la table établie par Chandrasekhar et Wares et valeurs de δ et T_0-T_{Ext} calculées.....	225
Tableau 60: h_{Ray} , h_{Conv} et h_{ig} , en fonction de la densité surfacique de flux incident.	245
Tableau 61: Limites inférieures d'inflammabilité, LII, (en % volumique) de chaque gaz produit lors des essais en CCAC.....	248
Tableau 62: Limites supérieures d'inflammabilité, LSI, (en % volumique) des gaz produits lors des essais en CCAC.....	249
Tableau 63: Entre 400 et 1000 K, domaine d'inflammabilité et bornes du rayon critique d'auto-inflammation du mélange produit dans 0% d' O_2 et sous 30 $kW.m^{-2}$	250
Tableau 64: Entre 400 et 1000 K, domaine d'inflammabilité et bornes du rayon critique d'auto-inflammation du mélange produit dans 10% d' O_2 et sous 30 $kW.m^{-2}$	251

Liste des notations

Symboles chimiques

O ₂	Dioxygène (ou oxygène).
N ₂	Diazote (ou azote).
CO ₂	Dioxyde de carbone.
CO	Monoxyde de carbone.
H ₂ O	Eau.
Hydro.	Hydrocarbures totaux.
CH ₄	Méthane.
C ₂ H ₂	Acétylène.
C ₂ H ₄	Ethylène.
C ₂ H ₆	Ethane.
C ₃ H ₆	Propane.
C ₃ H ₈	Propylène.

Abréviations, acronymes

ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique.
CCAC	Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée.
CC	Cône Calorimètre.
Comb.	Combustible.
CORIA	COMplexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie.
ENSMA	Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique
IOL	Indice d'oxygène limite (% vol.).
IRIAF	Institut des Risques Industriels Assurantiels et Financiers
IRTF	Infra-Rouge à Transformée de Fourier (par abus de langage analyseur à Infra-Rouge à Transformée de Fourier).
ISO	International Standard Organisation (Organisation Internationale de Normalisation)
LII et LSI	Limite Inférieure d'Inflammabilité (% vol.) et Limite Supérieure d'Inflammabilité.
LNE	Laboratoire National de métrologie et d'Ecoulements.

MLR	Mass Loss Rate, vitesse de perte de masse (g.s^{-1}).
PEHD	Polyéthylène Haute Densité.
PMMA	Polyméthacrylate de Méthyle (nom commercial : Plexiglas®).

Symboles mathématiques – Chapitre 1 et Chapitre 3

$\dot{Q}_C$	Puissance libérée par l'oxydation (J.s^{-1}).
$\dot{Q}_C$	Densité volumique de puissance libérée par l'oxydation ($\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$).
ΔH_C	Enthalpie de la réaction d'oxydation (J.mol^{-1}).
ΔH_C^0	Enthalpie standard de la réaction d'oxydation (J.mol^{-1}).
ΔH_f	Enthalpie de formation (J.mol^{-1}).
ΔH_f^0	Enthalpie standard de formation (J.mol^{-1}).
A	Facteur préexponentiel de la loi d'Arrhénius ($(\text{mol.m}^{-3})^{1-a-b}.\text{s}^{-1}$).
E_A	Energie d'activation (J.mol^{-1}).
R	Constante d'état des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
[Gaz]	Concentration du gaz considéré (mol.m^{-3}).
$\Phi(\text{Gaz})$	Fraction volumique du gaz considéré (% vol.).
$\Phi_{\text{St.}}$	Fraction volumique à la stœchiométrie (% vol.)
K_B	Constante d'équilibre de Boudouard
a, b ou n (<i>en exposant</i>)	Ordre partiel (pour a et b) ou global (pour n) de la réaction.
T	Température du mélange (K).
T_{Ext}	Température de l'air environnant le volume occupé par le mélange étudié (K).
T_m	Température au centre du volume occupé par le mélange gazeux étudié (K).
T_F	Température de flamme (K).
P	Pression régnant au sein du mélange étudié (Pa).
P_X	Pression partielle associée au composé X (Pa).
ρ	Masse volumique (kg.m^{-3}).
C_V	Capacité calorifique à volume constant ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
V	Volume (m^3).
$d\tau$	Volume élémentaire (m^3).
S	Surface (m^2).
dS	Surface élémentaire (m^2).

$D, \mathcal{R}$	Diamètre, rayon (m) de la sphère ou cylindre contenant le mélange étudié.
$\mathcal{R}_0$	Rayon critique d'auto-inflammation (m, sauf mention contraire).
$\mathcal{R}_S$	Rayon de Semenov (m).
R_0	Rayon quadratique moyen (m).
t	Temps (s).
t_{ig}	Délai d'auto-inflammation (s)
X	Position dans le volume gazeux considéré.
λ_{Gaz}	Conductivité thermique ($J.s^{-1}.K^{-1}.m^{-1}$).
h	Coefficient d'échange par convection ($J.s^{-1}.m^{-2}.K^{-1}$).
$\dot{Q}_{Conv.}$	Densité volumique de puissance échangée par convection avec l'air environnant le volume étudié ($J.s^{-1}.m^{-3}$).

Symboles mathématiques – Chapitre 2.

σ	Incertitude totale absolue sur une grandeur calculée à partir d'autres grandeurs.
σ_i	Incertitude absolue sur une grandeur.
$\overline{MLR}$	MLR moyenne calculée sur le palier de MLR ($g.s^{-1}$).
MLR_{max}	MLR maximale sur le palier de MLR ($g.s^{-1}$).
m	Masse de PEHD consommé sur l'ensemble de la dégradation (g).
τ_{Gaz}	Taux de production du gaz considéré ($mg.g^{-1}$).
$\overline{\tau_{Gaz}}$	Taux de production moyen du gaz considéré calculé sur le palier de MLR ($mg.g^{-1}$).
T_{Gaz}	Taux de production du gaz considéré sur l'ensemble de la dégradation ($mg.g^{-1}$).
$\overline{[O_2]}$	Concentration résiduelle d'oxygène dans les gaz produits lors de la dégradation du PEHD en CCAC (% vol.).
T_{O_2}	Masse d'O ₂ consommée par gramme de solide dégradé ($mg.g^{-1}$). Grandeur calculée sur l'ensemble de la dégradation.

Symboles mathématiques – Annexe n°4.

$\ddot{q}_i(t)$	Densité surfacique de flux incident de la spirale radiative du CCAC ($W.m^{-2}$).
-----------------	---

$h_{\text{Conv.}}$	Coefficient caractérisant les échanges par convection du PEHD avec l'air extérieur ($\text{J.s}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{m}^{-2}$).
$h_{\text{Ray.}}$	Coefficient caractérisant les échanges par convection du PEHD avec l'air extérieur ($\text{J.s}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{m}^{-2}$).
h_{ig}	Coefficient caractérisant les échanges par convection et rayonnement du PEHD avec l'air extérieur ($\text{J.s}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{m}^{-2}$).
$h_{\text{Al.}}$	Coefficient caractérisant les échanges par convection de l'aluminium avec l'air extérieur ($\text{J.s}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{m}^{-2}$).
$S_{\text{exposée}}$	Surface du PEHD exposée au rayonnement du CCAC (m^2).
T_{PEHD}	Température de la surface du PEHD (K).
T_{Air}	Température de l'air environnant le PEHD dans son support (K).
L_{PEHD}	Epaisseur de l'échantillon de PEHD (m).
$L_{\text{Al.}}$	Epaisseur du fond du porte-échantillon d'aluminium (m).
x	Profondeur (m)
$\varepsilon_{\text{PEHD}}$	Emissivité du PEHD
$\varepsilon_{\text{Cône}}$	Emissivité de la spirale du cône calorimètre
σ	Constante de Stefan-Boltzmann ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$)
$T_{\text{Cône}}$	Température de la spirale du cône calorimètre (K)
T_{S}	Température de la surface du solide lorsqu'il est exposé au rayonnement de la spirale du CCAC (K)

Introduction

Lorsqu'un incendie se déclenche dans un local, il est prescrit de confiner l'enceinte où il a lieu afin que le feu s'éteigne par manque d'oxygène (par exemple, le Polyéthylène Haute Densité, PEHD, ne brûle pas lorsque la concentration de dioxygène est inférieure à 10%). En industrie nucléaire, les forces d'intervention obtiennent le confinement du local où se situe l'incendie en coupant toutes les ventilations qui maintiennent le local en dépression (celle-ci visant à éviter la propagation de matière dangereuses en dehors de l'enceinte). Le défaut d'oxygène entraîne donc l'extinction de l'incendie. Cependant, les combustibles solides et liquides mis en jeu lors d'un incendie peuvent continuer à se dégrader sous l'effet de la chaleur et ce, même après extinction du foyer générant ainsi des gaz « imbrulés » dont certains sont des hydrocarbures. Ces gaz, réactifs, peuvent avoir l'énergie nécessaire pour s'enflammer dans le cadre d'un *accident thermique*. Celui-ci peut survenir lorsqu'ils passent dans des gaines de ventilation et qu'ils se mélangent avec l'oxygène de l'air circulant pour la ventilation des locaux. Ceci entraîne non seulement une propagation de l'incendie (dommageable pour les vies humaines) mais également une rupture des confinements ce qui facilite la propagation de substances dangereuses vers l'extérieur. Ce phénomène s'est déjà produit lors d'incendies réels (en Août 2004 par exemple, l'incendie du centre commercial paraguayen Ycuá Bolaños s'est propagé par les gaines de ventilation, entraînant 340 décès). Il a également été observé expérimentalement, en laboratoire, lors du travail de doctorat de Julie Lassus [1]. Au cours de ce travail, des bacs d'heptane et de dodécane de différents diamètres et dans différentes configurations ont été mis à brûler dans une enceinte de 8 m³. Au sein de celle-ci se trouvait une arrivée d'air (situé en partie basse) et une conduite permettant l'extraction des gaz. Cette conduite débouchait dans une gaine dite de dilution où passait de l'air frais. Les feux d'heptane et de dodécane se sont éteints par défaut d'oxygène, générant des imbrulés. Dans certaines configurations, suivant le débit calorifique du feu par exemple, ces gaz ont pu s'enflammer à l'intersection avec la gaine de dilution suite à leur rencontre avec l'air contenu dans celle-ci.

L'accident thermique peut également se produire lorsqu'une issue de la pièce (porte, fenêtre) est ouverte, notamment durant l'intervention des pompiers. Suite aux différences de densités entre l'air extérieur froid et les gaz de pyrolyse et de combustion chauds, une circulation se produit. De l'air extérieur s'introduit par « le bas » de l'ouverture tandis que des gaz de pyrolyse et de combustion s'échappent par le haut. Un mélange s'effectue donc entre

les hydrocarbures et l'air. Ainsi, sous certaines conditions, une inflammation peut se produire. Celle-ci peut se généraliser aux gaz de pyrolyse sortant, ce qui génère notamment une surpression importante et est source de dommages humains et matériels. C'est le phénomène de *backdraft*. En outre, si la quantité d'oxygène à l'intérieur de l'enceinte diminue, l'incendie va s'éteindre par manque de comburant mais, si les éléments solides (ou liquides) non dégradés présents dans l'enceinte continuent de (ou recommencent à) se dégrader en libérant des hydrocarbures, l'incendie peut reprendre.

En raison des terribles conséquences de ces phénomènes, ceux-ci sont une préoccupation majeure dans un grand nombre de secteurs, que ce soit le logement et l'habitat ou présentement l'industrie nucléaire. L'objectif de cette étude est alors de comprendre, d'analyser ce risque d'auto-inflammation des imbrûlés, afin de pouvoir mettre en place les outils pour le prédire (voire le prévenir à l'avenir).

La première partie de ce travail (chapitre 1) sera consacrée à une définition précise de la problématique ainsi que d'un critère d'auto-inflammation. En effet, celle-ci est notamment liée à la quantité et au type d'imbrûlés, à la température dans le local, à la concentration en oxygène, à la composition du mélange combustible, aux conditions aérauliques etc. Définir comment ces paramètres interagissent entre eux pour mener à l'auto-inflammation est donc nécessaire.

De plus, ces gaz combustibles impliqués dans le *backdraft* sont issus de dégradations, avec ou sans flamme. La ventilation du local joue alors un rôle majeur sur les espèces gazeuses qui peuvent être produites et notamment la génération d'imbrûlés qui, en se mélangeant avec de l'air frais, peuvent s'enflammer, générant un accident thermique. Il apparaît alors important de définir les caractéristiques des flammes de l'incendie, l'influence de la quantité d'oxygène disponible et de l'énergie apportée aux matériaux présents sur leur vitesse de dégradation et les productions gazeuses qui en découlent. Cette étude a été effectuée dans un deuxième chapitre. Expérimentale uniquement, elle a porté sur la dégradation, avec ou sans flamme, d'échantillons de PEHD sous différentes concentrations d'oxygène et différentes quantités d'énergie incidentes à leur surface. Ce matériau a été choisi en raison non seulement de son extrême « simplicité » (polymère thermoplastique semi-cristallin constitué de longues chaînes de CH_2) mais également de son omniprésence dans l'habitat ou l'industrie (meubler par exemple). L'influence de ces données sur la vitesse de la dégradation et la génération de produits de combustion ou d'imbrûlés sera décrite dans cette partie. Le dispositif employé est le Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée. Ce dispositif permet de décrire la dégradation

(cinétique, productions gazeuses) d'un matériau en exposant une de ses surfaces à une source d'énergie d'intensité contrôlée par l'opérateur (résistance chauffante de température fixée manuellement) et dans une atmosphère de composition également imposée par l'opérateur. Par rapport aux essais de Julie Lassus [1], ce dispositif permettra de réaliser une véritable cartographie des productions d'imbrûlés en fonction de la proportion d'oxygène dans l'enceinte et de la densité surfacique de flux incident à la surface du solide.

Enfin, le troisième et dernier chapitre consistera en l'application des paramètres d'auto-inflammation définis dans la première partie aux mélanges obtenus dans le deuxième chapitre. Ainsi, les possibilités d'auto-inflammation des mélanges obtenus seront étudiées. Egalement, l'impact des conditions en cône calorimètre à atmosphère contrôlée (atmosphère et énergie apportée) dans lesquelles s'est déroulée la dégradation à l'origine de ces imbrûlés sera déterminé.

Chapitre 1

Positionnement de l'étude

Sommaire du chapitre

I. Exposition de la problématique	5
II. Modèles d'auto-inflammation d'un mélange gazeux.....	9
II.1. Approche de Semenov	11
II.1.1. Détermination de la température d'auto-inflammation.....	17
II.1.2. Calcul du délai d'inflammation.....	19
II.1.3. Géométrie, pression et température d'auto-inflammation.	21
II.2. Approche de Frank-Kamenetskii	24
II.2.1. Profil de température	24
II.2.1.1. Récipient cylindrique.....	25
II.2.1.2. Récipient sphérique	28
II.2.1.3. Conclusion partielle	30
II.2.2. Bilan thermique du système	31
II.2.3. Cas d'une géométrie quelconque.	40
II.2.4. Validité du paramètre δ_{Cr}	46
II.2.5. Erreurs faites sur l'évaluation de δ_{Cr} et corrections à apporter	56
II.2.5.1. Mesure de l'énergie d'activation	56
II.2.5.2. Impact de l'évolution de la concentration	57
III. Conclusion du chapitre.....	63

I. Exposition de la problématique

Lors de la combustion d'un polymère solide, le déroulement typique est la fonte de la surface du polymère suivi de sa dégradation thermique. Cependant les gaz obtenus, inflammables, ne sont pas de « simples » longues molécules de polymères mais le résultat de la décomposition thermique de ceux-ci.

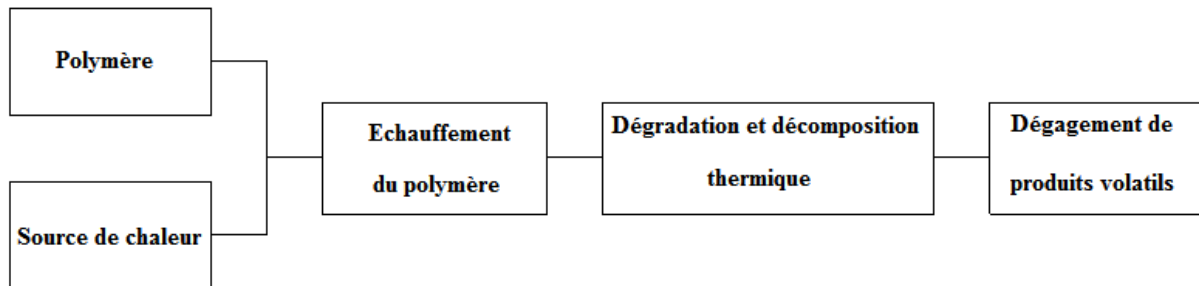


Figure 1: Résumé du déroulement de la dégradation + décomposition des polymères

Remarque : L'ASTM¹ définit la dégradation thermique comme « Un processus où l'action de la chaleur ou d'une température élevée sur un matériau, un produit, un assemblage entraîne une perte des propriétés physiques, mécaniques ou électriques ». Cependant au cours de la combustion du polymère, se déroule aussi un phénomène de **décomposition thermique** qui est, toujours selon l'ASTM, « un ensemble de changements importants des espèces chimiques sous l'effet de la chaleur ».

Les gaz émis, soumis au flux d'énergie thermique vont s'enflammer, si deux conditions sont réunies :

- Le mélange Combustible/Oxygène est dans les bonnes proportions, i.e. entre la limite supérieure et la limite inférieure d'inflammabilité (concentrations minimales et maximales de gaz combustible dans l'air pour que le mélange combustible/air s'enflamme).
- L'énergie thermique apportée est supérieure à l'Energie d'activation (E_A) de la réaction de combustion.

Si l'énergie fournie par la flamme est suffisante, la dégradation et la décomposition thermique se poursuivent. La flamme qui apparaît au moment de l'inflammation est une

¹ ASTM : American Society for Testing and Material, société de normalisation fondée en 1898 et dont certaines normes sont reprises dans les réglementations gouvernementales

flamme de diffusion. En effet, l'échantillon se dégrade et les gaz de pyrolyse se mélangent à l'air ambiant. Si les quantités de gaz de pyrolyse sont suffisantes, le mélange formé avec l'oxygène porté à haute température s'enflamme.

La flamme de diffusion génère des gaz imbrûlés, même dans les conditions de bonne ventilation (débit d'arrivée d'air suffisant pour oxyder totalement les combustibles gazeux). Ceci est d'autant plus vrai quand la combustion se déroule en atmosphère sous-oxygénée (où le matériau peut tout de même s'enflammer). En effet, pour caractériser la capacité du mélange à s'enflammer dans l'air, a été développé l'Indice d'Oxygène Limite (IOL). Il définit le taux de dioxygène minimum qui doit être présent dans une atmosphère O_2/N_2 pour que la réaction de combustion ait lieu. Si l'IOL est supérieur à 0,21, la proportion volumique d' O_2 dans l'air, alors le polymère est dit « auto-extinguible ». Sinon, d'après Lucquin [2], il est dit « inflammable ».

L'existence même de cette proportion minimale d'oxygène montre que la combustion d'un solide et donc des gaz de pyrolyse peut avoir lieu en mélange riche ou pauvre. Par conséquent, les gaz chauds issus de la combustion incomplète en atmosphère confinée peuvent s'enflammer s'ils rencontrent à nouveau de l'oxygène. C'est le phénomène d'accident thermique détaillé dans l'introduction de ce rapport de thèse.

Dans ce contexte, différents travaux de recherche ont été menés. Leurs enjeux ont été de déterminer pour un combustible gazeux donné :

- Pour une température donnée, quelles sont sa concentration minimale (LII) et maximale (LSI) pour que celui-ci s'enflamme ?
- Pour un mélange donné, à quelle température, appelée température d'auto-inflammation, celui-ci s'enflamme sans apport extérieur d'énergie ?

La réponse à ces questions permet de définir le domaine d'inflammabilité, schématisé dans la figure 2 ci-dessous, d'un gaz.

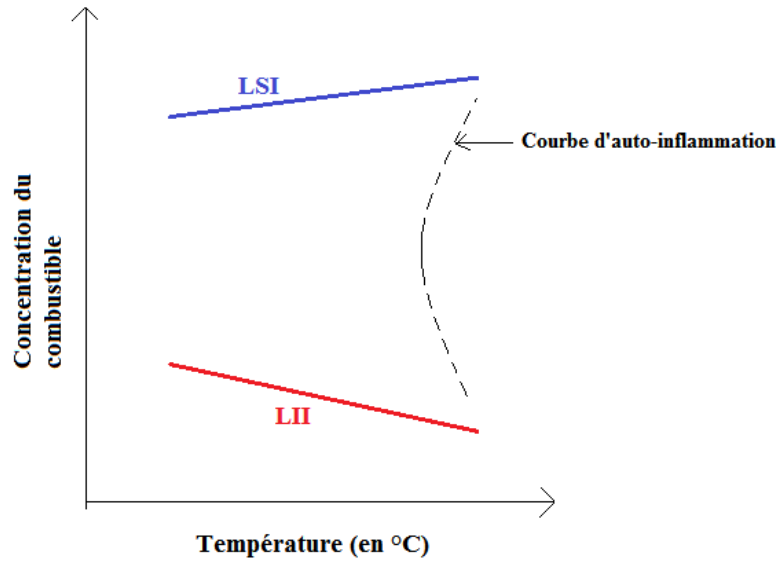


Figure 2: Représentation schématique du domaine d'inflammabilité

Les accidents thermiques (dont fait partie le *backdraft*) sont à l'origine de nombreux phénomènes destructeurs. Il est donc particulièrement important de comprendre quelles sont les conditions pour que ce *backdraft* se produise. Ce phénomène a été étudié de façon approfondie notamment par un grand nombre d'auteurs dont Flesichmann, Mc Grattan, Chen et al. [3-5].

Le mélange produit lors de la circulation entre l'air extérieur et les gaz de pyrolyse produits lors du feu en atmosphère confinée s'enflamme spontanément passé un certain délai qui correspond au temps de mélange et au temps chimique. Ainsi, Chen et al. [5] ont montré que le *backdraft* se produisait quand la fraction volumique Φ de combustible atteignait :

$$\Phi = \frac{352,8}{352,8 \times \text{Vol.} - 0,52 \times t_d \times A_0 \times \sqrt{\mathcal{H}} \times T_g} \times \text{LII} \quad (\text{Eq.1})$$

LII: Limite d'inflammabilité du gaz (% volumique)

Vol. : Volume de l'enceinte (m^3)

t_d : Temps (s) s'écoulant entre l'ouverture de l'enceinte et l'inflammation (de l'ordre de quelques secondes).

A_0 : Aire (m^2) de l'ouverture par laquelle entre l'air extérieur et sortent les gaz de pyrolyse

$\mathcal{H}$: Hauteur de l'ouverture (m)

T_g : Température des gaz chauds (K)

Du modèle et des essais de Chen et al. [5], il ressort que pour des hydrocarbures, le *backdraft* se produit lorsque $\phi = 1,4 \times LII$. Néanmoins, cette formule nécessite la connaissance de la configuration géométrique exacte dans laquelle se déroule cette situation (volume occupé par le mélange gazeux à l'origine de l'auto-inflammation, dimensions des ouvertures, etc), ainsi que la connaissance du délai d'inflammation a priori via t_d . Or, ce qui est recherché dans ce travail de thèse est une prévision a priori d'un *backdraft*, avant la réalisation d'essais. Si la nature des imbrûlés sera étudiée dans la partie suivante, afin de pouvoir créer un outil permettant de prédire ce type d'accident thermique, il importe de savoir de quelle façon ces gaz s'enflamment. Certains paramètres existent mais sont déterminés empiriquement et ne sont donc pas nécessairement applicables sans modification à tous les cas de figure (températures d'auto-inflammation, limites d'inflammabilité). Par conséquent, il importe d'étudier en premier lieu le phénomène d'auto-inflammation. Dans ce chapitre, il a été déterminé sur quelles hypothèses physiques reposent les deux grands modèles d'auto-inflammation (Semenov et Franz-Kamenetskii) et dans quelle mesure ils peuvent être adaptés à ce travail de thèse. De cette étude sera retiré un modèle permettant de simuler l'auto-inflammation d'un mélange gazeux de composition connue.

II. Modèles d'auto-inflammation d'un mélange gazeux

Tout d'abord dans la thèse de Julie Lassus [1], il a été observé que l'auto-inflammation des imbrûlés dans la gaine de ventilation se déroulait de la façon suivante : une sphère gazeuse constituée d'un mélange « Imbrûlés/Oxygène de la gaine de dilution » s'auto-enflamme. La flamme se propage alors à l'ensemble des zones où se trouvent des imbrûlés. Donc l'auto-inflammation va être étudiée en considérant un volume gazeux combustible/comburant de composition homogène. En raison de l'absence de donnée sur les débits d'extraction, dilution etc, le mélange sera considéré comme immobile.

Tous les mélanges comburant/combustible ne peuvent s'enflammer, certains étant susceptibles de subir une oxydation lente (oxydation sans flamme, bien plus lente qu'une combustion d'où son appellation). L'inflammation d'un mélange comburant/combustible peut avoir lieu sous l'effet d'un apport d'énergie (étincelle, augmentation de la température, etc), mais rien ne garantit que l'énergie libérée par cette réaction lui permette d'être auto-entretenue (ce qui est caractéristique d'une combustion). En cas de maintien de la flamme observée, une combustion a bien lieu ; sinon il s'agit simplement de « flashes ».

En supposant que les quantités de combustible et de comburant ne sont pas limitantes, afin de déterminer si la flamme peut être auto-entretenue, il importe de mesurer l'énergie libérée par l'oxydation. Si ΔH_C désigne l'enthalpie de la réaction d'oxydation (en $J.mol^{-1}$), alors, la puissance $\dot{Q}_C$ libérée par la combustion du réactif vaut:

$$\dot{Q}_C = \iiint_{\text{Volume du mélange}} -\Delta H_C \times \text{Vitesse de consommation du combustible} \times d\tau \quad (\text{Eq.2})$$

$\dot{Q}_C$: Puissance libérée par l'oxydation ($J.s^{-1}$)

ΔH_C : Enthalpie de la réaction d'oxydation du combustible ($J.mol^{-1}$) (<0)

$d\tau$: Volume élémentaire (m^3)

Dans la suite, la densité volumique de puissance libérée par l'oxydation sera notée $\dot{Q}_C$ et vérifiera donc $\frac{\partial \dot{Q}_C}{\partial \tau} = \dot{Q}_C$. En considérant que la réaction de combustion est une réaction élémentaire, la vitesse de consommation du combustible est alors gouvernée par la loi

d'Arrhenius et si a désigne l'ordre partiel de la réaction relatif au combustible et b celui relatif au comburant (dans la suite, l'oxygène), alors :

$$\dot{Q}_C = -\Delta H_C \times \left| \frac{d[\text{Comb.}]}{dt} \right| = -\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times [\text{Comb.}]^a \times [\text{O}_2]^b \quad (\text{Eq.3})$$

- $\dot{Q}_C$: Densité volumique de puissance libérée par l'oxydation ($\text{J.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
 ΔH_C : Enthalpie de la réaction d'oxydation du combustible (J.mol^{-1}) (<0)
 t : Temps (s)
 $[\text{Comb.}]$: Concentration de combustible (en mol.m^{-3})
 $[\text{O}_2]$: Concentration d'oxygène (mol.m^{-3}) qui est le comburant considéré ici
 A : Facteur préexponentiel ($(\text{mol.m}^{-3})^{1-m-n}.\text{s}^{-1}$) considéré, en première approche, comme indépendant de la température.
 E_A : Energie d'activation de la réaction d'oxydation (J.mol^{-1})
 R : Constante d'état des gaz parfait ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 T : Température (K)
 a : Ordre partiel de la réaction par rapport au combustible (sans unité)
 b : Ordre partiel de la réaction par rapport à l'oxygène (sans unité)

La puissance libérée par la réaction d'oxydation n'est donc, en suivant la loi d'Arrhénius, jamais nulle : celle-ci a toujours lieu, quelle que soit la température. Néanmoins, si la température extérieure du système réactif est trop faible, l'énergie produite est dissipée dans des pertes (échanges avec l'extérieur par convection par exemple) de chaleur et la réaction se poursuivra extrêmement lentement : on parle d'*oxydation lente*. L'inflammation ou non du système est donc le résultat d'une compétition entre d'un côté l'énergie produite et de l'autre l'énergie dissipée par les pertes thermiques.

La notion d'auto-inflammation, quant à elle, laisse entendre qu'un mélange Oxygène/Combustible, une fois porté à la bonne température, s'enflamme spontanément sans apport extérieur d'énergie. C'est-à-dire qu'une fois une certaine température atteinte, la réaction d'oxydation s'emballe et est auto-entretenu.

Semenov (1928) [6-7] et Frank-Kamenetskii (1939) [8] ont tâché de définir la température d'auto-inflammation en étudiant ce phénomène sur des volumes idéaux : mur semi-infini, cylindre semi-fini, sphère, isothermes ou parfaitement isolés. Si leurs approches sont assez

simples, elles permettent de mettre en évidence les principaux paramètres dont dépend l'auto-inflammation d'un mélange gazeux.

II.1. Approche de Semenov

Le raisonnement ci-dessous a été présenté succinctement par Babarauskas [9]. Néanmoins afin de bien comprendre quels éléments retirer de l'approche de Semenov, il est important de la décrire de la façon la plus précise et la plus critique possible (hypothèses, calculs). Soit un mélange Oxygène/Combustible dans un récipient.

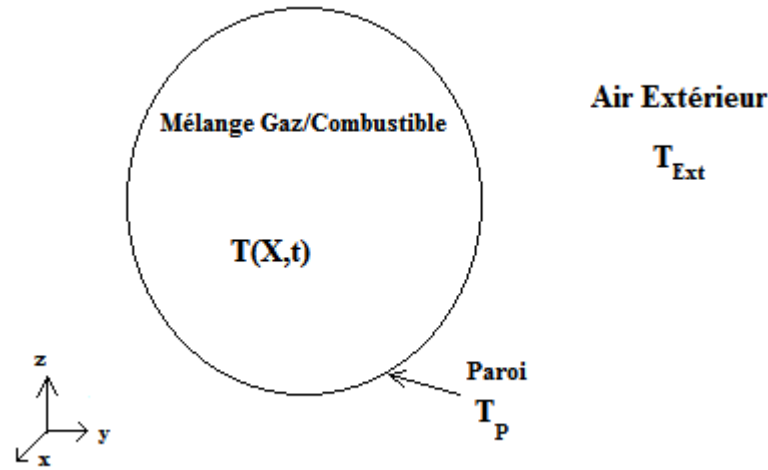


Figure 3: Représentation schématique de la configuration de Semenov

Sachant que, comme précisé précédemment, ce qui va permettre qu'une combustion se maintienne ou non réside dans ce que représentent les pertes d'énergie devant celle fournie par l'oxydation, un bilan d'énergie va être effectué. L'énergie totale du système chimique (considéré comme immobile) s'écrit :

$$\iiint_{\text{Volume}} \rho \times C_V \times T(X,t) \times d\tau \quad (\text{Eq.4})$$

ρ : Masse volumique du mélange (kg.m^{-3}) $\rightarrow$ Considérée comme indépendant du temps et de la température.

- C_V : Capacité calorifique du mélange ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) à volume constant → Considéré comme indépendant du temps et de la température
- X : Position dans le volume ; définie suivant le système de coordonnées employé.

L'évolution de l'énergie thermique du volume de gaz considéré est due à l'énergie libérée par l'oxydation dont une partie va être dissipée par conduction au sein du gaz et une partie aux parois par :

- conduction au sein de la paroi
- convection avec l'air extérieur

L'approche de Semenov repose sur deux hypothèses fondamentales. Tout d'abord, les parois sont considérées comme infiniment conductrices : la température en face interne de la paroi est égale à la température en face externe. La paroi de cette « boule » de gaz est infiniment fine et donc, en première approche, l'accumulation de chaleur au sein de la paroi est négligeable. La seule source de dissipation d'énergie devient alors la convection aux parois :

$$\dot{Q}_{Conv.} = \oint_{\text{Contact Paroi/Air}} h(T) \times (T_P - T_{Ext}) \times dS = h \times (T(t) - T_{Ext}) \times S \quad (\text{Eq.5})$$

- $\dot{Q}_{Conv.}$: Puissance fournie par la paroi au milieu extérieur par convection ($J.s^{-1}$)
- h : Coefficient d'échange d'énergie par convection ($J.s^{-1}.m^{-2}.K^{-1}$)
- dS : Surface élémentaire (m^2)
- S : Surface de la paroi (m^2)
- T_P : Température du gaz à la paroi (et donc de la face externe de la paroi)
- T_{Ext} : Température de l'air extérieur environnant la boule de gaz

En outre, la température du mélange gazeux est considérée comme uniforme dans le volume et son évolution dépend donc uniquement du temps :

$$T(X, t) = T(t) \quad (\text{Eq.6})$$

Donc l'énergie libérée par l'oxydation donnée par l'équation (Eq.4) peut s'écrire $\rho C_V T(t) \times V$. De plus, elle n'est pas consommée par la conduction au sein du gaz mais est entièrement « évacuée » par convection naturelle vers l'extérieur. Le coefficient h s'écrit :

$$h = \left(1,14 + \frac{0,17}{D}\right) \times (T_{\text{Paroi}} - T_{\text{Ext.}})^{0,25} \quad (\text{Eq.7})$$

D : Diamètre de la sphère (m)

T_{Paroi} : Température (K) à la face externe de la paroi $\rightarrow$ Température à sa face interne et donc température dans l'enceinte dans le cadre de l'hypothèse de Semenov

$T_{\text{Ext.}}$: Température (K) de l'air extérieur loin du volume de mélange considéré

Il est intéressant de vérifier si cette hypothèse de pertes par conduction négligeables devant celles par convection est fondée ou s'il s'agit d'une simplification trop forte. En considérant la variation d'énergie d'un point qui serait situé au centre de la sphère (intuitivement, ce point qui est le plus éloigné des parois en contact avec l'air extérieur froid), l'apport d'énergie proviendrait de l'oxydation tandis que la conduction au sein du fluide et les échanges par convection aux parois avec l'air extérieur sont à l'origine des pertes d'énergie. Les pertes par conductions s'écrivent, en « local » (par opposition au calcul intégral ou global, i.e. prenant en compte l'ensemble du système) : $\lambda_{\text{Mélange}} \times \Delta T \times d\tau$ (avec $\Delta T = \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(T))$) et, en global, peut être assimilé à $\lambda_{\text{Mélange}} \times (T/S) \times V$. De même, les échanges par convection s'écrivent, en local $h \times (T_{\text{Paroi}} - T_{\text{Ext.}}) \times dS$, et, en global, $h \times T \times S$.

Or, en comparant les pertes par convection naturelle et les pertes par conduction, la relation suivante est obtenue:

$$\frac{\lambda_{\text{Mélange}} \times T \times V}{h \times T \times S} \approx \frac{\lambda}{\left(1,14 + \frac{0,17}{D}\right) \times (T_{\text{Paroi}} - T_{\text{Ext.}})^{0,25} \times D} \quad (\text{Eq.8})$$

$\lambda_{\text{Mélange}}$: Conductivité thermique du mélange « Oxygène/Combustible » ($\text{J.s}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{m}^{-1}$)

En considérant que le gaz est par exemple un hydrocarbure, sa conductivité est de l'ordre de $10^{-2} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et que D est compris entre 1 m et 1mm :

$$\frac{\lambda \times T \times V}{h \times T \times S} \ll 1 \quad \forall (T_{\text{Paroi}} - T_{\text{Ext.}}) \geq 20 \text{ K} \quad (\text{Eq.9})$$

Donc à partir d'un écart de température de l'ordre de 20 K entre les parois (qui sont à la température de la sphère suivant l'approche de Semenov) et l'air extérieur « loin de la sphère », les pertes par conduction sont considérées comme négligeables devant celles par convection. En cas d'inflammation, étant donné que les températures de flamme sont de l'ordre de 1000 K, ΔT sera bien supérieur à 20 K. C'est pour cela qu'il est intéressant que l'approche de Semenov soit présentée dans le détail; considérer que la sphère gazeuse qui s'auto-enflamme est suffisamment petite pour considérer que la température y est uniforme est, en première approche, une hypothèse acceptable. Le fait d'énoncer que la température est indépendante de l'espace revient donc à définir une température moyenne du gaz $T(t) = \overline{T(X, t)}$. Et le profil de température peut donc être schématisé comme suit :

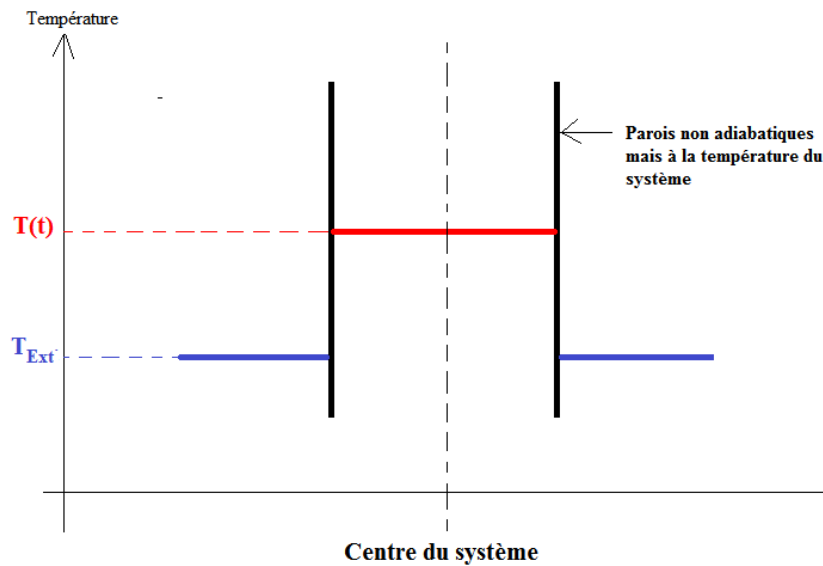


Figure 4: Répartition de la température dans la configuration de Semenov

Enfin, concernant l'énergie libérée par l'oxydation, dans tout l'ensemble du raisonnement décrit par Babrauskas [9], il est considéré que l'oxygène est présent en quantités très grandes devant celles de combustible. Par conséquent la concentration varie peu au regard de celle du combustible suite à sa consommation au cours de la combustion. La concentration d'oxygène sera considérée comme une constante dans la description du système au même titre que le facteur pré-exponentiel.

Par conséquent, la densité volumique de puissance libérée par l'oxydation s'écrira :

$$\dot{Q}_C = -\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times [\text{Comb.}]^n \quad (\text{Eq.10})$$

Et n représentera donc l'ordre global de la réaction. Cette écriture de $\dot{Q}_C$ sera conservée tout au long de ce chapitre, puisqu'elle impacte peu les données réunies concernant l'auto-inflammation. En revanche, cette expression, avec cette approximation dans le dernier chapitre, sera critiquée dans le dernier chapitre. Dans le cadre de cette hypothèse, l'énergie libérée par l'oxydation vaut :

$$\dot{Q}_C = \oint_{\text{Volume du mélange}} \dot{Q}_C \times d\tau \approx -\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times [\text{Comb.}]^n \times V \quad (\text{Eq.11})$$

Le bilan thermique entre l'énergie libérée par l'oxydation et l'énergie libérée par convection devient donc, en global :

$$\boxed{\frac{\partial[\rho C_V T(t)]}{\partial t} \times V = -\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times ([\text{Comb.}](t))^n \times V - h \times (T(t) - T_{\text{Ext}}) \times S} \quad (\text{Eq.12})$$

Cette analyse est extrêmement « simpliste », comme le montre ce profil de température (alors que, comme le montrent les ressources bibliographiques analysées dans la suite, ce profil est, pour une sphère, parabolique). Néanmoins, étant donné qu'elle repose sur un modèle physique qui, comme montré précédemment, est acceptable en première approche, elle sera présentée en détail. Ainsi, Semenov considère que l'augmentation de l'énergie du système est liée à la compétition entre l'énergie fournie par la combustion et les pertes par convection et donc à l'inflammation :

$$-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times ([\text{Comb.}](t))^n \times V > -h \times (T(t) - T_{\text{Ext}}) \times S \quad (\text{Eq.13})$$

Pour introduire comment comparer ces deux grandeurs, la figure ci-après est utilisée.

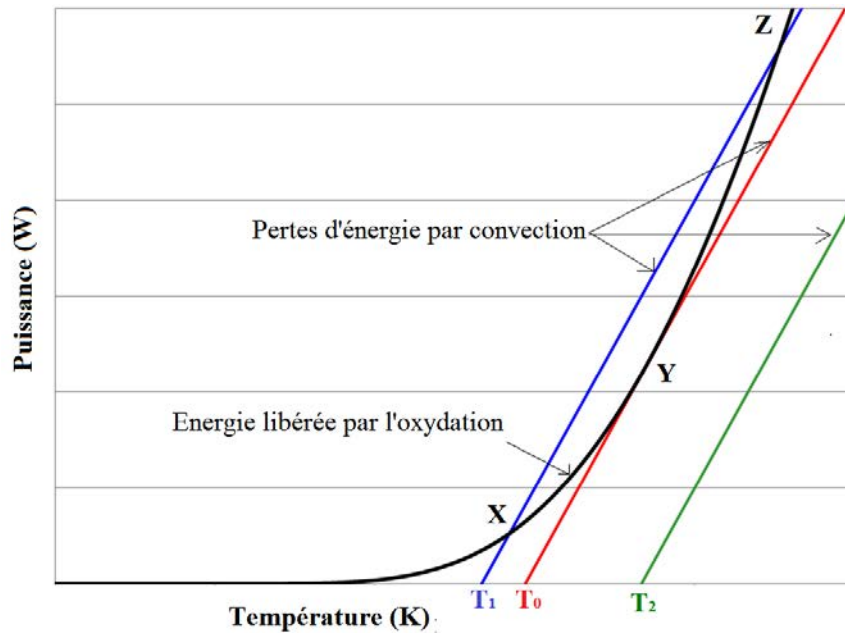


Figure 5: Bilan d'énergie « sommaire » dans le système, approche de Semenov

Trois cas peuvent se présenter suivant la température de l'environnement extérieur :

- Dans le cas de la courbe verte, le système extérieur est à une température T_2 suffisamment élevée pour que l'énergie libérée par la réaction d'oxydation excède toujours les dissipations par convection. Par conséquent, le système peut s'auto-enflammer quasiment dès que les réactifs sont mis en présence l'un de l'autre.
- Dans le cas de la courbe bleue, plusieurs cas peuvent se présenter suivant la position par rapport aux points X ou Z. Tout d'abord, lorsque l'oxydation a lieu, l'énergie libérée reste supérieure aux pertes aux parois jusqu'au point X. L'exothermicité de la réaction augmente la température du système réactif et ne sert pas uniquement à « chauffer l'extérieur ». En revanche, au point X, si la température du système augmente suite à l'oxydation, les pertes par convection deviennent supérieures à l'énergie produite. Par conséquent, la température du système décroît (au lieu de s'élever) et redevient inférieure à celle correspondant au point X. Il devient donc impossible de « dépasser » le point X qui devient un point d'équilibre stable. La réaction ne peut donc pas s'emballer et l'inflammation est non auto-entretenu. Pour que la combustion ait lieu, il faut un apport suffisant d'énergie au système pour que le point Z soit dépassé. Nous ne sommes donc pas dans le cadre d'une auto-inflammation mais d'une inflammation pilotée (i.e. provoquée par un apport extérieur d'énergie).

- Dans le cas de la courbe rouge, la température T_0 représente la température de l'environnement la plus basse à laquelle le système peut s'auto-enflammer sans l'apport d'une énergie extérieure. Lorsque le système atteint le point Y (température T_Y), une solution stable est obtenue : toute l'énergie produite est intégralement consommée par les pertes par convection. Par conséquent, le système reste à une température constante. A la moindre augmentation de température, le système va s'emballer. La température T_0 correspond à une température critique de l'environnement extérieur où une auto-inflammation est possible. A. Murty Kanury a démontré [9] que cette température était très proche de la température critique d'auto-inflammation, et que donc étudier de quels paramètres dépend T_Y revient à évaluer T_0 .

II.1.1. Détermination de la température d'auto-inflammation

Pour déterminer la température d'auto-inflammation T_Y , sachant que par lecture graphique sur la figure 5, au point Y les courbes respectivement relatives à la production d'énergie par l'oxydation et la dissipation d'énergie par convection sont tangentes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{Q} = \dot{Q}_{\text{Conv}} \\ \frac{\partial \dot{Q}}{\partial T} = \frac{\partial \dot{Q}_{\text{Conv}}}{\partial T} \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} -\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT_Y}} \times [\text{Comb.}]^n \times V = h \times (T_Y - T_0) \times S \quad (\text{Eq.14}) \\ -\frac{E_A}{RT_Y^2} \times \Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT_Y}} \times [\text{Comb.}]^n \times V = h \times S \quad (\text{Eq.15}) \end{array} \right.$$

T_Y : Température (K) du mélange gazeux au moment de l'auto-inflammation ou température d'auto-inflammation

T_0 : Température (K) de l'air extérieur en cas d'auto-inflammation

En remplaçant $-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT_Y}} \times [\text{Comb.}]^n \times V$ par $h \times S \times \frac{RT_Y^2}{E_A}$, l'équation (Eq.14) devient : $h \times S \times \frac{RT_Y^2}{E_A} = h \times S \times (T_Y - T_0)$. En simplifiant et résolvant cette équation du second degré reliant T_Y et T_0 , il est possible d'en déduire que :

$$T_Y = \frac{E_A}{2R} \times \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4R}{E_A} T_0} \right) \quad (\text{Eq.16})$$

Or l'énergie d'activation d'une réaction d'oxydation est de l'ordre de plusieurs milliers de kJ.mol^{-1} et l'auto-inflammation se produit à des températures extérieures T_0 de l'ordre de 600 K d'après Babrauskas [10] (dans la thèse de Julie Lassus [2], il a été observé que l'auto-inflammation des gaz de pyrolyse se produisait autour de 450 K). Par conséquent, un rapide raisonnement montre que, nécessairement :

$$\boxed{T_Y = \frac{E_A}{2R} \times \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4R}{E_A} T_0} \right)} \quad (\text{Eq.17})$$

Dans le cas contraire T_Y serait de l'ordre de plusieurs milliers de Kelvins (i.e la température à la surface du soleil). De plus $\frac{4R}{E_A} T_0 \ll 1$. Donc, en se rappelant que le développement limité de $\sqrt{1+x}$ à l'ordre de 2 s'écrit $\sqrt{1+x} = 1 - \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + o(x^2)$, T_Y devient :

$$T_Y = T_0 + \frac{R}{E_A} T_0^2 + o\left(\frac{2R}{E_A} T_0^2\right) \quad (\text{Eq.18})$$

Westbrook et al. [11] indiquent que l'énergie d'activation pour l'oxydation d'un hydrocarbure est de l'ordre de 10^5 J.mol^{-1} . Par conséquent, sachant que T_0 de l'ordre de 600 K, $\frac{R}{E_A} T_0^2$ est de l'ordre de 30 K, valeur négligeable devant 600 K (en prenant la valeur de Julie Lassus, $\frac{R}{E_A} T_0^2$ vaut 17 K ce qui est donc très petit devant 450 K, température régnant dans la gaine où se sont auto-enflammés les imbrûlés). La température d'auto-inflammation du système peut donc bien être assimilée à la température de l'environnement.

Remarque : Puisque $T_Y = \frac{E_A}{2R} \times \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4R}{E_A} T_0} \right)$, une condition d'existence de cette égalité et donc d'existence du système d'équations écrit au point Y, est que $\frac{4R}{E_A} T_0 < 1$. Cela revient à

dire que $4RT_0 < E_A$. Physiquement, puisque $d\left(e^{-\frac{E_A}{RT}}\right) = \frac{E_A}{RT^2} e^{-\frac{E_A}{RT}} dT$, Griffiths et al. [12] l'interprètent de la façon suivante : le système s'enflamme si et seulement si l'augmentation d'énergie libérée, $-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times ([Comb.](t))^n$ suite à la hausse de la température est suffisamment importante.

II.1.2. Calcul du délai d'inflammation

Pour définir le délai d'inflammation, Semenov admet que, lors de l'inflammation, les pertes par convection deviennent négligeables devant l'énergie libérée par l'oxydation : $h \times (T_Y - T_0) \times S \ll \Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT_Y}} \times [Comb.]^n \times V$. Ainsi, l'énergie produite par la réaction d'oxydation sert uniquement à augmenter la température du système. Repartant du bilan thermique :

$$\frac{\partial[\rho C_V T(t)]}{\partial t} \times V - \underbrace{\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT}}}_{\approx 10^7} \times ([Comb.](t))^n \times V \approx h \times \underbrace{\frac{R}{E_A} T_0^2}_{\approx 30} \times S \approx 0 \quad (\text{Eq.19})$$

$$\Leftrightarrow \int_{0s}^{t_{ig}} \frac{\partial[\rho C_V T(t)]}{\partial t} \times dt = \int_{0s}^{t_{ig}} \left[\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times ([Comb.](t))^n \right] dt \quad (\text{Eq.20})$$

$$\Leftrightarrow \rho C_V [T_Y - T_0] = \Delta H_C \times A \times \int_{0s}^{t_{ig}} e^{-\frac{E_A}{RT}} \times ([Comb.](t))^n \times dt \quad (\text{Eq.21})$$

Or de l'instant 0 à l'inflammation, la température varie entre T_0 et T_Y . Sachant que T_Y , est supérieur de 30 K à T_0 , l'écart relatif entre $e^{-\frac{E_A}{RT_Y}}$ et $e^{-\frac{E_A}{RT_0}}$ est de 4%. Donc :

$$e^{-\frac{E_A}{RT(t)}} \approx e^{-\frac{E_A}{RT_0}} \quad (\text{Eq.22})$$

Donc le système d'équations (Eq.14) et (Eq.15) devient :

$$\begin{cases} \rho C_P [T_Y - T_0] = \Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT_0}} \int_{0s}^{t_{ig}} ([Comb.](t))^n \times dt & (\text{Eq.23}) \\ \frac{\partial[Comb.](t)}{\partial t} = -A \times e^{-\frac{E_A}{RT_0}} \times ([Comb.](t))^n & (\text{Eq.24}) \end{cases}$$

Par ailleurs, Westbrook et al. [11] indiquent que, dans le cas de la combustion d'un hydrocarbure, la valeur de n est de l'ordre de 1 (cas du méthane) ou de 2 (cas des autres hydrocarbures). Par conséquent:

- Si $n=1$ (cas du méthane) :

D'après la loi d'Arrhenius :

$$\frac{\partial [\text{Comb.}](t)}{\partial t} = -A \times e^{-\frac{E_A}{RT_0}} \times [\text{Comb.}](t) \quad (\text{Eq.25})$$

$$\Leftrightarrow \ln([\text{Comb.}](t)) = -A \times e^{-\frac{E_A}{RT_0}} \times t + \ln([\text{Comb.}](0)) \quad (\text{Eq.26})$$

$$\Leftrightarrow [\text{Comb.}](t) = [\text{Comb.}](0) \times \exp(-A \times e^{-\frac{E_A}{RT_0}} \times t) \quad (\text{Eq.27})$$

A partir de l'équation (Eq.14) et l'équation (Eq.27), le temps d'inflammation (ou ignition) suivant est alors obtenu :

$$t_{ig} = -\frac{1}{A \times e^{-\frac{E_A}{RT_0}}} \ln \left(1 + \frac{\rho C_V \times \frac{R}{E_A} T_0^2}{\Delta H_C \times [\text{Comb.}](0)} \right) \quad (\text{Eq.28})$$

t_{ig} : Temps d'inflammation (s)

De rapides calculs permettent de montrer que $\left| \frac{\rho C_V \times \frac{R}{E_A} T_0^2}{\Delta H_C \times [\text{Comb.}](0)} \right| \ll 1$. Le développement limité au voisinage de 0 de la fonction logarithme vaut $\ln(1+x) = \sum_{k=1}^n \frac{(-1)^{k-1}}{k} x^k + o(x^n)$. La relation suivante est alors obtenue :

$$t_{ig} \approx -\frac{\rho C_V}{A \times \Delta H_C \times [\text{Comb.}](0)} \times \frac{R}{E_A} T_0^2 \times e^{\frac{E_A}{RT_0}} \quad (\text{Eq.29})$$

- Si $n=2$ (cas le plus fréquent) :

D'après la loi d'Arrhenius :

$$\frac{\partial [\text{Comb.}](t)}{\partial t} = -A \times e^{-\frac{E_A}{RT_0}} \times ([\text{Comb.}](t))^2 \quad (\text{Eq.30})$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{[\text{Comb.}](t)} = A \times e^{-\frac{E_A}{RT_0}} \times t + \frac{1}{[\text{Comb.}](0)} \quad (\text{Eq.31})$$

$$\Leftrightarrow [\text{Comb.}](t) = \frac{[\text{Comb.}](0)}{A \times e^{-\frac{E_A}{RT_0}} \times [\text{Comb.}](0) \times t + 1} \quad (\text{Eq.32})$$

En réinjectant ce résultat (équation (Eq.32)) dans l'équation (Eq.14), le temps d'inflammation suivant est obtenu :

$$t_{ig} = \frac{\frac{[\text{Comb.}](0)}{1 + \frac{\rho C_V}{\Delta H_C \times [\text{Comb.}](0)} \times \frac{R}{E_A} T_0^2} - 1}{A \times e^{-\frac{E_A}{RT_0}} \times [\text{Comb.}](0)} \quad (\text{Eq.33})$$

II.1.3. Géométrie, pression et température d'auto-inflammation.

Le bilan thermique précédent montre que la géométrie du système influe sur la température critique d'inflammation du système.

$$-\frac{E_A}{RT_Y^2} \times \Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT_Y}} \times [\text{Comb.}]^n \times V = h \times S \quad (\text{Eq.34})$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{S}{V} = -\frac{E_A}{RT_Y^2} \times \Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT_Y}} \times [\text{Comb.}]^n \times \frac{1}{h}} \quad (\text{Eq.35})$$

$\frac{S}{V}$ étant une fonction croissante de la température, une augmentation de ce rapport se traduit par une augmentation de la température d'auto-inflammation.

De plus, à géométrie du système fixée, ΔH_C , A , V , h et S sont constants et indépendants de la température, dans ce cas « idéal ». Donc $\frac{S}{V}$ est une constante (noté « cste » dans la suite) et

$\frac{e^{-\frac{E_A}{RT_Y}}}{RT_Y^2} \times [\text{Comb.}]^n$ également :

$$\text{cste} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT_Y}}}{RT_Y^2} \times [\text{Comb.}]^n \Leftrightarrow \text{cste} = -\frac{E_A}{RT_Y} - 2 \ln(T_Y) + n \ln([\text{Comb.}]) \quad (\text{Eq.36})$$

D'après la loi d'état des gaz parfaits, $[\text{Comb.}] = \frac{P_{\text{comb}}}{RT_Y}$ où P_{comb} est la pression partielle du combustible. Ainsi :

$$\text{cste} = -\frac{E_A}{RT_Y} - 2 \ln(T_Y) + n \ln\left(\frac{P_{\text{comb}}}{RT_Y}\right) \quad (\text{Eq.37})$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{P_{\text{comb}}^n}{T_Y^{2+n}}\right) = \text{cste} + \frac{E_A}{RT_Y} \quad (\text{Eq.38})$$

$$\Rightarrow n \frac{dP}{P} = n \frac{dP_{\text{comb}}}{P_{\text{comb}}} = \left[2 + n - \frac{E_A}{RT_Y}\right] \frac{dT_Y}{T_Y} \quad (\text{Eq.39})$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{n}{2 + n - \frac{E_A}{RT_Y}} \times \frac{dP}{P} = \frac{dT_Y}{T_Y}} \quad (\text{Eq.40})$$

Donc, sachant que n vaut 1 ou 2 dans la plupart des cas [11] $\frac{E_A}{RT_Y}$ est de l'ordre de la dizaine. Cela conduit à $2 + n - \frac{E_A}{RT_Y} < 0$ et donc une augmentation de la pression se traduit par une diminution de la température critique d'auto-inflammation. Cette équation (Eq.40) implique que :

$$\ln(P) = \frac{2 + n}{n} \times \ln(T_Y) + \frac{E_A}{nRT_Y} + \text{cste} \quad (\text{Eq.41})$$

Les essais réalisés par Demidov [13], Kucht [14-15], Fürno [16] et Gödde [17] tendent à montrer que si ce lien pression/température d'auto-inflammation existe, il dépend de la nature du combustible, du mélange, du volume considéré etc. Ainsi la figure 6 ci-dessous récapitule les mesures réalisées par les auteurs susmentionnés ; elle démontre que, comme prévu par la

théorie de Sémenov, la température d'auto-inflammation des gaz (ou vapeurs) décroît bien avec la pression. Néanmoins, la relation mathématique entre ces deux grandeurs ne peut être généralisée par une seule écriture ; cela va dépendre de la nature du gaz.

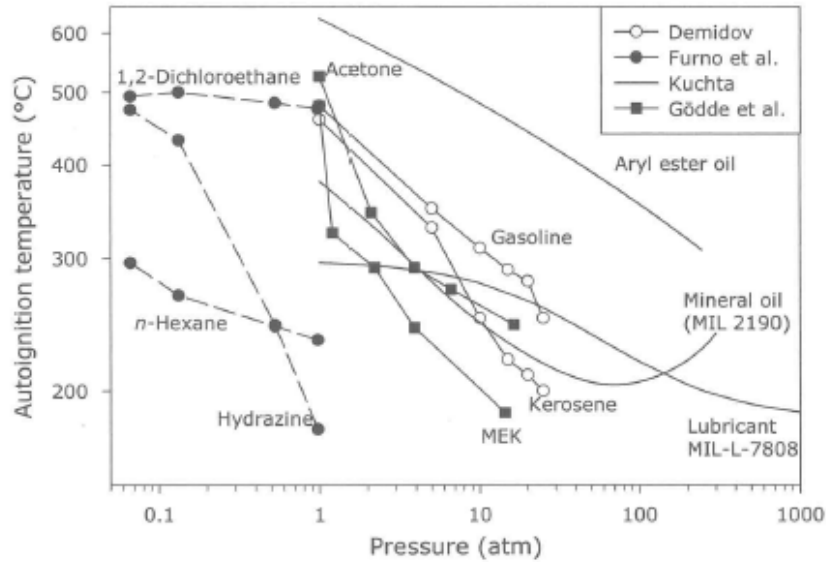


Figure 6: Effet de la pression sur la température d'auto-inflammation de plusieurs gaz, tiré de [10].

Cependant, cette étude doit être nuancée car plusieurs approximations sont effectuées. La première est de considérer la température uniforme : $T(X, t) = \overline{T(t)}$, où $\overline{T(t)}$ est une moyenne spatiale de la température sur le volume occupé par le mélange considéré. Cela correspond physiquement à un nombre de Biot très petit devant 1². Or, puisqu'il y a des pertes par convection aux frontières et qu'elles sont non négligeables avant la combustion, il y a nécessairement un gradient de température qui s'établit dans le récipient : la température est maximale en son centre et minimale aux parois. C'est la nuance principale avec l'approche de Frank-Kamenetskii. Néanmoins, certains paramètres, tels que l'évaluation du temps d'inflammation par Semenov, peuvent être conservés pour la suite de l'étude.

² Le nombre de Biot compare les transferts thermiques au sein du gaz par conduction et les transferts d'énergie par convection du gaz vers le milieu extérieur. Donc $Bi = \frac{h}{\lambda/L_c} = \frac{hL_c}{\lambda}$. Si $Bi \ll 1$, la température du corps est uniforme. Sinon, les transferts convectifs l'emportent sur la conduction et donc il y a un gradient de température dans le gaz étudié.

II.2. Approche de Frank-Kamenetskii

Frank-Kamenetskii [8] considère le problème suivant : un récipient contient un mélange oxygène/combustible et les faces interne et externe de la paroi du récipient sont à la température de l'air extérieur. Les pertes d'énergie aux parois devenant nulles, le système peut être considéré comme adiabatique (en laboratoire ceci correspondrait à un récipient contenant le gaz placé dans un four où la température est homogène et imposée). Il considère que la température est minimale contre ces parois et maximale au centre du récipient. C'est donc au centre de symétrie que se déroule l'oxydation à l'origine de l'auto-inflammation. En considérant que c'est une boule de gaz qui subit une auto-inflammation et qui déclenche un accident thermique, ce modèle devient particulièrement intéressant à étudier.

Ce modèle physique, quoiqu'idéal, est totalement complémentaire du modèle de Semenov pour décrire l'auto-inflammation d'un volume gazeux. En effet dans le cadre de l'approche de Semenov, une sphère de petite taille, immobile, à la paroi infiniment conductrice, contient un mélange gazeux dont la température est uniforme. La température est donc indépendante de l'espace.

Au contraire, dans l'hypothèse de Frank-Kamenetskii, le volume étant parfaitement isolé, les échanges par convection avec l'air extérieur sont nuls. Ceci peut correspondre au fait que la température de flamme est calculée dans le cadre d'un système adiabatique, le temps de la réaction étant supposé petit devant le temps caractéristique des échanges avec l'extérieur. En revanche, la température n'est pas uniforme dans le volume. Donc si l'énergie fournie par l'oxydation n'est pas dissipée par convection avec l'extérieur, elle l'est par conduction au sein-même du mélange. Donc, ces deux modèles permettent, en les « réunissant », de décrire complètement l'auto-inflammation d'un volume gazeux.

II.2.1. Profil de température

Dans le cadre de l'approche de Frank-Kamenetskii [8] le profil de température peut être représenté, de la manière suivante :

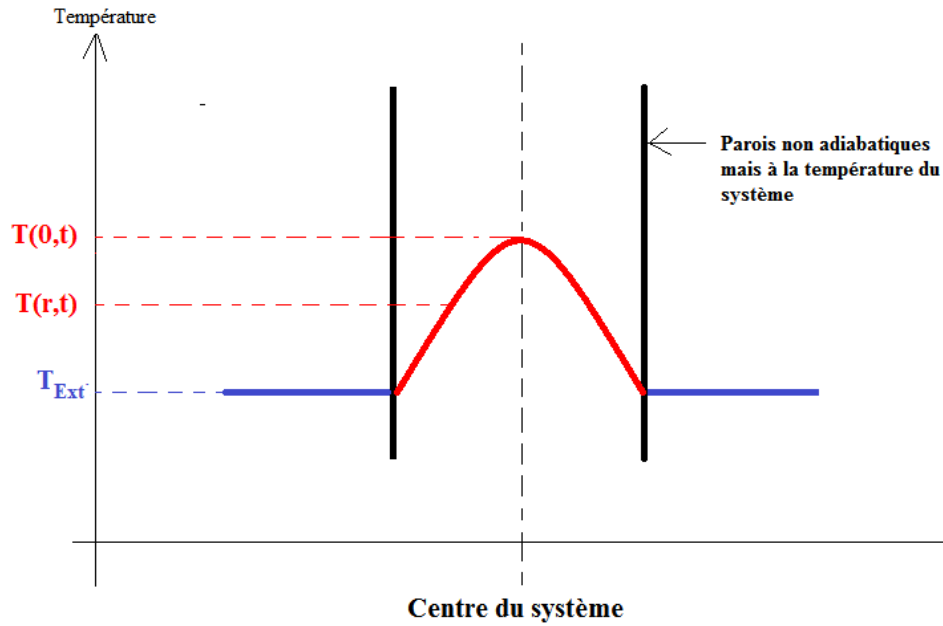


Figure 7: Répartition de la température dans la configuration de Frank-Kamenetskii.

Ce qui distingue cette approche de celle de Semenov [6-7], c'est l'existence de ce gradient de température dans l'espace. Des essais ont été réalisés par Gray et Lee [18] pour un récipient cylindrique et par Fine et al. [19] pour un récipient sphérique. Ils sont présentés dans les paragraphes suivant.

II.2.1.1. Récipient cylindrique

Dans l'étude réalisée par Gray et al. [18], un cylindre de 4,4 cm de diamètre et 24 cm de hauteur est enfermé dans un four de façon à ce que sa paroi (en face interne et en face externe) soit portée à des températures comprises entre 257°C et 308°C. Le dispositif est tel que la température est uniforme longitudinalement (à 0,75°C près). Les transferts thermiques se font donc suivant une dimension.

Les faces interne et externe des parois étant à même température, qui est également celle de l'air environnant (puisque le cylindre est dans un four), Gray et Lee se placent dans les conditions du problème de Frank-Kamenetskii.

Remarque : Une hauteur dix fois plus grande que le rayon ainsi que le gradient longitudinal de température négligeable permet de se placer dans l'hypothèse de cylindre infini.

Le combustible est de l'azoture de méthyle (CH_3N_3), un explosif stable à température ambiante. Le mélange air/combustible est réalisé dans le récipient de façon à ce que la pression de l'ensemble atteigne une valeur imposée par l'opérateur. Enfin, des mesures de température ont été effectuées le long de la section du cylindre. L'enjeu de ces essais a été de :

- Déterminer, pour une température de récipient donnée, la pression critique pour que le système subisse une explosion thermique.
- Caractériser l'évolution de la température dans le récipient (dix-neuf thermocouples répartis le long d'un diamètre) dans les éventuels cas d'auto-inflammation.

L'évolution de la température le long de l'axe du cylindre est radicalement différente suivant que l'on soit à une pression critique d'auto-inflammation ou en-deçà. Ainsi, lorsque le mélange ne s'auto-enflamme pas (courbe A sur la figure 8), l'énergie apportée par l'oxydation est consommée par les pertes d'énergie par convection et la conduction thermique dans le mélange. La température se stabilise alors (son évolution suit un régime quasi-permanent jusqu'à consommation intégrale du réactif). La température atteinte est supérieure d'une dizaine de degrés à celle des parois. En revanche, en cas d'auto-inflammation (courbe B), la température augmente bien plus rapidement, étant de 15° supérieure à celle des parois, avant que le système subisse une explosion thermique, i.e. que l'augmentation de la température soit asymptotique.

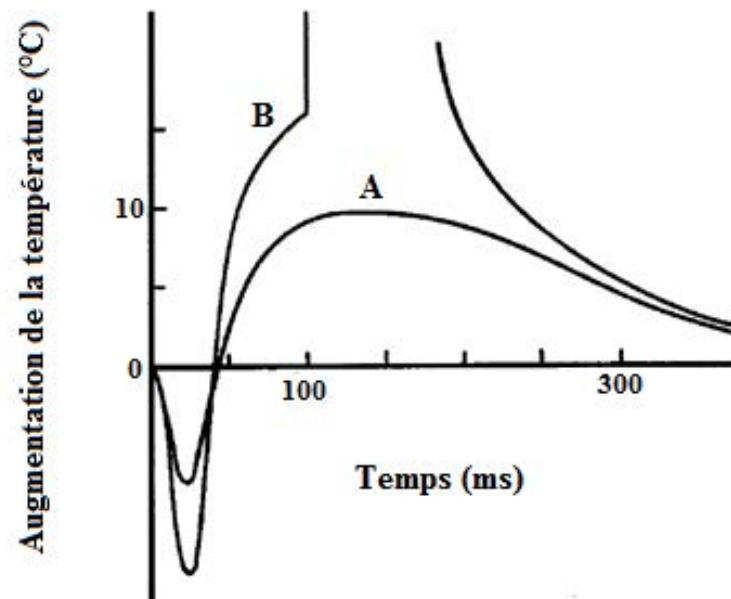


Figure 8: Evolution de la température au centre du système en absence (courbe A) ou présence (courbe B) d'auto-inflammation. Tiré de [18].

Donc l'évolution de la température dans le temps est radicalement différente selon qu'une auto-inflammation a lieu (explosion et évolution asymptotique de celle-ci) ou pas (régime quasi-permanent). Mais le gradient spatial de la température va également être modifié suivant les cas d'auto-inflammation ou non.

Ainsi, en absence d'auto-inflammation, la distribution de la température est parabolique une fois le régime permanent établi (l'écart entre la température au centre et les parois étant d'une dizaine de degrés dans ce cas de figure). Auparavant la température n'est pas maximale au centre du cylindre mais deux pics de température sont atteints et ceux-ci se rapprochent peu à peu jusqu'à ce que la température au centre de l'enceinte soit maximale (cf. figure 9 ci-après).

Remarque : La mesure de la température par Gray et al. [18] et représentée en figure 9 a été réalisée sur un rayon et non un diamètre. La partie continue correspond à la partie effectivement mesurée, celle discontinue étant extrapolée par symétrie. Les temps en ms inscrits au-dessus des courbes correspondent aux instants de la mesure. Le fait que Gray et Lee introduisent dans la sphère chauffée un mélange « frais » à plus basse température que la température des parois explique les courbes obtenues à 50 et 100 ms.

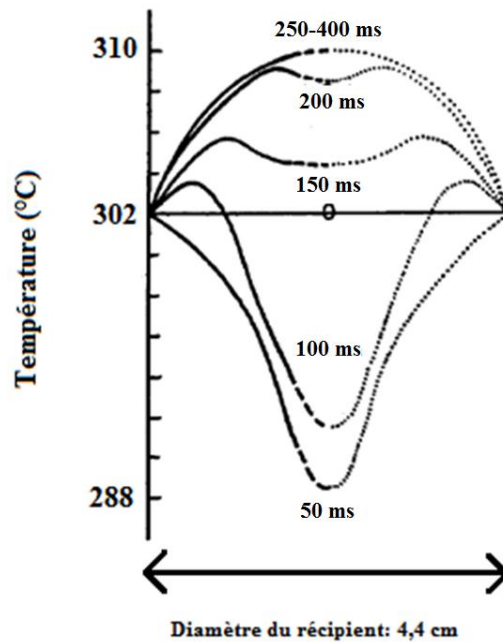


Figure 9: Distribution de la température le long d'un diamètre en absence d'auto-inflammation. Tiré de [18].

En cas d'auto-inflammation, l'évolution de la température est identique, avec deux pics d'augmentation de température qui se rapprochent peu à peu de l'axe de symétrie du volume. En revanche, l'augmentation est plus rapide et les maxima plus marqués que lorsqu'un régime permanent s'établit; la température maximale est supérieure d'une quinzaine de degrés à la température à la périphérie. En outre, l'inflammation se produit avant que les pics aient le temps de se rejoindre : ceci entraîne l'explosion thermique mentionnée ci-dessus. Par conséquent, le mélange prend « feu » à partir d'un « anneau », dont le rayon augmente avec la pression initiale. En effet, à volume fixé, une pression plus grande signifie une quantité d'énergie initiale plus importante (ceci montre bien que les paramètres Volume du système réactif / Température d'auto-inflammation / Pression sont liés). Néanmoins, cette « géométrie » de la flamme initiale s'explique par la configuration dans laquelle l'expérience a été réalisée. En effet, s'il avait été possible de préchauffer le réactif à la température du cylindre, il aurait probablement été observé que l'augmentation de la température était maximale le long de l'axe de symétrie du cylindre. En considérant cela, on comprend que ce dispositif expérimental permet de se placer dans les conditions idéales de Frank-Kamenetskii où la réaction se déroule le long de l'axe du cylindre (d'où la température maximale au centre) et les parois sont telles que la température de part et d'autre de la paroi sont égales à la température extérieure (ici elle vaut celle imposée par l'opérateur).

Remarque : Les essais ont été effectués pour des températures aux parois comprises entre 250°C et 300°C. Or les écarts de températures avec les maxima sont au plus de 15°C qu'il y ait ou non une auto-inflammation. Donc, l'écart relatif est de maximum 6%. Ceci montre que l'hypothèse de Semenov sur l'uniformité de la température dans le volume s'auto-enflammant n'est pas « absurde ».

II.2.1.2. Récipient sphérique

La valeur maximale d'augmentation de la température avant l'auto-inflammation est loin d'être la même pour tous les gaz, et la distribution de la température n'est pas indépendante de la géométrie. Ainsi, Fine et al. [19] ont étudié l'auto-inflammation du diéthyl éther peroxyde dans une sphère de Pyrex (1,2 L de volume) dont les parois ont leur température en face interne et externe imposée entre 184°C et 204°C³. L'étude a permis de déterminer pour

³ En deçà de 184°C, à la pression critique d'auto-inflammation de 7 torr, la convection naturelle au sein du volume gazeux l'emporte sur la conduction, ce qui nous place en contradiction avec l'hypothèse de Frank-

chacune de ces températures, la pression à laquelle s'auto-enflamme le mélange et d'obtenir la distribution de la température le long d'un diamètre de la sphère (dix-neuf thermocouples disposés).

Lorsque le mélange ne s'auto-enflamme pas, le profil de température est parabolique et se stabilise vite (au bout de 1,25 s) puisqu'un régime permanent est atteint. Tout comme les essais réalisés dans le cylindre, l'élévation de température est petite devant la température initiale (et donc la température des parois) puisqu'elle vaut 20°C au maximum au centre du récipient. En revanche, en cas d'auto-inflammation, le profil de température est également parabolique mais elle augmente bien plus rapidement et l'écart maximal de température entre la paroi et le centre est, juste avant l'inflammation, de 40°C. Dans cette configuration, la réaction a lieu au centre de la sphère puisque la température y est la plus élevée. Ceci est visible sur les courbes de la figure 10 (sur chaque courbe est indiqué l'instant auquel est effectuée la mesure).

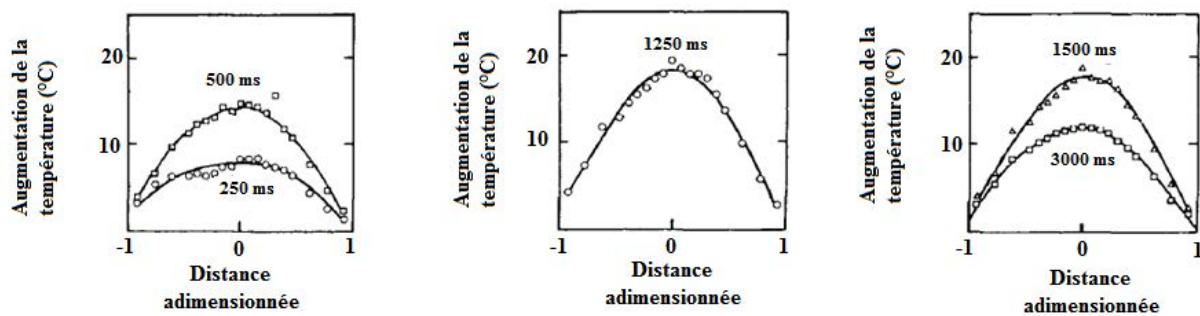


Figure 10: Distribution de la température le long d'un diamètre en absence d'auto-inflammation (récipient sphérique). Tiré de [19].

Kamenetskii, qui a supposé que seule la conduction s'exerçait au sein du fluide (et change complètement le profil de la température). Le nombre de Rayleigh critique, qui permet d'obtenir cette température de seuil, a été calculé numériquement par Ashmore et al. [20] et vaut 600 K. Au-delà de 204°C, la pression d'auto-inflammation devient inférieure à 133 Pa ce qui était impossible à mesurer.

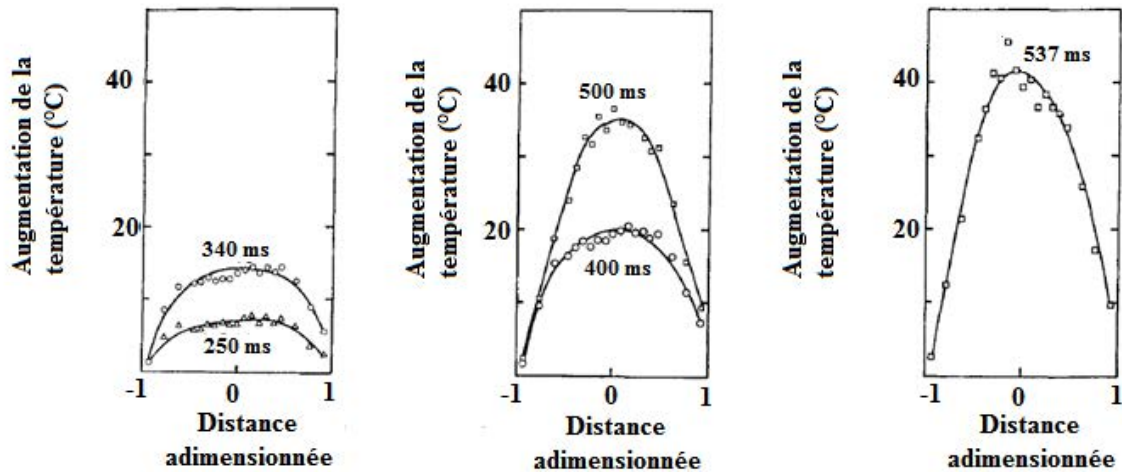


Figure 11: Distribution de la température le long d'un diamètre en cas d'auto-inflammation (récipient sphérique). Tiré de [19].

II.2.1.3. Conclusion partielle

Les essais présentés montrent l'évolution du profil de température dans le cas d'une géométrie cylindrique ou sphérique. Comme indiqué précédemment, si supposer que la température est uniforme dans tout le récipient (comme le fait Semenov) est admissible en première approche, cette hypothèse reste forte puisque sa distribution est parabolique le long d'une section.

Cependant, des points communs entre les approches de Semenov et de Frank-Kamenetskii existent. Tout d'abord, les deux méthodes se basent sur le fait (constaté expérimentalement) que tant que l'oxydation ne libère pas assez d'énergie pour compenser les autres pertes d'énergie (conduction dans le mélange dans le cadre de l'approche de Frank-Kamenetskii, convection dans le cadre de l'approche de Sémenov) et donc que le système s'auto-enflamme, la température augmente au cours du temps jusqu'à ce qu'un régime permanent soit atteint. Elle ne commence à décroître que lorsque le combustible est entièrement consommé.

De plus, la température d'auto-inflammation réelle du système est toujours supérieure à la température de l'air extérieur, mais d'au plus 10% (suivant une température en K). Donc il est possible de considérer que la température d'auto-inflammation est la température des parois en face interne ou en face externe (cette-dernière température étant la température extérieure). Or dans le cadre de la problématique de ce doctorat, l'accident thermique est considéré comme étant engendré par un volume gazeux. Assimiler la température extérieure à ce

volume à la température d'auto-inflammation revient donc à sous-estimer celle-ci d'au plus 10%. Compte-tenu de toutes les hypothèses effectuées cette erreur est acceptable. En outre, d'un point de vue de la sûreté incendie, cette hypothèse permet de prendre une marge de sécurité.

Afin d'identifier les paramètres d'auto-inflammation, il est important de comprendre comment évolue la température dans le cadre de l'approche Frank-Kamenetskii. Cela passe d'abord par l'établissement des bilans thermiques dans le cadre de trois cas idéaux : mur semi-infini, cylindre semi-infini, sphère parfaitement isolée (ces deux derniers correspondant aux essais présentés ci-dessus) et par la confrontation entre les prédictions du modèle de Frank-Kamenetskii et l'expérience. Cette étude est réalisée dans les paragraphes suivants.

II.2.2. Bilan thermique du système

La température s'écrit $T(X, t)$ dans le cadre de l'hypothèse de Frank-Kamenetskii, à savoir:

- $T(x, y, z, t)$ en coordonnées cartésiennes.
- $T(r, \theta, z, t)$ en coordonnées cylindriques.
- $T(r, \theta, \phi, t)$ en coordonnées sphériques.

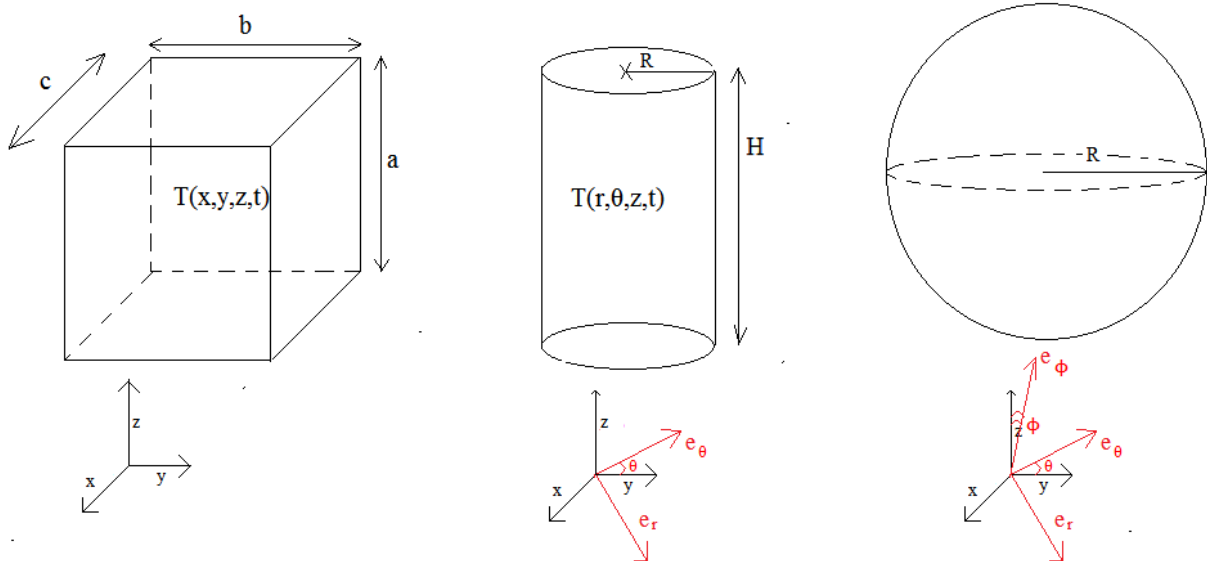


Figure 12: « Géométries-types » d'étude de l'auto-inflammation des gaz

Sachant que l'énergie produite par l'oxydation est dissipée uniquement par la conduction au sein du mélange « Air/Combustible » (conductivité $\lambda_{\text{Mélange}}$), le bilan thermique s'écrit, en global :

$$\boxed{\iiint_{\text{Volume}} \frac{\partial[\rho C_v T]}{\partial t} d\tau = \iiint_{\text{Volume}} -\Delta H_c A e^{-\frac{E_A}{RT}} ([\text{Comb.}](t))^n d\tau + \iiint_{\text{Volume}} \lambda_{\text{Mélange}} \Delta[T] \times d\tau} \quad (\text{Eq.42})$$

Pour pouvoir amener simplement les calculs à leurs termes, des configurations idéales aboutissant à un calcul monodimensionnel sont considérées. Dans la suite du texte sera présentée la transition entre ces modèles et des géométries réelles.

- Soit un parallélépipède de côtés de longueurs a , b , c , dans un repère cartésien et $d\tau = dx dy dz$. Pour considérer que les transferts thermique se font dans une direction (comme dans la configuration de cylindre infini où les transferts sont radiaux), les deux faces dans le plan (x, z) sont maintenues à une température imposée tandis que les parois dans les plans (z, y) et (x, y) sont parfaitement isolantes. Ainsi le gradient de température s'établit suivant la direction $\vec{y}$. Ceci correspond à un cube infini ($b = c$). En posant que l'origine est le centre de symétrie d'une section suivant le plan (x, y) , le bilan devient, en local, $\forall y \in \left[-\frac{b}{2}; \frac{b}{2}\right]$:

$$\rho C_p \frac{\partial[T(y, t)]}{\partial t} = -\Delta H_c A e^{-\frac{E_A}{RT}} ([\text{Comb.}](t))^n + \lambda_{\text{Mélange}} \left(\frac{\partial^2 T(y, t)}{\partial y^2} \right) \quad (\text{Eq.43})$$

- En considérant un cylindre de rayon R et hauteur H , le repère utilisé devient cylindro-polaires. Pour se placer dans les mêmes conditions que l'expérience réalisée par Gray et Lee [18], un chauffage uniforme sur la paroi et une isolation parfaite aux extrémités doivent être considérés. Par conséquent, il y a invariance de la température suivant θ et z et le cylindre peut être vu comme infini. En supposant que l'origine est le centre d'une section quelconque du cylindre et sachant que le volume élémentaire $d\tau = 2\pi r H dr$, le bilan devient, en écriture locale, $\forall r \in [-R; R]$:

$$\rho C_P \frac{\partial [T(r, t)]}{\partial t} = -\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{RT}} ([Comb.](t))^n + \lambda_{Mélange} \left(\frac{\partial^2 T(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \times \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq.44})$$

- En considérant une sphère de rayon R , le système de coordonnées est sphérique (les bombes calorimétriques peuvent être assimilées à ce dispositif). Pour se rapprocher des essais présentés ci-dessus, le chauffage est uniforme sur toute la paroi. Par conséquent, il y a invariance de la température suivant θ et ϕ . En posant que l'origine est le centre de la sphère, et sachant que le volume élémentaire est $d\tau = 4\pi r^2 dr$, le bilan devient donc, en notation locale, $\forall r \in [-R; R]$:

$$\rho C_P \frac{\partial [T(r, t)]}{\partial t} = -\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{RT}} ([Comb.](t))^n + \lambda_{Mélange} \left(\frac{\partial^2 T(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \times \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq.45})$$

La démarche de calcul à partir de ces équations va être la suivante. Lorsqu'il n'y pas d'auto-inflammation, le régime permanent est atteint. Le premier membre des équations (Eq.43), (Eq.45), (Eq.46) devient alors nul. En outre, les essais présentés précédemment ont montré que, lorsque la température était imposée aux parois, le profil de température devenait parabolique avec une température maximale à l'origine. Par conséquent, la dérivée de la température en ce point est nulle (première condition aux limites). En outre les températures en faces interne et externe de la paroi sont égales et valent donc la température de l'air ambiant, T_{Ext} . Donc, en cas de non auto-inflammation, l'évolution de la distribution de la température est régie par les équations suivantes :

- En coordonnées cartésiennes, $\forall y \in \left[-\frac{b}{2}; \frac{b}{2}\right]$:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = -\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{RT}} ([Comb.](t))^n + \lambda_{Mélange} \left(\frac{d^2 T(y)}{dy^2} \right) \end{array} \right. \quad (\text{Eq.46})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT}{dy} \Big|_{y=0} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{Eq.47})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T\left(\frac{b}{2}\right) = T\left(-\frac{b}{2}\right) = T_{Ext} \end{array} \right. \quad (\text{Eq.48})$$

- En coordonnées cylindriques, $\forall r \in [-R; R]$:

$$\begin{cases} 0 = -\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{RT}} ([Comb.](t))^n + \lambda_{Mélange} \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \times \frac{dT(r)}{dr} \right) \end{cases} \quad (\text{Eq.49})$$

$$\begin{cases} \frac{dT}{dr} \Big|_{r=0} = 0 \end{cases} \quad (\text{Eq.50})$$

$$\begin{cases} T(-R) = T(R) = T_{Ext} \end{cases} \quad (\text{Eq.51})$$

- En coordonnées sphériques, $\forall r \in [-R; R]$:

$$\begin{cases} 0 = -\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{RT}} ([Comb.](t))^n + \lambda_{Mélange} \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \times \frac{dT(r)}{dr} \right) \end{cases} \quad (\text{Eq.52})$$

$$\begin{cases} \frac{dT}{dr} \Big|_{r=0} = 0 \end{cases} \quad (\text{Eq.53})$$

$$\begin{cases} T(-R) = T(R) = T_{Ext} \end{cases} \quad (\text{Eq.54})$$

L'enjeu de tout le raisonnement mené par Frank-Kamenetskii [8] et Chambré [21] pour déterminer le critère d'auto-inflammation va être de déterminer les conditions physiques pour lesquelles les équations ci-dessus sont « mathématiquement absurdes ». Ces conditions correspondent à celles critiques d'auto-inflammation. Afin de bien comprendre comment se retrouve ce critère d'auto-inflammation et évaluer sa validité, une présentation de ce raisonnement est réalisée dans les paragraphes suivants.

Le terme en $e^{-\frac{E_A}{RT}}$ introduit une non-linéarité quasiment impossible à résoudre mathématiquement. Il est nécessaire, pour aller plus loin, de s'en affranchir. Or, les essais présentés ci-dessus ont montré qu'en régime permanent, la hausse de température au centre de la géométrie était de 40°C au maximum (en supposant qu'au départ le système est à la température extérieure), et ce jusqu'à ce que les conditions physiques permettent d'atteindre le régime d'auto-inflammation. Cette augmentation est négligeable devant la température extérieure (près de 300°C soit 600 K environ).

Donc, $\frac{T - T_{Ext}}{T_{Ext}} \ll 1$. Or $\frac{E_A}{RT}$ peut s'écrire de la façon suivante:

$$\frac{E_A}{RT} = \frac{E_A}{R \times T_{Ext}} \times \frac{1}{\left(\frac{T - T_{Ext}}{T_{Ext}} + 1 \right)} \quad (\text{Eq.55})$$

Donc, sachant que le développement limité de $\frac{1}{1+x}$ au voisinage de 0 est $1 - x + o(x)$, $\frac{E_A}{RT}$ devient :

$$\frac{E_A}{RT} = \frac{E_A}{R \times T_{\text{Ext}}} \times \frac{1}{\left(\frac{T - T_{\text{Ext}}}{T_{\text{Ext}}} + 1\right)} = \frac{E_A}{R \times T_{\text{Ext}}} \times \left(1 - \left(\frac{T - T_{\text{Ext}}}{T_{\text{Ext}}}\right) + o\left(\frac{T - T_{\text{Ext}}}{T_{\text{Ext}}}\right)\right) \quad (\text{Eq.56})$$

Ainsi :

$$e^{-\frac{E_A}{RT}} \approx \exp\left(-\frac{E_A}{R \times T_{\text{Ext}}} \times \left[1 - \frac{T - T_{\text{Ext}}}{T_{\text{Ext}}}\right]\right) \quad (\text{Eq.57})$$

En effectuant les changements de variables suivants :

- $B = \frac{b}{2}$, la longueur caractéristique du cube et l'origine est le centre de symétrie d'une section. Donc $y \in \left[-\frac{b}{2}; \frac{b}{2}\right]$ et est adimensionnée en posant $x = \frac{2y}{b} = \frac{y}{B}$ avec $x \in [-1; 1]$. Par conséquent, $dy = Bdx$, pour la géométrie cartésienne.
- $\mathcal{R}_0$ le rayon du cylindre ou de la sphère, et le rayon est adimensionné en posant $x = \frac{r}{\mathcal{R}_0}$ avec $x \in [-1; 1]$. Par conséquent, $dr = \mathcal{R}_0 dx$.
- $\theta = \frac{E_A}{R \times T_{\text{Ext}}^2} (T - T_{\text{Ext}})$. Ce terme compare la hausse relative de température du système $\left(\frac{T - T_{\text{Ext}}}{T_{\text{Ext}}}\right)$ au rapport entre l'énergie disponible ($R \times T_{\text{Ext}}$) et l'énergie d'activation de la réaction de combustion (E_A). Par définition, puisque $T \in [T_{\text{Ext}}; +\infty[$, $\theta \in [0; +\infty[$. De plus, par ce changement de variable, la relation $T \in [T_{\text{Ext}}; +\infty[\rightarrow e^{-\frac{E_A}{RT}}$ devient $\theta \in [0; +\infty[\rightarrow e^{-\frac{E_A}{R \times T_{\text{Ext}}}} \times e^{\theta}$. Et $d\theta = \frac{E_A}{R \times T_{\text{Ext}}^2} dT$

Remarque : Le profil de température étant le même quand $x \in [-1; 0]$ que pour $x \in [0; 1]$, dans la suite de ce chapitre seul le domaine compris entre 0 (le centre) et 1 (la paroi) sera traité.

En régime permanent, B , θ , $\mathcal{R}_0$, et x vérifient alors le système d'équations suivant :

- En coordonnées cartésiennes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\theta = \left(\frac{d^2\theta}{dx^2} \right) = \frac{\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} ([Comb.])^n}{\lambda_{Mélange}} \times B^2 \times \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} \times e^\theta \end{array} \right. \quad (Eq.58)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\theta}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \\ \theta(1) = 0 \end{array} \right. \quad (Eq.59)$$

$$\theta(1) = 0 \quad (Eq.60)$$

- En coordonnées cylindriques :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\theta = \left(\frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\theta}{dx} \right) = \frac{\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} ([Comb.])^n}{\lambda_{Mélange}} \times \mathcal{R}_0^2 \times \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} \times e^\theta \end{array} \right. \quad (Eq.61)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\theta}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \\ \theta(1) = 0 \end{array} \right. \quad (Eq.62)$$

$$\theta(1) = 0 \quad (Eq.63)$$

- En coordonnées sphériques :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\theta = \left(\frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\theta}{dx} \right) = \frac{\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} ([Comb.])^n}{\lambda_{Mélange}} \times \mathcal{R}_0^2 \times \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} \times e^\theta \end{array} \right. \quad (Eq.64)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\theta}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \\ \theta(1) = 0 \end{array} \right. \quad (Eq.65)$$

$$\theta(1) = 0 \quad (Eq.66)$$

Ainsi, le régime est permanent et le système est thermiquement stable si et seulement si la distribution de la température vérifie cette équation. Chercher les critères d'auto-inflammation, revient à chercher les critères tels que le terme :

$$\delta = \frac{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times ([Comb.])^n}{\lambda_{Mélange}} \times \mathcal{R}_0^2 \times \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} \quad (Eq.67)$$

implique que le système d'équations ci-après n'ait pas de solution :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\theta = \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{1}{x} \times \frac{d\theta}{dx} = -\delta \times e^\theta \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} l = 0 \text{ et } B = \mathcal{R}_0 \rightarrow \text{en Cartésiennes} \\ l = 1 \rightarrow \text{en Cylindriques.} \\ l = 2 \rightarrow \text{en Sphériques.} \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (Eq.68)$$

(Eq.69)

(Eq.70)

Cette équation est un cas particulier de l'équation de Poisson-Boltzmann⁴. A noter que δ et $\Delta\theta$ sont deux grandeurs sans dimension.

En raison de l'exothermicité de la réaction d'oxydation, $-\Delta H_C > 0$ et donc $\delta > 0$. Avant d'aller plus loin, une première analyse du paramètre δ va être présentée. Tout d'abord :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d \left(-\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} ([Comb.])^n \mathcal{R}_0^3 \right)}{dT_{Ext}} = -\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} ([Comb.])^n \mathcal{R}_0^3 \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} > 0 \\ \frac{d(\lambda_{Mélange} \mathcal{R}_0 T_{Ext})}{dT_{Ext}} = \lambda_{Mélange} \mathcal{R}_0 > 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(Eq.71)} \\ \text{(Eq.72)} \end{array}$$

Donc :

$$\delta = \frac{-\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} ([Comb.])^n \mathcal{R}_0^2 E_A}{\lambda_{Mélange} R T_{Ext}^2} = \frac{\frac{d \left(-\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} ([Comb.])^n \mathcal{R}_0^3 \right)}{dT_{Ext}}}{\frac{d(\lambda_{Mélange} \mathcal{R}_0 T_{Ext})}{dT_{Ext}}} \quad \text{(Eq.73)}$$

$-\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} ([Comb.])^n \mathcal{R}_0^3$ est l'énergie libérée par la réaction et $\lambda_{Mélange} \mathcal{R}_0 T_{Ext}$ l'énergie dissipée par conduction. Par ailleurs, $\frac{T - T_{Ext}}{T_{Ext}} \ll 1$. Donc il peut être admis, pour la compréhension de δ de l'écrire comme :

$$\delta \approx \frac{\frac{d(\text{Energie libérée par l'oxydation})}{dT}}{\frac{d(\text{Energie dissipée par conduction})}{dT}} \quad \text{(Eq.74)}$$

⁴ Cette équation intervient dans la théorie de Debye-Huckel ; celle-ci suppose que dans une solution ionique, chaque ion est entouré d'un nuage d'ions de signes opposés tel que l'ensemble soit électriquement neutre. Cette équation relie l'énergie électrostatique d'une charge électrique à l'agitation thermique des ions, aux forces électrostatiques s'exerçant entre cette charge et les autres ions en solution et à l'agitation thermique des ions. Son écriture complète $\Delta \mathbf{V}(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^n \frac{q_i c_i^0}{\epsilon_D} \times \left[\exp \left(-\frac{q_i \mathbf{V}(\mathbf{r})}{k_B T} \right) \right] = 0$ où V est le potentiel, c_i^0 la concentration de l'ion i de charge q_i , ϵ_D la permittivité de la solution, k_B la constante de Boltzmann et T la température de la solution.

Donc, δ compare l'effet d'une élévation de la température du système sur l'énergie libérée par l'oxydation à l'impact de cette même augmentation de température sur la dissipation d'énergie dans le système par conduction. Si $\delta \rightarrow 0$ le système est stable, le régime est permanent : la moindre croissance de la température du système (sous l'effet des réactions d'oxydation par exemple) va entraîner des pertes énergétiques bien plus importantes par rapport à l'énergie libérée par la réaction d'oxydation. Un raisonnement similaire implique que si $\delta \rightarrow \infty$ le système est explosif : si la température du système croît l'augmentation de l'énergie libérée par l'oxydation va être très grande devant l'augmentation des pertes.

De plus, $-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{\text{Ext}}}} \times ([\text{Comb.}])^n \times \mathcal{R}_0^3$ correspond à la puissance libérée par l'oxydation, $\lambda_{\text{Mélange}} \times \mathcal{R}_0 \times T_{\text{Ext}}$ à la puissance dissipée par conduction dans le mélange, et $R \times T_{\text{Ext}}$ à l'énergie du système, donc disponible. Donc δ peut être écrit ainsi :

$$\delta \approx \frac{\text{Energie libérée par l'oxydation}}{\text{Energie dissipée par conduction}} \times \frac{\text{Energie d'activation de la réaction d'oxydation}}{\text{Energie disponible dans le système}} \quad (\text{Eq.75})$$

Donc, lorsque $\delta \rightarrow 0$, cela signifie que la part d'énergie dissipée dans le système par conduction est très grande devant l'énergie produite (ce qui correspond à un milieu infiniment conducteur), ce qui rend l'inflammation impossible. Il semblerait également possible que cela signifie que l'énergie disponible est très grande devant l'énergie d'activation et dans ce cas l'inflammation est favorisée. Etant donné que pour la plupart des hydrocarbures les énergies d'activations sont de l'ordre de 10^5 J.mol^{-1} [11], pour que $E_A \ll RT_{\text{Ext}}$ il faut que la température des gaz soit de l'ordre de 10^5 K . Ce qui est supérieur à la température du soleil et donc ce cas de figure est « absurde ».

De même, si $\delta \rightarrow \infty$, cela est équivalent à dire que l'énergie produite est très grande devant l'énergie dissipée par conduction. Donc l'inflammation devient possible en un point du mélange. Il paraîtrait plausible de penser qu'une énergie d'activation très grande devant l'énergie du système implique $\delta \rightarrow \infty$, ce qui signifie que le système est en équilibre stable puisque l'oxydation ne peut avoir lieu. Néanmoins, $\frac{E_A}{R \times T_{\text{Ext}}} \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{e^{-E_A/RT_{\text{Ext}}}}{T_{\text{Ext}}} \times \frac{E_A}{R \times T_{\text{Ext}}} \rightarrow 0$ puisque $\lim_{x \rightarrow \infty} x^n e^{-x} = 0$. Donc cette-dernière hypothèse est également fausse.

Enfin, en reprenant l'équation $\Delta\theta = -\delta \times e^\theta$, $\delta = 0$ signifie que le laplacien de la température est nul. Ceci signifie que soit la distribution de température s'effectue suivant un polynôme de degré 1, ce qui est contraire aux observations expérimentales, soit la température est uniforme. Ceci signifie que plus δ est important, et plus le gradient de température est grand, et ce jusqu'à ce que ce gradient soit considéré comme caractéristique d'un système qui explose thermiquement (ce qui correspond à une auto-inflammation) avec une distribution non plus parabolique continue mais asymptotique et discontinue. Ce qui rend l'équation $\Delta\theta = -\delta \times e^\theta$ absurde. Chercher la valeur critique de δ revient alors à chercher la plus grande valeur de δ telle que le système ci-dessus ait un sens mathématique.

C'est ainsi que pour le cube semi-infini, la valeur critique de δ est estimée à 0,878. Pour un cylindre infini, elle est de 2 et pour une sphère adiabatique, elle est de 3,32 [10] [21].

Devant la difficulté pour trouver dans la bibliographie une « justification » mathématique à ces valeurs (notamment en raison du fait que ces équations ont été écrites dans les années 1940-1950), sont présentés en Annexe n°1 les raisonnements détaillés permettant de les obtenir. Pour la géométrie cartésienne, les travaux de Gray et al. [22] ont été utilisés. Pour la géométrie cylindrique, le raisonnement de Chambré [21] a été consulté. Et pour la géométrie sphérique, les grandes lignes du raisonnement complexe de Chandrasekhar [23] auquel Chambré fait référence (mais sans le détailler) sont expliquées. Concernant cette-dernière configuration, le raisonnement est complexe : l'annexe n°1 en présente un résumé, l'annexe n°2 une version bien plus détaillée.

Une fois la valeur critique de δ , il importe de déterminer le temps d'inflammation. Or, dans le cadre de l'approximation de Semenov, à l'inflammation :

$$1 = - \frac{\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT_Y}} \times [\text{Comb.}]^n \times V}{h \times T_Y \times S} \times \frac{E_A}{RT_Y} \quad (\text{Eq.76})$$

Cette expression est très proche de la relation mathématique donnant la valeur de δ , la seule différence résidant dans le mode de dissipation d'énergie. hST_Y est assimilable à l'énergie dissipée par convection (T_Y est la température moyenne du système à l'auto-inflammation, soit la « température extérieure critique » augmentée de 30 K). Dans l'approche

de Frank-Kamenetskii, l'énergie est dissipée par la conduction : le terme correspondant est $\lambda_{\text{Mélange}} \mathcal{R}_0 T_{\text{Ext}}$.

Donc les deux approches de Semenov et de Frank-Kamenetskii sont deux cas fortement simplifiés mais qui, comme écrit précédemment, décrivent à eux deux « complètement » l'auto-inflammation. La seule différence réside donc dans le mode de dissipation d'énergie. Semenov considère lui un système non adiabatique où l'énergie est dissipée par convection et la température uniforme (absence de conduction, température remplacée par une température moyenne spatiale $\overline{T(t)}$). A contrario, Frank-Kamenetskii considère un système adiabatique où la température $T(X,t)$ a une distribution parabolique puisque la conduction au sein du mélange dissipe l'énergie libérée par l'oxydation (pas de convection en revanche).

Or le temps d'inflammation calculé par Semenov ne dépend pas de la façon dont est consommée l'énergie. Donc, il est possible de considérer que le temps d'inflammation calculé dans le cadre du calcul de l'approche de Semenov est valable aussi pour Frank-Kamenetskii.

Remarque : Dans la suite, la valeur critique de δ est notée δ_{Cr} .

II.2.3. Cas d'une géométrie quelconque.

Le problème des approches utilisées précédemment est qu'elles correspondent à des géométries « idéales » : cylindres ou murs semi-infinis (ce qui peut correspondre à des cylindres ou blocs parfaitement isolés), sphères. Seulement cela correspond uniquement à des cas idéaux, de laboratoire. Or l'auto-inflammation est engendrée par des gaz qui sont produits dans un incendie réel et qui vont se mélanger avec de l'air entrant dans une enceinte, de l'air présent dans des conduites d'aération etc. Donc, le volume occupé par le mélange gazeux ainsi constitué, va dépendre de la géométrie, des températures des gaz, des enceintes, des vitesses d'écoulement, etc. Donc, même si intuitivement il paraît logique que le volume occupé par le mélange « gaz/air » soit une sphère, rien n'implique que cela soit vérifié dans tous les cas réels. En outre, le comportement adiabatique est un cas parfait difficile à retrouver hors conditions de laboratoires, sauf en considérant que le temps caractéristique de l'oxydation et de la montée en température est très rapide devant celui des échanges thermiques entre le système chimique et l'extérieur, hypothèse mise en œuvre dans le calcul de température de flamme. Donc, pour toutes ces autres configurations, les équations définies ne paraissent pas utilisables en l'état. Une première approche, présentée par Gray et al. [18]

peut être de définir des sphères équivalentes aux volumes considérés. Il s'agit pour un corps donné de dimension caractéristique r , de définir une sphère de rayon $\mathcal{R}$ et un nombre N , de l'ordre de l'unité, tel que: $\mathcal{R} = Nr$. Or le paramètre δ pour un corps de dimension caractéristique r est donné par la formule suivante:

$$\delta = \frac{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times ([Comb.])^n}{\lambda_{Mélange}} \times \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} \times r^2 \quad (Eq.77)$$

Donc δ s'écrit aussi :

$$\delta = \frac{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times ([Comb.])^n}{\lambda_{Mélange}} \times \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} \times \frac{\mathcal{R}^2}{N^2} \quad (Eq.78)$$

Cette grandeur est le rapport entre le δ relatif à la sphère équivalente de rayon $\mathcal{R}$ et N^2 . Et donc le δ critique du corps, noté δ_{Cr} , vérifie :

$$\delta_{Cr}(\text{corps de dimension caractéristique } r) = \frac{\delta_{Cr}(\text{sphère équivalente de rayon } \mathcal{R})}{N^2} \quad (Eq.79)$$

Or, $\delta_{Cr}(\text{sphère}) = 3,32$. Donc, le δ critique du corps de dimension caractéristique r , vérifie:

$$\boxed{\delta_{Cr}(\text{corps}) = \frac{\delta_{Cr}(\text{sphère})}{N^2} = \frac{3,32}{N^2}} \quad (Eq.80)$$

Il existe plusieurs manières de définir cette sphère équivalente. Une, relativement intuitive peut être la géométrie. Dans le cas d'un cube, par exemple, la longueur caractéristique vaut $2r$. Pour définir la sphère équivalente, il faut combiner considérations géométriques et physiques :

- La sphère inscrite dans le cube et donc de rayon r . Par conséquent $\mathcal{R} = r$ et $N = 1$. Cette sphère est de volume $\frac{4}{3}\pi r^3 \approx 4,2r^3$, inférieur au volume du cube, $8r^3$. Or, à composition et à température fixée, δ_{Cr} est une fonction croissante du volume

$$(([\text{Comb.}])^n \mathcal{R}^2 = \left(\frac{n(\text{Comb.})}{\frac{4}{3}\pi \mathcal{R}^3} \right)^n \left(\frac{\frac{4}{3}\pi \mathcal{R}^3}{\frac{4}{3}\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{(n(\text{Comb.}))^n}{\left(\frac{4}{3}\pi \right)^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{4}{3}\pi \mathcal{R}^3 \right)^{\frac{2}{3}-n}), \text{ ce qui signifie que}$$

plus le volume est grand, plus la valeur critique de δ va être basse. Par conséquent, en considérant que la sphère de rayon r est équivalente au cube de côté $2r$, alors, la valeur de 3,32, critique pour la sphère correspond à un cas subcritique pour le cube. Donc, la borne inférieure de N est 1.

- La sphère circonscrite au cube et donc de rayon $r\sqrt{3}$. Donc $N = \sqrt{3}$. Cette sphère étant circonscrite au cube et ainsi de volume plus grand, alors le δ critique, $\delta_{\text{Cr}}(\text{cube}) = \frac{3,32}{3} = 1,1$ correspond à un cas supercritique. Ainsi, la borne supérieure de $N \leq \sqrt{3} \approx 1,732$.

Par conséquent, N est compris entre 1 et $\sqrt{3}$. Afin d'être plus précis, il est également possible de définir la sphère équivalente comme étant :

- La sphère qui occupe le même volume que le cube. Ceci implique que r et N vérifient : $\frac{4}{3}\pi(Nr)^3 = 8r^3 \Leftrightarrow N = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} = 1,24$. Or, l'aire pariétale de la sphère est alors de $4\pi(Nr)^2 = 19r^2$, tandis que l'aire du cube est de $24r^2$. L'aire du cube est plus grande que l'aire de la sphère équivalente, ce qui implique que les échanges de chaleur avec l'extérieur sont plus importants dans le cas du cube que de la sphère. Par conséquent, le cube sera « mieux refroidi » que la sphère et lorsque $\delta(\text{cube}) = \delta_{\text{Cr}}(\text{sphère équivalente})$, le cube ne s'auto-enflamme pas. Donc, $N \leq 1,24$.
- La sphère dont la surface pariétale est de même aire que celle du cube. Donc r et N vérifient : $4\pi(Nr)^2 = 24r^2 \Leftrightarrow N = \sqrt{\frac{6}{\pi}} = 1,38$, ce qui est compatible avec le fait que $N \leq 1,732$.

Donc, dans le cas du cube de longueur caractéristique $2r$, il est possible d'en déduire que N est compris entre 1 et 1,24. Gray et al. [18] considèrent comme légitime d'admettre que N égale la moyenne de 1 et 1,24 (l'erreur commise sur δ_{Cr} étant d'au plus 20%) et donc $\delta_{\text{Cr}}(\text{cube})$ vaut $\frac{3,32}{1,12} = 2,6$. Une résolution de ce type est envisageable sur d'autres géométries telles que le cylindre de longueur caractéristique r (à distinguer du cylindre infini cas

équivalent cylindre à la base et au sommet parfaitement isolants détaillés ci-dessus). Dans ce cas $\delta_{Cr}(\text{cylindre}) = 2,78$.

D'autres approches sont également possibles, plus physiques, pour évaluer les dimensions de la sphère équivalente et donc la valeur de N . Gray et al. [18] proposent ainsi de considérer que la sphère équivalente au corps considéré est une sphère inerte chimiquement, dont la température au centre, T_m , vérifie les conditions suivantes :

- En régime permanent, l'augmentation de température est la même pour le corps et pour la sphère équivalente : $[T_m - T_0](\text{Corps}) = [T_m - T_0](\text{Sphère})$
- En régime instationnaire, au temps t , l'augmentation de la température et la vitesse d'augmentation de la température sont les mêmes. Donc, au temps t :

$$\rightarrow [T_m - T_0](\text{Corps}) = [T_m - T_0](\text{Sphère})$$

$$\rightarrow \frac{dT_m(\text{Corps})}{dt} = \frac{dT_m(\text{Sphère})}{dt}$$

Cette approche a été initiée et développée par Frank-Kamenetskii [7] en résolvant les équations vérifiées par la température dans le cas de la sphère et du cylindre de longueur caractéristique $2r$ (en considérant un état quasi-stationnaire), établissant ainsi un lien entre $\mathcal{R}_0$ et r ($\mathcal{R}_0 = 1,095r$). Elle a été développée ensuite par Wake et al. [24] pour redéfinir plus précisément les bornes supérieures et inférieures de N de divers solides, dans des approches stationnaires ou quasi-stationnaires (variation très lente de la température avec le temps).

D'autres méthodes, plus numériques sont aussi possibles. Les résultats sont réunis dans les tableaux 1 et 3 suivants :

- Obtention de la sphère équivalente de rayon $\mathcal{R} = Nr$: calcul de N .

	Valeurs de N tel que $\mathcal{R} = Nr$			
	Etat stationnaire		Etat quasi-stationnaire	
	Géométrie	Wake [24]	Frank-Kamenetskii [7]	Wake [24]
Cube	1,12	1,16	1,16	1,16
Prisme octogonal	1,09	1,11		
Cylindre	1,07	1,096	1,095	1,095

Tableau 1: Exemples de calculs de rayons de sphères équivalentes. Tiré de [18].

Le fait de choisir un état stationnaire ou un quasi-stationnaire a un impact extrêmement faible (moins de 0,1%) sur le calcul de N . Celles-ci ne seront pas distinguées dans la suite pour le calcul de δ_{Cr} . Les différences entre les résultats d'une méthode calculatoire et d'une méthode géométrique plus intuitive sont de l'ordre de 2%.

- Obtention de la sphère équivalente de rayon $\mathcal{R} = Nr$. Calcul de N .

	Valeurs de δ_{Cr}		
	Géométrie	Wake [24]	Frank-Kamenetskii [7]
Cube	2,64	2,47	2,47
Prisme octogonal	2,79	2,70	
Cylindre	2,90	2,76	2,83

Tableau 2: Exemples de calculs de δ_{Cr} à partir des rayons de sphères équivalentes du tableau

1. Tiré de [18].

Donc, quelle que soit la méthode employée, les valeurs critiques de δ sont relativement proches (10% d'écart maximum entre les résultats des méthodes géométriques et des méthodes numériques). Néanmoins, suivant le gaz considéré, et les données physiques du cas considéré, ces différences peuvent avoir un impact sur la recherche de paramètres d'auto-inflammation, à l'exception de la température. Concernant celle-ci, Boddington et al. [25], Gray et Harvey ont montré que pour différentes géométries, pour une énergie d'activation de 10^5 J, l'incertitude résultant de la méthode de calcul employée sur la valeur critique de δ implique une variation de la température d'auto-inflammation de 5 K, ce qui est négligeable.

Remarque : Il semble discutable d'utiliser jusqu'à quatre chiffres significatifs dans le calcul de δ_{Cr} comme cela est présenté [18], alors que certaines approximations sont assez fortes. Parmi celles-ci, par exemple, le choix d'utiliser un développement limité au premier ordre par exemple pour $e^{-\frac{E_A}{RT}}$ au lieu d'un développement quadratique comme le fait Thomas [26].

Enfin, une autre approche, plus facile à généraliser et qui ne s'embarrasse pas de bornes supérieures ou inférieures pour le calcul de δ critique, a été présentée par Boddington et al. [27]. Elle n'est valable que pour des récipients solides « stellaires » (i.e. d'un point donné

quelconque du volume, l'intégralité de celui-ci est visible). Ces auteurs écrivent le Laplacien $\Delta\theta$ sous la forme :

$$\Delta\theta = \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{j}{x} \times \frac{\partial\theta}{\partial x} \quad (\text{Eq.81})$$

Où j correspond à un facteur de forme (qui varie de 1 à 5) et qui est défini par la relation suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} j = 3 \frac{R_0^2}{R_S^2} - 1 \\ R_0^2 = \frac{1}{\frac{1}{4\pi} \iint \frac{d\omega}{a(\omega)^2}} \end{array} \right. \quad (\text{Eq.82})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} j = 3 \frac{R_0^2}{R_S^2} - 1 \\ R_0^2 = \frac{1}{\frac{1}{4\pi} \iint \frac{d\omega}{a(\omega)^2}} \end{array} \right. \quad (\text{Eq.83})$$

R_S : Rayon (m) de Semenov (3V/S)

R_0 : Rayon quadratique moyen (m) qui correspond au rayon d'une sphère équivalente au volume occupé par le gaz et de dimension caractéristique a_0

ω : Angle solide (sr)

$a(\omega)$: Distance (m) entre la surface et le centre de symétrie

Les auteurs de cet article démontrent que l'augmentation maximale de température $\theta_{0,\text{critique}}$ juste avant l'auto-inflammation est :

$$\theta_{0,\text{critique}} = 2\ln\left(\frac{j+7}{4}\right) \quad (\text{Eq.84})$$

Et à l'auto-inflammation, la valeur critique de δ vaut :

$$\delta_{\text{Cr}}(R_0) = 6 \frac{j+3}{j+7} \quad (\text{Eq.85})$$

En se ramenant à la dimension caractéristique a_0 :

$$\delta_{Cr}(a_0) = \delta_{Cr}(R_0) \frac{j+1}{3} = 2 \frac{j+3}{j+7} \times (j+1) \quad (\text{Eq.86})$$

Cette approche a prouvé sa validité pour un grand nombre de formes. Par exemple, pour le mur semi-infini ($j = 0$), elle prédit $\delta_{\text{Critique}}(a_0) = 6/7 = 0,857$ quand la théorie de Frank-Kementskii prévoit 0,878. Pour le cylindre ($j = 1$), on retrouve $\delta_{\text{Critique}}(a_0) = 2$ et pour la sphère ($j = 2$), $\delta_{\text{Critique}}(a_0) = \delta_{\text{Critique}}(R_0) = 10/3 = 3,33$, quand les raisonnements précédents donnent 3,32. Par ailleurs, quelle que soit la forme considérée, une fois que R_0 est déterminé et donc la sphère équivalente correspondante, $\delta_{\text{Critique}}(R_0)$ est compris entre 3,1 et 3,5. Ce qui, de par les approximations faites, est très proche du δ_{Critique} de la sphère qui est de 3,32.

Cette méthode développée par Boddington et al. [27] s'inscrit dans le cadre d'une autre démarche, plus générale que celle présentée précédemment, pour résoudre les équations décrivant l'évolution de la température d'un mélange réactif dans un volume, et ce, quel que soit le volume considéré. Par ailleurs, définir une sphère équivalente permet pour différents volumes et équipements où peuvent être effectués des tests d'auto-inflammation, de s'affranchir de l'influence que peut avoir ce volume sur la valeur critique de δ . Ainsi, Egeiban et al. [28] ont obtenu les valeurs suivantes de δ_{Cr} :

Type de Réacteur	R_s (cm)	R_0 (cm)	j	$\delta_{\text{Critique}}(R_0)$
Sphère n°1	6,4	6,4	2	3,32
Sphère aplatie	5,19	5,11	1,91	3,31
Sphère n°2	5,07	5,07	2	3,33
Cylindre régulier	4,62	5,11	2,67	3,52
Cylindre fini	2,95	3,05	1,78	3,39
Tore de révolution	2,58	2,11	1	3,00

Tableau 3: Calculs de R_s , R_0 , j , $\delta_{Cr}(R_0)$ pour différentes géométries. Tiré de [28].

II.2.4. Validité du paramètre δ_{Cr}

De la valeur critique de δ dépend le rayon critique d'auto-inflammation. Mais néanmoins, cette valeur est tirée d'un raisonnement mathématique et est basée sur des hypothèses fortes (adiabaticité par exemple). Donc, expérimentalement, cette valeur a-t-elle été corroborée?

Pour rappel, la relation donnant δ est la suivante :

$$\delta = \frac{-\Delta H_C \times A \times e^{\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times ([Comb.])^n}{\lambda_{Mélange}} \times \mathcal{R}_0^2 \times \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2}$$

La définition d'une valeur critique pour ce paramètre, différant suivant la géométrie du système, permettant de déterminer si le système s'auto-enflamme ou pas est particulièrement attirante pour réaliser des études en sécurité incendie. En effet, δ relie :

- la nature du mélange via des données thermodynamiques telles que l'enthalpie de combustion $-\Delta H_C$, le facteur préexponentiel A , l'énergie d'activation E_A et l'ordre de la réaction n .
- la composition du mélange via $[Comb.]$
- la température extérieure via T_{Ext}
- la géométrie du mélange considéré via $\mathcal{R}_0^2$.

Cependant cette valeur de δ est obtenue en effectuant les approximations suivantes :

- La concentration du combustible est considérée comme constante.
- Les transferts thermiques s'effectuent uniquement par conduction avec une valeur de la conductivité indépendante de la température.

Il importe donc de déterminer si ces hypothèses « fortes » sont acceptables. Pour cela, les travaux de Fine et al. [19] et de Egeiban et al. [28] sont présentés dans la suite.

Ainsi, Fine a étudié la décomposition du diéthylpéroxyde : un mélange de diéthylpéroxyde et d'oxygène (plus certains gaz rares lorsqu'il a voulu mettre en évidence l'impact de diluants) a été introduit dans une sphère de 1222 mL. Cette sphère de Pyrex a été maintenue à des températures comprises entre 184°C et 204°C. En-deçà de 184°C, l'écart de température entre le centre et la périphérie de la sphère devient tel que le nombre de Rayleigh⁵, noté Ra , (proportionnel à cet écart de température) devient supérieur à 600. L'importance du Ra a été montrée par Ashmore et al. [20]. A partir d'un certain Ra , la convection naturelle n'est plus négligeable dans le fluide, ce qui change radicalement le profil de températures, comme le montre la figure 13. Les distributions de la température le long d'un rayon d'une sphère

⁵ Nombre adimensionné qui caractérise les transferts de chaleur au sein du fluide. Au-delà de 2000, les transferts s'effectuent essentiellement par convection. En-deçà la conduction l'emporte.

contenant un mélange NO/O₂ y sont représentées ; les courbes A et B correspondent à des nombres de Rayleigh de 70 et de 3.10⁴.

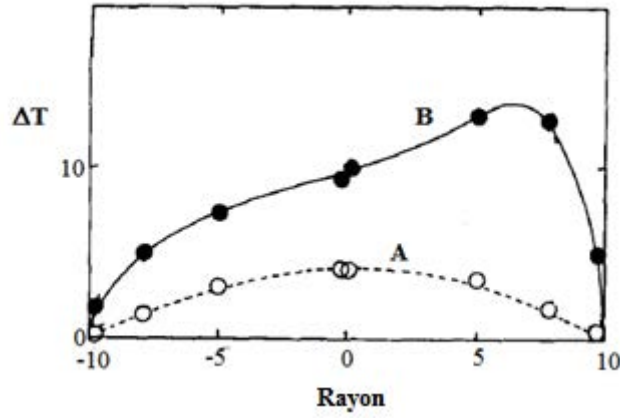


Figure 13: Distributions de la température pour un Ra de 70 (courbe A) et un Ra de 3.10⁴ (courbe B). Tiré de [20].

En revenant à l'essai de Fine et al. [19], la cinétique de dégradation du combustible utilisé, C₂H₅OOC₂H₅, est d'ordre 1. Donc δ est donné par la formule suivante :

$$\delta = \frac{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times [\text{Comb.}]}{\lambda_{\text{Mélange}}} \times \mathcal{R}^2 \times \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} \quad (\text{Eq.87})$$

Dans le cadre de l'expérience de Fine et al., la température T_{ext} de part et d'autre de la paroi permettant l'auto-inflammation est de près de 500 K. Or la hausse de température avant l'inflammation est au plus de 50°C, soit 10% au maximum T_{ext} . Par conséquent, pour écrire la loi d'état des gaz parfaits, il est possible de supposer que $T \approx T_{ext}$ et donc, que la pression partielle du combustible, notée P_{Comb} vérifie :

$$P_{Comb} = [\text{Comb.}] \times R \times T_{Ext} \quad (\text{Eq.88})$$

Donc δ devient:

$$\delta = \frac{-\Delta H_C \times A \times \mathcal{R}_0^2 \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}}}{\lambda_{\text{Mélange}}} \times \frac{P_{Comb}}{R \times T_{Ext}} \times \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} \quad (\text{Eq.89})$$

Ainsi, au régime critique, quand $\delta = \delta_{Cr.}$ pour un couple $(P_{Comb}, T_{Ext})_{Cr.}$ donné, l'équation (Eq.89) devient :

$$\delta_{Cr.} = \underbrace{\frac{-\Delta H_C \times \mathcal{R}_0^2 \times E_A \times A}{\lambda_{Mélange} \times R^2}}_{\text{Constante C supposée connue}} \times \frac{P_{Comb}}{T_{Ext}} \times \frac{e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}}}{T_{Ext}^2} \quad (\text{Eq.90})$$

Donc :

$$\ln(\delta_{Cr.}) = \text{cste} + \ln\left(\frac{P_{Comb}}{T_{Ext}^3}\right) - \frac{E_A}{R \times T_{Ext}} \Rightarrow -\frac{E_A}{R} = \frac{d \ln\left(\frac{P_{Comb}}{T_{Ext}^3}\right)}{d\left(\frac{1}{T_{Ext}}\right)} \quad (\text{Eq.91})$$

Remarque : Pour une cinétique d'ordre 2, comme c'est le cas dans la plupart des cas d'oxydation d'hydrocarbures, la relation suivante est obtenue :

$$\delta_{Cr.} = \frac{-\Delta H_C \times A \times \mathcal{R}^2 \times E_A}{\lambda_{Mélange} \times R^3} \times \left(\frac{P_{Comb}}{T_{Ext}}\right)^2 \times \frac{e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}}}{T_{Ext}^2} \quad (\text{Eq.92})$$

$$\Rightarrow \ln(\delta_{Cr.}) = \text{cste} + 2\ln\left(\frac{P_{Comb}}{T_{Ext}}\right) - \frac{E_A}{R \times T_{Ext}} \quad (\text{Eq.93})$$

Le tracé de $\ln\left(\frac{P_{Comb}}{T_{Ext}^4}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_{Ext}}$ est une droite de pente $-\frac{E_A}{2R}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{\ln(\delta_{Cr.}) - \ln\left(\frac{-\Delta H_C \times A \times \mathcal{R}^2 \times E_A}{\lambda_{Mélange} \times R^3}\right)}{2}$.

Donc , suivant ce raisonnement, si la démarche qui a conduit à la définition du paramètre δ est valable, alors l'ensemble des couples de valeurs de pression et de température $(P_{Comb}, T_{Ext})_{Cr.}$ pour lesquels la valeur critique de δ est atteinte, vérifient que la courbe constituée des points $\left(\frac{1}{T_{Ext}}, \ln\left(\frac{P_{Comb}}{T_{Ext}^3}\right)\right)$ est une droite de pente $-\frac{E_A}{R}$, où E_A est l'énergie d'activation de la réaction et R la constante d'état des gaz parfaits. Ainsi, expérimentalement,

Fine et al. [19] ont vérifié que l'ensemble des points de coordonnées $\left(\frac{1}{T_{\text{Ext}}}, \ln\left(\frac{P_{\text{Comb}}}{T_{\text{Ext}}^3}\right)\right)$ (quinze mesures, cf. figure 14 ci-après) constituent bien une droite et que la pente de celle-ci est égale à $141,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ quand la valeur théoriquement attendue est de $136,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (soit 7% d'écart).

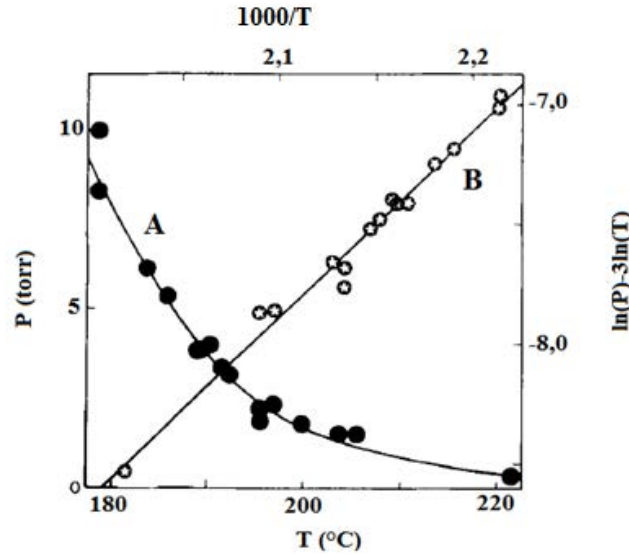


Figure 14: Evolution de la valeur critique de P_{Comb} en fonction de T_{Ext} (courbe A) et de $\ln(P_{\text{Comb}}/T_{\text{Ext}}^3)$ en fonction de $1/T_{\text{Ext}}$ (courbe B.) Tiré de [19].

L'adéquation entre les valeurs expérimentale et théorique de E_A assurée, reste à vérifier la valeur de $\delta_{\text{Cr.}}$ obtenue expérimentalement. Pour les quinze couples $(P_{\text{Comb}}, T_{\text{Ext}})_{\text{Cr.}}$ obtenus, connaissant $-\Delta H_C$, E_A , A , $\lambda_{\text{Mélange}}$ (nature du combustible et composition du mélange) et $\mathcal{R}_0$ (rayon de la sphère contenant le mélange), il est possible de calculer δ_{Critique} . La valeur obtenue est de 4,3, ce qui est 30% supérieur à la valeur fournie par la théorie.

Un tel décalage peut s'expliquer par la consommation des réactifs avant l'auto-inflammation et une absence de prise en compte de cet élément dans les calculs de $\delta_{\text{Cr.}}$. Les essais d'Egeiban et al. [28] montrent un décalage plus important entre la valeur critique attendue théoriquement et celle obtenue expérimentalement. Plusieurs récipients en Pyrex, de formes diverses (cf. tableau 4 page 51) ont été portés à une température comprise entre 455 et 520°C et remplis de mélanges de di-*tert*-butyl peroxide et d'oxygène à des pressions telles que la pression partielle du combustible soit comprise entre 40 Pa et 1200 Pa. L'ordre total de la réaction est $n = 1$.

Tout comme pour Fine et al. [19], l'objectif de ces essais a été de relever pour quel couple (Pression partielle, température) le mélange s'auto-enflamme. Les courbes $(P_{\text{Comb}})_{\text{Critique}}$ en fonction de la température extérieure T_{Ext} et $\ln\left(\frac{P_{\text{Comb}}}{T_{\text{Ext}}^3}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_{\text{Ext}}}$ ont été tracées et il a été observé que $\ln\left(\frac{P_{\text{Comb}}}{T_{\text{Ext}}^3}\right)$ est une fonction affine de $\frac{1}{T_{\text{Ext}}}$. Dans le cadre de l'approche de Frank-Kamenetskii, l'ordonnée à l'origine des droites $\ln\left(\frac{P}{T_{\text{ext}}^3}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_{\text{ext}}}$ est de :

$$\ln(\delta_{\text{Cr.}}) - \ln\left(\frac{-\Delta H_C \times R_0^2 \times E_A \times A}{\lambda_{\text{Mélange}} \times R^2}\right) \quad (\text{Eq.94})$$

Grâce à la détermination de la pente ainsi que de l'ordonnée à l'origine, les valeurs suivantes ont été obtenues par Egeiban et al. [28]:

Forme du récipient	Rayon de la sphère équivalente $R_0 = \mathcal{R}_0$	E_A calculée (kJ.mol^{-1})	E_A théorique (kJ.mol^{-1})	Ecart relatif
Sphère n°1	6,40 cm	152 ± 9	$158 \pm 1,2$	3,8 %
Sphère aplatie	5,11 cm	146 ± 4		7,6 %
Sphère n°2	5,07 cm	156 ± 8		1,3 %
Cylindre fini	3,05 cm	149 ± 7		5,7 %
Tore	2,11 cm	133 ± 9		15,8 %

Tableau 4: Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales d'énergie d'activation obtenues. Tiré de [28].

Forme du récipient	Rayon de la sphère équivalente $R_0 = \mathcal{R}_0$	$\delta_{\text{Cr}}(R_0)$ calculée	$\delta_{\text{Cr}}(R_0)$ théorique	Ecart relatif
Sphère n°1	6,40 cm	6,7	3,32	101,8 %
Sphère aplatie	5,11 cm	5,6	3,31	69,2 %
Sphère n°2	5,07 cm	6,0	3,33	80,2 %
Cylindre fini	3,05 cm	3,6	3,39	6,2 %
Tore	2,11 cm	4,3	3,00	43,3 %

Tableau 5: Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de $\delta_{\text{Cr.}}(R_0)$ obtenues. Tiré de [28].

A l'exception du tore, l'écart relatif entre l'énergie d'activation calculée et celle théoriquement attendue ($E_A = 1,58 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, tirée de Shaw [29]) est de maximum 8%. Ainsi, l'approche employée pour l'élaboration d'un paramètre critique $\delta_{Cr.}$ est justifiée. Dans le cas du mélange contenu dans le tore, l'énergie d'activation observée est bien plus faible que pour les autres récipients considérés. Ceci semble être dû à la consommation du réactif pendant son introduction, ce qui a tendance à stabiliser le système. Par conséquent, la pression critique est augmentée pour n'importe quelle température et, au regard de la définition de l'énergie d'activation, cette légère augmentation de la pression se traduit par une diminution de E_A .

En ce qui concerne la valeur de $\delta_{Cr.}$, il est raisonnable de se poser des questions sur les hypothèses de départ. Il est déjà très bien, compte tenu des approximations faites, que, pour une cinétique d'ordre 1, l'évolution du couple (Pression, Température)_{Critique} soit validé par l'expérience, avec correspondance entre l'énergie d'activation donnée par l'expérience et celle fournie par la théorie (aux erreurs de mesure près). Cependant, il semble difficile de se satisfaire de cette valeur de $\delta_{Critique}$ de 3,32 pour une sphère lorsque l'expérience montre que les valeurs sont deux fois plus grandes. Ceci va avoir un impact direct sur les prévisions des conditions d'auto-inflammation du gaz, en termes de température, de concentration et de volume limite du mélange en se basant sur $\delta_{Cr.}$. En effet :

$$\delta_{Critique} = \delta_{Cr.} = \frac{-\Delta H_C \times A \times \mathcal{R}_0^2 \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}}}{\lambda_{Mélange}} \times [\text{Comb}]^n \times \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2}$$

Cette relation permet de définir le rayon critique (à température et composition fixées), la concentration critique (à température et géométrie fixées), la température critique (à géométrie et composition fixée). Ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{R}_0^2 = \left(3 \frac{V}{S}\right)^2 = \frac{\delta_{Cr.} \times \lambda_{Mélange} \times R \times T_{Ext}^2}{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times E_A \times [\text{Comb}]^n} \end{array} \right. \quad (\text{Eq.95})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Comb}]^n = \frac{\delta_{Cr.} \times \lambda_{Mélange} \times R \times T_{Ext}^2}{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times E_A \times \mathcal{R}_0^2} \end{array} \right. \quad (\text{Eq.96})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} = \frac{\delta_{Cr.} \times \lambda_{Mélange} \times R}{-\Delta H_C \times A \times E_A \times [\text{Comb}]^n \times \mathcal{R}_0^2} \end{array} \right. \quad (\text{Eq.97})$$

La dernière relation exprimant $\frac{e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}}}{T_{Ext}^2}$ en fonction de $\delta_{Cr.}$, $[Comb]$ et $\mathcal{R}_0$ permet le calcul de la température critique d'auto-inflammation pour un système de composition et géométrie fixée.

Donc $\delta_{Cr.}$ est impliqué dans le calcul de ces trois paramètres. $\mathcal{R}_0$, $[Comb]$ et $\frac{e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}}}{T_{Ext}^2}$ sont des fonctions croissantes de $\delta_{Cr.}$. Une sous-estimation de $\delta_{Cr.}$ implique donc une sous-estimation de ces trois grandeurs.

De plus :

$$\frac{d\left(\frac{e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}}}{T_{Ext}^2}\right)}{dT_{ext}} = \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} \frac{e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}}}{T_{Ext}^2} - \frac{2e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}}}{T_{Ext}^3} = \frac{e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}}}{T_{Ext}^3} \times \left[\frac{E_A}{\underbrace{R \times T_{ext}}_{>10}} - 2 \right] > 0 \quad (Eq.98)$$

Donc $\frac{e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}}}{T_{Ext}^2}$ est alors une fonction croissante de T_{ext} et de $\delta_{Cr.}$. Ceci implique que si $\delta_{Cr.}$ est plus important que ce que prévoit la théorie (à savoir 3,32), les valeurs critiques du rayon, de la concentration de combustible et de la température d'auto-inflammation sont bien supérieures à celles prévues (ce qui d'un point de vue sécurité est rassurant). De plus, sachant que $[Comb] = \frac{P_{Comb.}}{R \times T} \approx \frac{P_{Comb.}}{R \times T_{ext}}$:

$$[Comb]^n = \frac{\delta_{Cr.} \times \lambda_{Mélange} \times R \times T_{Ext}^2}{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times E_A \times \mathcal{R}^2} \quad (Eq.99)$$

$$\Leftrightarrow P_{Comb.}^n = \frac{\delta_{Cr.} \times \lambda_{Mélange} \times R^{1+n} \times T_{Ext}^{2+n}}{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times E_A \times \mathcal{R}^2} \quad (Eq.100)$$

Donc une sous-estimation de $\delta_{Cr.}$ par la théorie implique également une sous-estimation de la pression partielle critique du combustible (et donc de la pression totale critique en considérant que la quantité d'air dans le mélange est inchangée).

Concrètement, à l'aide des relations précédentes, et reprenant l'exemple de l'essai réalisé par Egeiban et al. [28], les relations ci-dessus deviennent:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{R}_0^2 = \frac{\delta_{Cr.} \times \lambda_{Mélange} \times R^2 \times T_{Ext}^3}{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times E_A \times P_{Comb}} \end{array} \right. \quad (Eq.101)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{Comb} = \frac{\delta_{Cr.} \times \lambda_{Mélange} \times R^2 \times T_{Ext}^3}{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times E_A \times \mathcal{R}_0^2} \end{array} \right. \quad (Eq.102)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} = \frac{\delta_{Cr.} \times \lambda_{Mélange} \times R^2}{-\Delta H_C \times A \times E_A \times P_{Comb} \times \mathcal{R}_0^2} \end{array} \right. \quad (Eq.103)$$

En reprenant les données numériques du cas d'Egeiban et al. [28], une application numérique est effectuée:

- $\lambda_{Mélange} = 2,85.10^{-2} \text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $-\Delta H_C = 1,80.10^5 \text{J.mol}^{-1}$
- $E_A = 1,52.10^5 \text{J.mol}^{-1}$
- $A = 2.10^{15} \text{s}^{-1}$
- $-\frac{E_A}{R} = -1,8.10^4 \text{K}$

Donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{R}_0^2 = \delta_{Cr.} \times 3.10^{-26} \times \frac{T_{Ext}^3}{e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times P_{Comb}} \end{array} \right. \quad (Eq.104)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{Comb} = \delta_{Cr.} \times 3.10^{-26} \times \frac{T_{Ext}^3}{e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times \mathcal{R}_0^2} \end{array} \right. \quad (Eq.105)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} = \delta_{Cr.} \times 3.10^{-26} \times \frac{1}{P_{Comb} \times \mathcal{R}_0^2} \end{array} \right. \quad (Eq.106)$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{d\mathcal{R}_0}{\mathcal{R}_0} \right)_{T_{ext}, P_{Comb}} = \frac{d\delta_{Cr.}}{2\delta_{Cr.}} \end{array} \right. \quad (Eq.107)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dP_{Comb}}{P_{Comb}} \right)_{T_{ext}, \mathcal{R}_0} = \frac{d\delta_{Cr.}}{\delta_{Cr.}} \end{array} \right. \quad (Eq.108)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dT_{ext}}{T_{ext}} \right)_{\mathcal{R}_0, P_{Comb}} = \frac{d\delta_{Cr.}}{\delta_{Cr.}} \times \frac{1}{\frac{E_A}{R \times T_{ext}} - 3} \end{array} \right. \quad (Eq.109)$$

Afin d'avoir un aperçu de l'impact d'une telle approximation, j'ai choisi en me basant sur les résultats d'Egeiban et al. [28] de déterminer quelles seraient les valeurs de $\mathcal{R}_0$, P_{Comb} et de T_{Ext} si δ_{Cr} ne valait pas 3,32 mais la valeur trouvée expérimentalement. Pour étudier cet impact, j'ai choisi, de considérer pour la sphère de 6,4 cm de rayon (valeur de $\mathcal{R}_0$), le cas où pour une température de 193°C, le mélange s'auto-enflamme pour une pression partielle de combustible de 798 Pa. Cette géométrie a été choisie car l'écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale est alors de 102 % puisque, $\delta_{\text{Cr}} = 6,7$ suivant l'expérience.

Le calcul de la valeur de $\mathcal{R}_0$ a été réalisé en imposant $\delta_{\text{Cr}} = 3,32$, $P_{\text{Comb}} = 798$ Pa et $T_{\text{Ext}} = 193^\circ\text{C}$, puis la valeur de P_{Comb} a été déterminée en imposant $\delta_{\text{Cr}} = 3,32$, $\mathcal{R}_0 = 6,4$ cm et $T_{\text{Ext}} = 193^\circ\text{C}$ et enfin T_{Ext} est estimée en imposant $\delta_{\text{Cr}} = 3,32$, $P_{\text{Comb}} = 798$ Pa et $\mathcal{R}_0 = 6,4$ cm.

Les valeurs obtenues et les écarts relatifs entre la valeur attendue (i.e calculée avec $\delta_{\text{Cr}} = 3,32$) et la valeur expérimentale sont données dans le tableau 6 suivant :

$\delta_{\text{Cr}} = 3,32$	$\mathcal{R}_0$	P_{Comb}	T_{Ext}	$\frac{d\mathcal{R}_0}{\mathcal{R}_0}$		$\frac{d\text{P}_{\text{Comb}}}{\text{P}_{\text{Comb}}}$		$\frac{dT_{\text{Ext}}}{\text{T}_{\text{Ext}}}$	
$\mathcal{R}_0$	3,7 cm calculé	798 Pa (expérience)	193°C (expérience)	73% ⁶	51% ⁷				
P_{Comb}	6,4 cm (expérience)	321 Pa calculé	193°C (expérience)			148% ⁶	101% ⁷		
T_{Ext}	6,4 cm (expérience)	798 Pa (expérience)	177 °C calculé					3% ⁶	3% ⁷

Tableau 6: Comparaison entre les valeurs expérimentales ($\delta_{\text{Cr}}=6,7$) et théoriques de pression, température et rayon critiques

Pour d'autres couples (Température critique, Pression critique) et pour d'autres récipients, des résultats similaires sont obtenus.

Quelle que soit la façon d'appréhender l'impact de ce changement de δ_{Cr} , la valeur de la température d'auto-inflammation n'est que peu sous-estimée. En revanche, l'impact sur les rayons et pressions critiques est bien plus important. Néanmoins le fait que ces paramètres soient sous-estimés par le calcul avec $\delta_{\text{Cr}} = 3,32$ implique que, en prenant ces valeurs

⁶ Calculé en comparant valeur calculée et valeur expérimentale

⁷ Calculé avec la formule reliant $\frac{d\mathcal{R}}{\mathcal{R}}$, $\frac{dP_{\text{Comb}}}{P_{\text{Comb}}}$ et $\frac{dT_{\text{Ext}}}{T_{\text{Ext}}}$ avec $\frac{d\delta_{\text{Cr}}}{\delta_{\text{Cr}}}$.

calculées de $\mathcal{R}_0$ et de P_{Comb} comme valeurs critiques, il y aura une marge de sécurité importante en terme de sécurité incendie. En effet, la pression de combustible P_{Comb} maximale avant auto-inflammation calculée en se basant sur $\delta_{\text{Cr}} = 3,32$ est deux fois plus faible que la pression critique réelle. Le rayon $\mathcal{R}_0$ critique obtenu avec un raisonnement similaire est également deux fois plus faible que la valeur réelle. Par conséquent, une modélisation de l'accident thermique qui se ferait en imposant deux paramètres pour en calculer un troisième, impliquera nécessairement une sous-estimation de ce-dernier. Sachant que la valeur obtenue est une valeur seuil avant l'auto-inflammation ceci conduira à considérer comme inflammables des mélanges ne l'étant pas ; en revanche en suivant cette logique le contraire ne sera jamais vrai.

Quoiqu'il en soit, l'évaluation expérimentale de δ_{Cr} contredit la valeur théorique obtenue. Si cela n'est pas dommageable dans une approche de sécurité incendie, en revanche, pour une évaluation fine de la composition critique du mélange ou du volume critique, une prise en compte des erreurs faites sur le calcul de δ_{Cr} est à effectuer. La suite de cette étude va permettre d'en avoir un meilleur aperçu.

II.2.5. Erreurs faites sur l'évaluation de δ_{Cr} et corrections à apporter

Plusieurs remarques peuvent être émises sur ces déterminations de δ_{Cr} . En effet, un certain nombre d'approximations ont été faites tout au long du raisonnement présenté, ce qui a abouti à une valeur théorique de δ_{Cr} très inférieure à la valeur réelle. Dans la suite, vont être détaillées certaines des erreurs les plus importantes qui sont justement faites sur l'évaluation de δ_{Cr} afin notamment de déterminer s'il est possible de les appréhender pour un calcul a priori des conditions critiques d'auto-inflammation.

II.2.5.1. Mesure de l'énergie d'activation

Tout d'abord, dans le travail que font Egeiban et al. [28], les valeurs d'énergie d'activation sont calculées avec une incertitude. En reprenant la définition de δ_{Cr} donnée par la relation (Eq.90) (chapitre 1, paragraphe I.2.4), l'impact d'une erreur sur l'évaluation de E_A est le suivant sur l'évaluation de δ_{Cr} :

$$\frac{d\delta_{Cr.}}{\delta_{Cr.}} = -\frac{dE_A}{R \times T_{Ext}} + \frac{dE_A}{E_A} \quad (\text{Eq.110})$$

Donc, en reprenant les valeurs d'Egeiban [28]:

Forme du récipient	E_A calculée (en kJ.mol^{-1})	$\frac{d\delta_{Cr.}}{\delta_{Cr.}}$
Sphère n°1	152 ± 9	2,2
Sphère aplatie	146 ± 4	2,2
Sphère n°2	156 ± 8	2,0
Cylindre fini	149 ± 7	1,7
Tore	133 ± 9	2,2

Tableau 7: Impact des erreurs sur la valeur de l'énergie d'activation et sur la valeur de $\delta_{Cr.}$

Une erreur de 3 à 7% sur la valeur de E_A implique une erreur d'environ 200% sur la valeur de $\delta_{Cr.}$. Par conséquent, les approximations effectuées sur la cinétique et notamment sur les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel (considéré à tort comme indépendant de la température) peuvent être à l'origine d'erreurs importantes sur la valeur de $\delta_{Cr.}$.

II.2.5.2. Impact de l'évolution de la concentration

L'évolution de la concentration a été négligée dans le calcul de $\delta_{Cr.}$, celle-ci étant considérée constante. Or, l'énergie libérée par l'oxydation a pour formule $-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times [\text{Comb}]^n$ et le combustible étant consommé, $[\text{Comb}](t)$ évolue nécessairement dans le temps. Néanmoins, l'évolution de cette concentration avant l'auto-inflammation (pendant la période d'induction) est nécessairement faible. En effet, comme le précise Thomas [26], dans la plupart des cas d'auto-inflammation (hydrocarbures courants), l'énergie libérée par l'oxydation des gaz devient rapidement suffisamment importante pour que le mélange puisse s'enflammer.

La prise en compte de l'évolution de cette concentration a néanmoins été étudiée par Thomas [26], Gray et Lee [30], Gray et Harper [31]. La suite de ce texte va permettre d'étudier de quelle façon.

Pour mémoire, l'équation du bilan thermique était (les distances ne sont pas adimensionnées) :

$$\rho C_V \frac{\partial T}{\partial t} = -\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times ([Comb.](t))^n + \lambda_{Mélange} \Delta T \quad (\text{Eq.111})$$

Le membre $\rho C_V \frac{\partial T}{\partial t}$ est non nul ici puisque que c'est une hypothèse d'auto-inflammation, donc de régime non permanent qui est considérée ici (T est donc une fonction de la position dans le récipient et du temps). L'introduction de la grandeur $\theta = \frac{E_A}{R} \times \frac{T-T_{Ext}}{T_{Ext}^2}$ implique que $\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ devient $\exp\left(-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}\right) e^\theta$. De même $\Delta(T)$ s'écrit alors $\frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} \Delta(\theta)$ et $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} \frac{\partial \theta}{\partial t}$. L'équation de bilan d'énergie est alors devenue:

$$\rho C_V \frac{RT_{Ext}^2}{E_A} \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times ([Comb.])^n \times e^\theta + \frac{\lambda_{Mélange} RT_{Ext}^2}{E_A} \Delta \theta \quad (\text{Eq.112})$$

En adimensionnant les distances comme cela avait été fait dans l'établissement de δ , $\frac{\lambda_{Mélange} RT_{Ext}^2}{E_A} \Delta \theta$ devient $\frac{\lambda_{Mélange} RT_{Ext}^2}{E_A} \frac{\Delta \theta}{\mathcal{R}_0^2}$. Mais dans cette-dernière écriture de $\Delta \theta$ est sans dimension. Cet adimensionnement permet de ne pas travailler sur un domaine $[0 ; \mathcal{R}_0]$ où $\mathcal{R}_0$ est une dimension caractéristique de la géométrie du système mais sur $[0;1]$. Donc l'équation (Eq.106) devient :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times ([Comb.])^n \times e^\theta}{\rho C_V \frac{RT_{Ext}^2}{E_A}} + \frac{\lambda_{Mélange}}{\rho C_V} \frac{\Delta \theta}{\mathcal{R}_0^2} \quad (\text{Eq.113})$$

$-\Delta H_C$ est en J.mol^{-1} , $A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times ([Comb.])^n$ en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$, $\frac{\lambda_{Mélange}}{\mathcal{R}_0^2}$ en $\text{J.s}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{m}^{-3}$, $\frac{RT_{Ext}^2}{E_A}$ en K et ρC_V en $\text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$. Par conséquent, $\frac{\lambda_{Mélange}}{\rho C_V \mathcal{R}_0^2}$ et $\frac{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times ([Comb.])^n}{\rho C_V \frac{RT_{Ext}^2}{E_A}}$ sont en s^{-1} . En raisonnant en ordre de grandeur :

- $\rho C_V \mathcal{R}_0^2 / \lambda_{Mélange}$ correspond à un temps caractéristique de dissipation de l'énergie par la conduction. Il est noté τ_Q par Thomas [26], Gray et Lee [30])

- $\frac{\rho C_V \frac{RT_{Ext}^2}{E_A}}{-\Delta H_C \times A e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} ([Comb.]^n)}$ décrit un temps caractéristique de production d'énergie par l'oxydation.

Or l'évolution thermodynamique du système chimique « O₂/Combustible » est considérée comme adiabatique dans le cadre de l'approche de Frank-Kamenetskii. Cette hypothèse rentre dans le cadre du calcul de la température « adiabatique » d'une flamme : l'augmentation d'énergie due à l'oxydation et la montée en température est infiniment plus rapide que les échanges thermiques avec l'extérieur et donc l'évolution est adiabatique. Or il est abordé ici exactement un cas d'inflammation. Sachant que l'enthalpie est une fonction d'état, la variation d'enthalpie totale du système est la somme de :

- Enthalpie de combustion à la température initiale considérée : $\Delta H_C(T)$ (en J.mol⁻¹)
- Variation d'enthalpie liée à l'augmentation de la température des composés présents en fin d'oxydation jusqu'à la température de flamme T_f : $C_V(T_f - T)$ où $C_V = \sum \phi_i C_{V,i}$ où $C_{V,i}$ est la capacité calorifique molaire de chaque composé présent (en J.mol⁻¹.K⁻¹) et ϕ_i la fraction volumique associée.

Donc $\Delta H_C(T) + C_V(T_f - T) = 0 \Leftrightarrow T_f - T = -\Delta H_C(T)/C_V$. Cette grandeur, $T_f - T$, est appelée *augmentation adiabatique de la température* (traduit de l'anglais) au moment de l'inflammation.

Donc, l'analyse des dimensions de $-\Delta H_C A e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} ([Comb.]^n) / (\rho C_V RT_{Ext}^2/E_A)$, indique que $-\Delta H_C/(\rho C_V)$ correspond à l'augmentation adiabatique de la température d'un volume d'1 m³ contenant 1 mol de mélange. Sachant que RT_{Ext}^2/E_A est une température, $(-\Delta H_C)/(\rho C_V RT_{Ext}^2/E_A)$ est définie par Thomas [26] et Gray et Lee [30] comme l'augmentation adimensionnée de la température d'un volume d'1 m³ contenant 1 mol de mélange. Ces auteurs notent B ce rapport. Enfin, ces mêmes auteurs considèrent que le temps caractéristique de l'oxydation est : $1/\left(A e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} ([Comb.]^n)\right)$ et le notent τ_R . Une analyse aux dimensions indique que τ_R est en s.(mol.m⁻³)⁻¹ ; il peut être défini donc comme le temps caractéristique d'oxydation d'un volume d'1 m³ contenant 1 mol de mélange.

Donc l'équation $\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} ([Comb.]^n)}{\rho C_V \frac{RT_{Ext}^2}{E_A}} \times e^\theta + \frac{\lambda_{Mélange}}{\rho C_V} \frac{\Delta \theta}{\mathcal{R}_0^2}$ devient :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{B}{\tau_R} \times e^\theta + \frac{\Delta \theta}{\tau_Q} \quad (\text{Eq.114})$$

Enfin, sachant que l'objectif est de caractériser l'impact de la consommation du réactif sur les conditions d'auto-inflammation, ce qui est intéressant ici c'est l'évolution temporelle des données (température, concentration) et non leur distribution dans le volume. Donc, légitimement, les auteurs Thomas [26], Gray et Lee [30] remplacent $\Delta \theta$ par $-\theta$ (la température étant maximale au centre, minimale en face interne des parois, $\Delta \theta < 0$):

$$\boxed{\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{B}{\tau_R} \times e^\theta - \frac{\theta}{\tau_Q}} \quad (\text{Eq.115})$$

Or, Gray et Harper [31] notent qu'une approximation quadratique de $e^\theta = \alpha + \beta\theta + \gamma\theta^2 = 1 + (e - 2)\theta + \theta^2$ est valable tant que $\frac{E_A}{R} \times \frac{T - T_{\text{Ext}}}{T_{\text{Ext}}^2} < 2$. Sachant que $E_A \approx 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T - T_{\text{ext}} \leq 40 \text{ K}$, $T_{\text{Ext}} \approx 600 \text{ K}$, elle est utilisable. Thomas [26], injecte cette expression dans l'équation ci-dessus qui devient donc :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{B}{\tau_R} \times [1 + (e - 2)\theta + \theta^2] - \frac{\theta}{\tau_Q} \quad (\text{Eq.116})$$

En résolvant cette équation en θ , Thomas tâche de faire apparaître une valeur critique de δ à partir de laquelle cette équation n'a pas de solution. Cette valeur, notée $\delta_{\text{Cr}})_{[\text{Comb}](t)}$, relie la valeur de δ_{Cr} , trouvée dans la partie II.2. (et correspondant à une concentration de réactif indépendante du temps) à la consommation du réactif :

$$\boxed{\delta_{\text{Cr}})_{[\text{Comb}](t)} = \frac{\delta_{\text{Cr}}}{\left[1 - 2,85 \left(\frac{n}{B}\right)^{\frac{2}{3}}\right]} = \frac{\delta_{\text{Cr}}}{\left[1 - 2,85 \left(\frac{n}{-\Delta H_C} \rho C_V \frac{RT_{\text{Ext}}^2}{E_A}\right)^{\frac{2}{3}}\right]}} \quad (\text{Eq.117})$$

Le fait de considérer non pas la concentration initiale mais la concentration au moment de l'inflammation implique de considérer une valeur critique de δ_{Cr} , entre 20 et 50% supérieure à 3,32. Le fait de prendre en compte l'évolution de la concentration dans le calcul de δ_C

implique une valeur supérieure à 3,32, signifie que le rayon, la concentration ou la température critiques calculées vont être plus faibles que celles observées en pratique. Dans le cadre d'une approche sécurité incendie, en première approche, un tel résultat est rassurant si l'on choisit de prendre $\delta_{Cr} = 3,32$.

Cette écriture du facteur correctif n'est qu'une parmi tant d'autres. Ainsi Gray et Lee dans [30] raisonnent plutôt sur l'évolution de θ à l'auto-inflammation. Dans le cas où la concentration n'évolue pas dans le temps, ceux-ci définissent le critère d'auto-inflammation:

$$\frac{B\tau_Q}{\tau_R} = \frac{1}{e} \quad (\text{Eq.118})$$

Or $\tau_R = \frac{1}{Ae^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}([Comb.]^n)}$. Donc, dans le cas où la concentration du combustible n'évolue pas dans le temps :

$$\tau_R = \frac{1}{Ae^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}([Comb.](0))^n}} \quad (\text{Eq.119})$$

Si l'hypothèse de régime permanent avant l'auto-inflammation n'est plus vérifiée, le temps caractéristique de l'oxydation évolue également dans le temps. Donc, Gray et Lee [30] introduisent un temps τ_R' qui vérifie :

$$\tau_R' = \frac{1}{Ae^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}([Comb.](t))^n}} = \left(\frac{[Comb.](0)}{[Comb.](t)} \right)^n \tau_R \quad (\text{Eq.120})$$

Or, le gaz est consommé, que ce soit pendant la phase d'induction ou pendant la phase de combustion. Par conséquent, le temps caractéristique de la combustion $\tau_R < \tau_R'$. Donc à l'inflammation :

$$\frac{B\tau_Q}{\tau_R'} = \frac{1}{e} = \frac{B\tau_Q}{\tau_R} + \xi \quad (\text{Eq.121})$$

Il été déterminé que $\xi = \left(\frac{2\pi^2 n^2}{B}\right)^{\frac{1}{3}}$. En se ramenant aux définitions de τ_R' , τ_R , τ_Q , B , δ_{Cr} et ξ , il est possible d'en tirer que :

$$\delta_{Cr)[Comb](t) = \delta_{Cr} \times \left[1 + \left(\frac{2\pi^2 n^2}{B^2} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

Quelle que soit la méthode employée (celle-ci ou celle de Thomas [26]), les écarts relatifs entre $\delta_{Cr)[Comb](t)$ et 3,32 (valeur théorique) sont négligeables.

Des calculs réalisés ultérieurement (mais non présentés ici) ont montré que la valeur de $\delta_{Cr)[Comb](t)$, calculée en prenant en compte la consommation du réactif avant l'inflammation, peut être jusqu'à 30-40% supérieure à la valeur théorique. Au regard des erreurs faites en raison des approximations prises sur la cinétique de la dégradation, ces écarts sont négligeables. En effet, comme vu dans le tableau 7, une incertitude de moins de 10 % sur la valeur de l'énergie d'activation entraîne une erreur sur l'évaluation de δ_{Cr} supérieure de près de 200% à 3,32 (valeur théorique de δ_{Cr}) .

Pour un calcul précis des temps d'inflammation, il sera utile de prendre en compte l'effet de la convection naturelle et la consommation de réactifs. Néanmoins, pour une première prévision a priori, comme indiqué précédemment, l'approche de Semenov s'affranchissant (calculatoirement) de la façon dont est dissipée l'énergie (conduction, convection) et étant basée sur des hypothèses physiques « admissibles », le temps d'inflammation donné par cette méthode peut être utilisé pour déterminer le moment auquel survient l'auto-inflammation.

III. Conclusion du chapitre

L'objet de ce chapitre a été de poser un critère permettant la détermination des possibilités d'accidents thermiques suite à une combustion en atmosphère sous-ventilée. Le déclencheur de ces accidents thermiques est l'auto-inflammation de gaz de pyrolyse qui sont des hydrocarbures. Au cours de ce chapitre deux modèles permettant de décrire l'auto-inflammation d'un gaz ont été décrits: celui de Semenov et celui de Frank-Kamenetskii. Le premier permet d'étudier un volume aux parois infiniment conductrices (égales températures des faces interne et externe de la paroi) et contenant le mélange « Oxygène/Combustible » à la température uniforme. Cette approche prend en compte les échanges par convection avec l'air extérieur et permet de déterminer la température (en connaissant la température extérieure) et le temps d'auto-inflammation. Celui de Frank-Kamenetskii, quant à lui, considère un volume gazeux en évolution adiabatique (ce qui est cohérent avec le fait de considérer une évolution adiabatique lorsqu'une température de flamme est calculée) et au sein de laquelle les transferts thermiques se font par conduction. Ces deux modèles se basent néanmoins sur le fait que l'évolution de la température en fonction du temps est radicalement différente qu'une auto-inflammation du mélange ait lieu ou pas. En cas d'oxydation lente, la température augmente jusqu'à atteindre un palier (elle ne commence à décroître qu'avec la diminution significative de la quantité d'oxydant). Au contraire, en cas d'auto-inflammation, la température augmente très rapidement (l'évolution au cours du temps peut paraître asymptotique).

Afin de distinguer ces deux cas, des bilans thermiques ont été établis. Dans le cadre de l'approche de Frank-Kamenetskii, ceux-ci ont été réalisés dans le cas d'une oxydation lente et ont permis de faire apparaître un paramètre δ . L'enjeu a été alors de trouver la valeur critique de ce paramètre telle qu'au-delà de celle-ci, ces bilans n'aient plus aucun sens. Pour une sphère cette valeur, notée δ_{Cr} , est de 3,32. Par ailleurs, la bibliographie ayant montré que tout solide stellaire pouvait être assimilé à une sphère, cette valeur de 3,32 a été conservée pour tout volume contenant un mélange dont l'inflammation est étudiée.

Or, l'objet de cette thèse est d'étudier le risque de survenance d'un accident thermique de type *backdraft* suite à une combustion sous-ventilée en atmosphère confinée. L'hypothèse est que cet accident thermique se déclenche à partir d'un volume gazeux qui s'auto-enflamme, la combustion se propageant au reste du mélange. Le chapitre qui suit est consacré à la

qualification (nature, quantification) des gaz de pyrolyse issus de ce type de combustion. Le Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée va être utilisé pour cela. Cet outil expérimental permet de déterminer l'impact de la sous-ventilation sur la combustion. Deux paramètres vont ainsi être étudiés: la cinétique de dégradation d'un échantillon solide (calcul de la vitesse de perte de masse) et la génération d'imbrûlés (nature et quantité : concentration, taux de production). Des mélanges « $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{Hydrocarbures}$ », de composition connue, seront ainsi obtenus.

L'auto-inflammabilité de ces mélanges dans le cadre d'accidents thermiques sera étudiée dans un troisième chapitre. A l'aide du paramètre δ_{Cr} , une relation sera établie entre :

- le rapport « Quantité de mélange/quantité d'Air »
- la température de l'enceinte où se déroulerait l'accident thermique
- le rayon de la sphère occupée par le mélange susceptible de s'auto-enflammer

Ainsi, en imposant les deux premières grandeurs, il sera possible de déterminer le volume nécessaire à l'auto-inflammation des gaz. Et donc, en le comparant aux dimensions « types » d'une conduite, d'une pièce, etc, de définir si un accident thermique est possible ou non.

La valeur de δ_{Cr} retenue pour cela est la valeur théorique, à savoir 3,32. Néanmoins, elle résulte de nombreuses hypothèses « fortes ». Parmi celles-ci, l'hypothèse que la concentration du combustible avant l'auto-inflammation est constante. Ceci peut être corrigé, mais l'impact de cette erreur est minime devant celle impliquée par les incertitudes qui concernent les données caractéristiques de la cinétique de l'oxydation (énergie d'activation, facteur préexponentiel). En outre, cette erreur implique, comme cela a été vu précédemment, une sous-estimation des paramètres critique d'auto-inflammation. Ceci signifie concrètement que, pour s'auto-enflammer, un mélange nécessitera un volume plus grand que celui calculé en supposant que $\delta_{\text{Cr}} = 3,32$ et la concentration constante. Une autre hypothèse est l'absence de convection naturelle dans le mélange puisque les expériences présentées se faisaient dans des configurations telles que la conduction était le mode de transfert privilégié au sein du fluide. Cependant, celle-ci est complexe à appréhender dans une première étude et, dans le cas d'un accident thermique, la convection forcée découlant de la dynamique des gaz interviendra également. En outre, cette étude est très générale et s'effectue a priori, sans avoir d'information particulière sur les écoulements, leur dynamique, etc. Donc ne pas tenir compte de la convection naturelle est une erreur acceptable étant données les approximations nécessairement faites.

Chapitre II

Caractérisation expérimentale des effets de la sous-ventilation sur la dégradation de PEHD.

Sommaire du chapitre

I. Mise en place du CCAC.....	68
I.1. Dispositif expérimental et protocole opératoire.....	68
I.1.1. Matériau testé.....	68
I.1.2. Dispositif expérimental.....	69
I.1.2.1. Conception du dispositif : confinement et extraction des gaz.	71
I.1.2.2. Acquisition de la masse et nouveau porte-échantillon.....	76
I.1.2.1. Identification et quantification des gaz.	77
I.1.3. Protocole opératoire.....	80
I.2. Evaluation des incertitudes.....	81
II. Influence de l'énergie apportée au PEHD et de la ventilation.88	
II.1. Essais avec inflammation de l'échantillon.....	91
II.1.1. Physique de la dégradation et de la combustion	91
II.1.2. Influence sur la dégradation de l'énergie apportée au PEHD	96
II.1.2.1. Cinétique de dégradation	96
II.1.2.2. Gaz produits pendant la dégradation	98
II.1.2.3. Analyse des essais sous 17% et 15% d'O ₂	104
II.1.4. Influence de la sous-ventilation sur la combustion.....	107
II.1.4.1. Cinétique de dégradation	109
II.1.4.2. Productions gazeuses	111

II.1.4.3. Influence de la sous-ventilation à un flux de 30 kW.m^{-2}	118
II.2. Essais sans inflammation de l'échantillon	121
II.2.1. Physique de la dégradation de l'échantillon.....	122
II.2.2. Mise en évidence de l'influence de la densité surfacique de flux incident.....	129
II.2.2.1. Effet sur la cinétique de dégradation.	129
II.2.2.2. Gaz produits pendant la dégradation	130
II.2.2.3. Résultats sous 5% d'O ₂	135
II.2.3. Etude de l'influence de la ventilation en absence d'inflammation. .	137
II.2.3.1. Cinétique de dégradation	140
II.2.3.2. Productions gazeuses : CO, CO ₂ et hydrocarbures.....	143
II.2.3.3. Résultats sous 50 kW.m^{-2}	149
III. Conclusion du chapitre et perspectives.....	157

Le premier chapitre a eu pour objet de mettre en place un outil permettant de déterminer les possibilités ou non d'auto-inflammation d'un mélange de gaz issus d'une combustion sous-ventilée. L'objet du présent chapitre est de justement caractériser l'effet du confinement (et de la sous-ventilation en découlant) sur la dégradation d'un matériau solide.

En l'occurrence le solide testé a été du Polyéthylène Haute Densité (PEHD), le dispositif expérimental employé étant le Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée (CCAC). Les investigations menées ont eu pour but d'étudier l'influence de l'énergie apportée au matériau (ce qui peut être assimilé à la puissance du feu) et de l'atmosphère (pratiquement, la concentration d'oxygène) dans laquelle se déroule l'essai sur la dégradation du PEHD. L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats des essais effectués.

Tout d'abord, le dispositif expérimental employé sera décrit, et la fiabilité des résultats sera démontrée. Ensuite, l'analyse de l'influence de la sous-ventilation et la densité surfacique de flux incident fixée sur la dégradation seront étudiés précisément. Certains essais ayant donné lieu à une inflammation (pilotée) et d'autres non, les deux cas seront distingués.

I. Mise en place du C.C.A.C.

I.1. Dispositif expérimental et protocole opératoire

I.1.1. Matériau testé

Les échantillons testés dans le dispositif expérimental sont des plaques de PEHD auquel a été ajouté du carbone afin de le protéger vis-à-vis des UV (lui donnant ainsi une coloration noire). Le nom commercial de ce composé fabriqué par la société ENSIGNER est le TECAFINE PE. Sa composition est la suivante :

Constituants	Proportions
C	85,5 %
H	14,1 %
Cl	0,6 %
O	< 0,30 %
S	< 0,20 %
N	< 0,10 %
Total	100,5 % ⁸
H ₂ O	1,93 %

Tableau 8: Constituants élémentaires du PEHD-Carbon Black

Sachant que lors d'un incendie dans un local la dégradation des matériaux va dépendre de la puissance du feu ainsi que de la quantité d'oxygène disponible, l'effet des variations de ces deux paramètres va être évalué au cours des essais réalisés. La densité surfacique d'énergie reçue par un solide présent dans un local où un feu s'est déclenché est de l'ordre de quelques dizaines de kW.m^{-2} . Donc, les échantillons de PEHD seront soumis à deux densités surfaciques de flux incident : 30 (ce qui est faible) et 50 kW.m^{-2} (qui représente une valeur relativement importante). Par ailleurs afin d'étudier la conséquence de la sous-ventilation du foyer, la dégradation du PEHD s'effectuera dans un milieu où des concentrations d'oxygène comprises entre 0% et 21% seront imposées.

⁸ Les proportions de C+H sont fournies avec une incertitude absolue de 0.8% d'où un total de 100.5%

En cas d'incendie dans un local la concentration d'oxygène est au maximum de 21% initialement et décroît peu à peu sous l'effet du feu et du confinement. Donc, pour chacune des deux densités surfaciques de flux incident indiquées ci-dessus, la dégradation du TECAFINE PE sera étudiée dans une atmosphère de 21% (air normal), 17%, 15%, 10%, 5%, 0% (azote pur) d'O₂. Ces valeurs permettent donc de balayer toutes les concentrations d'oxygène qui peuvent être rencontrées en cas d'inflammation dans un milieu confiné. Pour chaque essai, afin de ne pas fausser les résultats, la concentration d'oxygène sera maintenue constante dans l'enceinte où se déroule la dégradation.

I.1.2. Dispositif expérimental

Comme indiqué ci-dessus, lors d'un incendie dans une enceinte confinée, la quantité d'oxygène disponible pour l'oxydation des gaz de pyrolyse diminue. Il est ainsi primordial de caractériser le comportement des matériaux lors de leur dégradation thermique dans une atmosphère comportant moins de 21% d'oxygène. Le Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée (ou CCAC) permet de décrire les aspects physiques (changements d'états du matériau, cinétique de dégradation, évolution de la température du matériau, etc.) et chimiques (gaz produits) de cette dégradation. Ceci n'est pas la simulation d'un incendie mais une étude à échelle intermédiaire : les échantillons testés sont des parallélépipèdes de base carrée 100 cm² et de 1,5 cm de profondeur, pesant ~130 g. Afin d'appréhender pleinement l'impact, en termes de cinétique de dégradation et productions gazeuses, d'un incendie sur les matériaux, cette étude doit être complétée par des études en Analyse Thermo-Gravimétrique à échelle microscopique (échantillon pesant quelques mg) et d'autres à échelle réelle.

Le CCAC est un outil expérimental dont le principal apport par rapport au Cône Calorimètre classique est de permettre l'étude de la dégradation thermique de matériaux solides dans une atmosphère dont la concentration en oxygène est inférieure à 21% et dont la composition est maintenue constante (d'où l'appellation « atmosphère contrôlée »). L'étude faite dans ce dispositif permet de caractériser, pour une atmosphère donnée, l'évolution de la vitesse de perte de masse de l'échantillon et les émissions gazeuses qui en résultent en fonction de l'énergie qui lui est apportée. Celle-ci est caractérisée par la densité surfacique de flux incident, elle aussi imposée par l'opérateur. De plus pour chaque valeur de cette dernière grandeur, faire varier la composition de l'atmosphère dans l'enceinte permet de comprendre

l'impact du confinement sur l'inflammation ou pas du matériau, sa cinétique de dégradation, ainsi que les gaz produits par cette-dernière.

Dans le CCAC, l'échantillon est placé dans une enceinte fermée et étanche de 33 cm de côté en acier. Afin de reproduire le confinement, un mélange air/azote de composition ajustable est introduit. Le débit d'entrée et la composition du mélange sont imposés par l'opérateur.

Le dispositif s'inspire directement du cône calorimètre (noté C.C) et représenté à la figure 15. Ce dispositif a été décrit en détail par Luche et al [31].

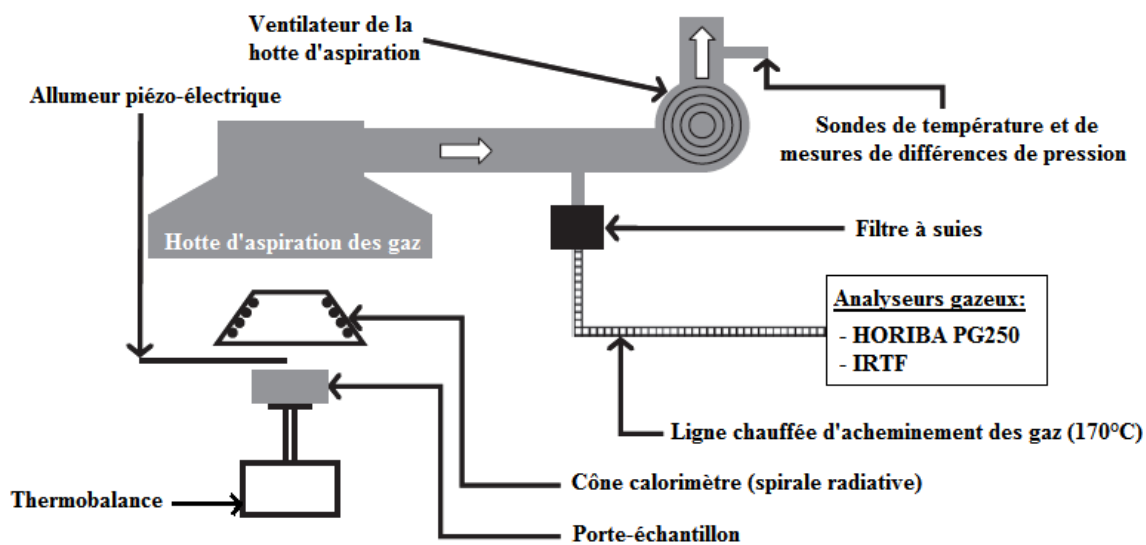


Figure 15: Schéma du dispositif expérimental du cône calorimètre employé au laboratoire suivant la norme ISO 5660. Tiré de [31].

A l'heure actuelle, il n'existe pas de normes décrivant avec précision le dispositif du cône calorimètre à module de contrôle d'atmosphère. Afin de définir un dispositif permettant l'obtention des résultats nécessaires à la bonne réalisation de la présente étude, un travail a été conduit en deux étapes principales :

- La réalisation d'essais préliminaires permettant de déterminer l'influence de conditions opératoires et du montage sur les résultats de décomposition thermique du PE.
- Une veille bibliographique des essais précédemment réalisés sur ce type de dispositif.

I.1.2.1. Conception du dispositif : confinement et extraction des gaz.

Le montage mis en place et utilisé est issu des travaux au NIST de Mulholland et al. [33], enrichi par la prise de connaissance des travaux menés au Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE) par Marquis et al. [34]. L'échantillon dans son porte-échantillon est placé dans une enceinte cubique de 33 cm de côté, en bas de laquelle sont situés les deux arrivées de gaz qui permettent de faire entrer le mélange comburant Air/Azote dans l'enceinte. L'ensemble « échantillon + porte-échantillon » est placé sur une thermo-balance, sous le dispositif chauffant (spirale radiative).

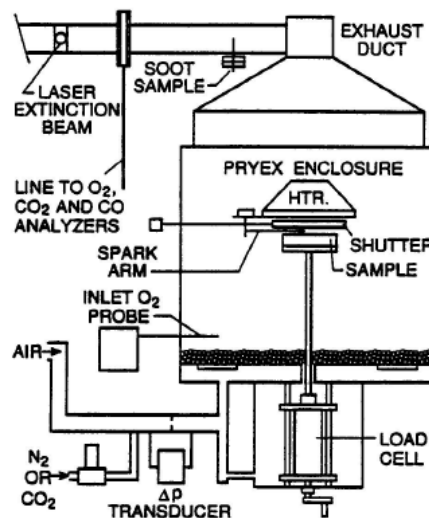


Figure 16: Schéma du dispositif de CCAC mis au point par Mulholland et al. [33]

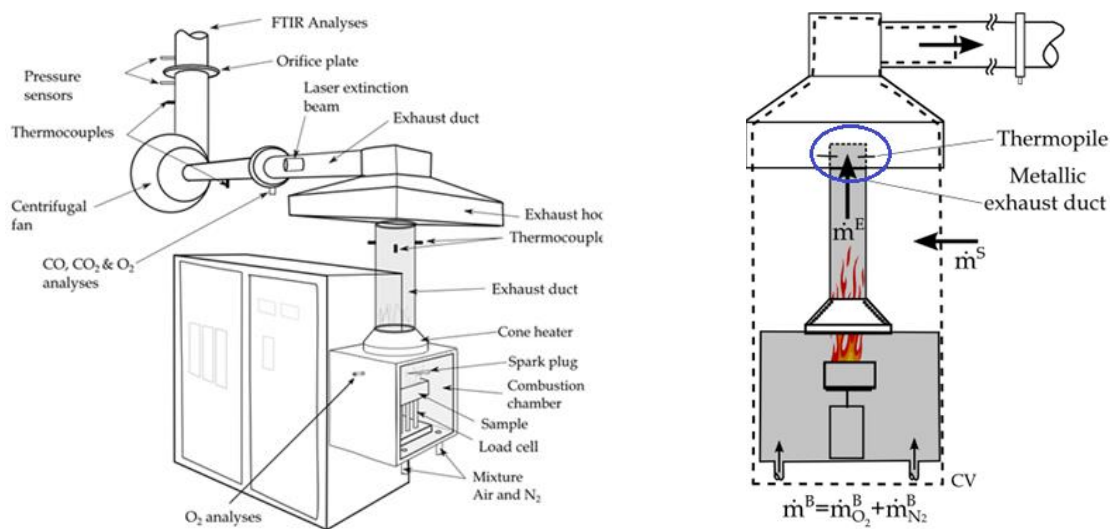


Figure 17: Dispositif (représentation détaillée, schéma) employé au LNE. Tiré de [34].

Plusieurs questions se sont imposées, notamment sur l'évacuation des gaz de pyrolyse et de combustion. En effet, l'acheminement aux analyseurs doit se faire via une cheminée afin d'éviter de polluer les mélanges produits avec l'oxygène de l'air extérieur. Les gaz sont prélevés en continu au niveau d'un anneau, percé de douze trous. Afin de garantir la représentativité des résultats obtenus, cet anneau de prélèvement ne doit pas se situer au sein de la flamme (au sein de laquelle la chimie évolue constamment), tout en étant le plus proche possible de celle-ci, afin que les produits n'aient pas le temps de se recondenser (dans les parois de la cheminée ou dans les lignes chauffées). De plus, les essais réalisés par Marquis et al. [34] au sein du LNE ont montré que si les gaz n'étaient pas suffisamment refroidis au cours de leur trajet dans les cheminées, ils risquaient de s'enflammer au contact de l'oxygène avec l'air extérieur. La longueur de la cheminée doit donc être telle que les gaz de combustion soient suffisamment frais à la sortie pour ne pas s'enflammer au contact de l'air frais. La solution retenue est donc : une cheminée verticale de 60 cm de long est vissée sur l'évacuation du caisson (au-dessus de la spirale radiative), un coude lui succède et la relie à une cheminée horizontale de 80 cm de long. Au moyen d'un autre coude celle-ci débouche dans une hotte ouverte (l'ensemble de ce dispositif est schématisé en figure 18 ci-après). L'étanchéité au niveau des différentes liaisons est assurée par du joint réfractaire.

Le premier coude permet de casser la flamme. En effet, en cône ouvert, pour des densités surfaciques de flux incident de 50 kW.m^{-2} , celle-ci peut monter à 50 cm au-dessus de la spirale radiative du cône. En cône fermé, si l'intensité de la flamme peut baisser suite au défaut d'oxygène (même sous 21% d' O_2), la hauteur atteinte par la flamme peut augmenter suite à ce même défaut car la flamme « cherche » l'oxygène (tout comme c'est le cas des « flammes fantômes » dans des locaux pauvres en oxygène). En raison de ce qui a été expliqué sur la position de l'anneau de prélèvement, celui-ci se situe dans la cheminée horizontale, 20 cm après la sortie de ce coude. Au niveau de l'anneau de prélèvement, la température des gaz est de l'ordre de 400°C au maximum. Cette mesure a été faite en préliminaire aux essais de dégradation du PE. Par ailleurs, concernant le risque d'inflammation des gaz en sortie, les gaz parcourent 140 cm (débit d'une centaine de L.min^{-1}) avant de déboucher dans la hotte. Les cheminées sont en acier, mesurent 10 cm de diamètre intérieur et leur paroi fait 1-2 mm d'épaisseur. De plus, la salle d'expérience est à une température d'environ 20°C . Donc, par convection et rayonnement, les gaz sont fortement refroidis et, si dans la flamme ils sont à des températures comprises entre 400 et 600°C , ils sortent à des températures de 100°C au maximum, ce qui garantit l'absence d'inflammation à la sortie, qui perturberait la mesure.

Enfin, concernant l'évacuation des gaz, la dernière question porte sur les débits de circulation des gaz. Quel débit imposer en entrée pour que, quelle que soit la concentration d'oxygène imposée par l'opérateur via le mélange Air/Azote créé, la composition du mélange reste bien homogène ? En effet, le risque est que, si le débit d'entrée est trop faible, l'oxygène soit consommé avant d'arriver à la surface de l'échantillon. Par ailleurs, quel débit imposer en sortie pour qu'il y ait une bonne circulation des gaz dans les cheminées et que les gaz de pyrolyse ne « stagnent » pas dans la chambre contenant l'échantillon ?

Les essais réalisés au sein du LNE par Marquis et al. [34] sur du PMMA (Polyméthacrylate de Méthyle, Plexiglas®) ont conduit à utiliser un débit d'introduction des gaz de **140 L.min⁻¹**. En effet, en deçà de 90 L.min⁻¹ l'homogénéité de la concentration d'O₂ dans le caisson ne peut être assurée (et donc la quantité d'oxygène à la surface de l'échantillon ne peut être maîtrisée). En revanche, au-delà de 180 L.min⁻¹, la flamme qui se forme au-dessus de l'échantillon risque d'être soufflée. En outre, les études de Marquis et al. [34] ont montré que, à partir du moment où le débit d'entrée du mélange était compris entre les bornes mentionnées ci-dessus (90 et 180 L.min⁻¹), sa valeur n'avait pas d'influence sur la cinétique de la dégradation du PMMA. Donc, le choix de fixer le débit d'entrée du comburant à 140 L.min⁻¹ pour tous les essais n'est pas dommageable pour la suite. Enfin, le débit imposé en sortie par la hotte d'extraction du LNE étant de 24 L.s⁻¹ soit 1440 L.min⁻¹ : il a été choisi dans le dispositif expérimental, de simplement faire fonctionner la hotte d'extraction à son régime maximum. Celle-ci n'aspirant pas uniquement les gaz de la cheminée mais également ceux de l'air extérieur, il n'y a pas de risque de perturber l'écoulement entre le caisson et la hotte d'extraction.

Le dispositif utilisé est donc schématisé sur la figure 18 ci-après.

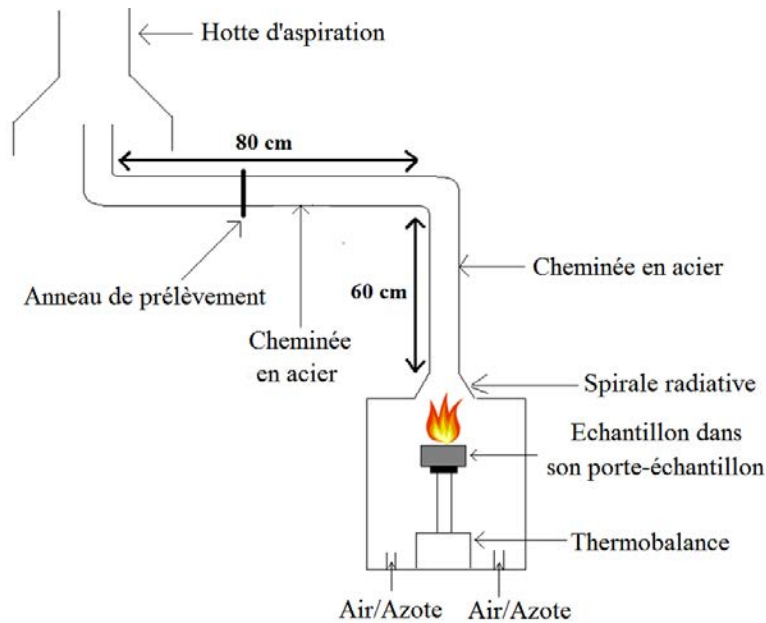


Figure 18: Représentation schématique du dispositif expérimental

Pour résumer, l'échantillon dans son porte-échantillon est placé sur le plateau d'une thermobalance et l'ensemble est situé dans une enceinte cubique de 33 cm de côté en acier inoxydable. Une des faces du cube est une porte, vitrée dans sa partie supérieure, permettant l'introduction de l'échantillon et la surveillance de la dégradation.

Au bas de cette enceinte se trouvent deux arrivées d'un mélange Air/Azote dont des débitmètres volumiques nous permettent d'imposer la composition. Ceux-ci sont réglés de telle façon que le débit d'introduction du mélange comburant soit de 140 L.min^{-1} . Quatre sondes horizontales sont placées au niveau de la surface de l'échantillon afin de pouvoir vérifier que la concentration d'oxygène vue par l'échantillon est bien celle souhaitée.



Figure 19: Vue d'ensemble du C.A.C.C

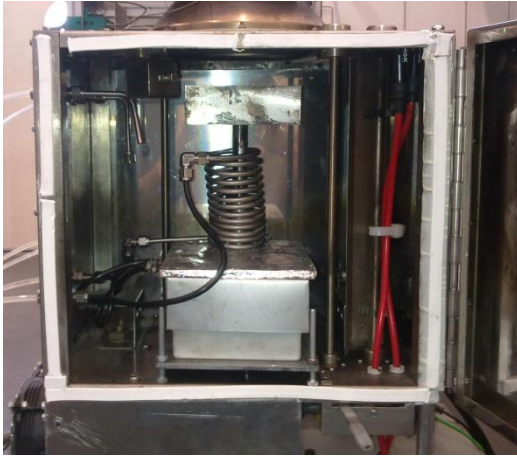
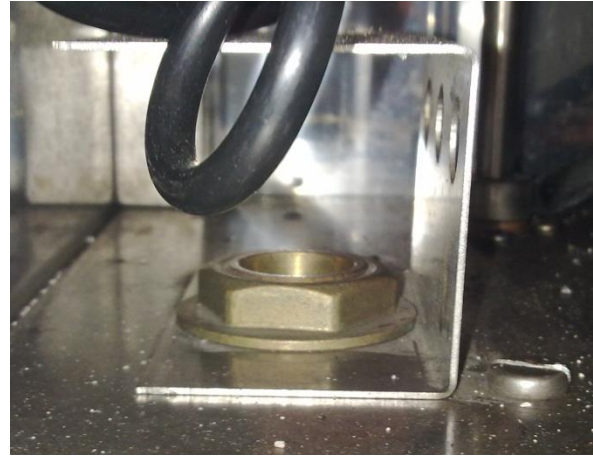


Figure 20: Caisson du CCAC

Figure 21: Point d'entrée du mélange Air/N₂ dans le caisson

Le plateau de la balance est placé de telle façon que la surface de l'échantillon soit placée à 2,5 cm de la spirale radiative, telle que le prescrit la norme ISO 5660. L'acquisition de la masse se fait en continue (un point par seconde). A partir de cette grandeur est calculée la vitesse de perte de masse ou MLR (Mass Loss Rate, en g.s⁻¹).

Les conditions opératoires testées sont résumées dans le tableau 9 suivant :

Débit d'entrée du mélange Air/Azote	Proportion d'oxygène dans le caisson	Densité surfacique de flux incident testée
140 L.min ⁻¹	21 %	30 et 50 kW.m ⁻²
	17 %	
	15%	
	10 %	
	5 %	
	0 %	

Tableau 9: Conditions expérimentales testées en CCAC

I.1.2.2. Acquisition de la masse et nouveau porte-échantillon.

L'enjeu des expériences réalisées durant cette thèse a été de caractériser le déroulement de la dégradation suivant l'énergie reçue et le confinement. Deux grandeurs ont alors été systématiquement étudiées :

- La vitesse de la dégradation
- Les gaz libérés (nature et quantité).

La cinétique de la dégradation se caractérise par la vitesse de perte de masse. Celle-ci est identique à celle employée par Luche et al. [32] en cône ouvert et décrite par la norme ISO 5660. La seule différence a consisté en l'adjonction d'une spirale réfrigérante (cf. figure 21) au sein de laquelle circulait de l'eau froide. En effet, en cône ouvert, la thermobalance est naturellement refroidie par l'air ambiant. En revanche en cône fermé, la spirale radiative est portée à des températures de l'ordre de 700°C et l'ensemble de l'enceinte est relativement isolé de l'air extérieur par les parois de l'enceinte. De fait la température dans l'enceinte monte à plus de 80°C. Il a fallu peu de temps avant de se rendre compte que la balance avait un comportement erratique lorsqu'elle n'était pas protégée thermiquement. L'ajout d'une spirale a permis de refroidir suffisamment pour qu'elle puisse fonctionner normalement même pendant de longs essais. La balance est contrôlée via une console qui est reliée au logiciel MLCCalc via une carte d'acquisition FTT « MLCCalc Interface ». Ce logiciel a notamment pour rôle d'assurer l'acquisition de la masse à chaque seconde (acquisition en continue), de l'échantillonner toutes les cinq secondes et de calculer la vitesse de perte de masse en suivant la norme ISO 5660.

Les échantillons testés dans le dispositif sont des plaques de Polyéthylène Haute Densité de base de $10 \times 10 \pm 4$ cm² pour $1,5 \pm 0,1$ cm d'épaisseur. Ils pèsent en moyenne entre 125 et 135 g soit moins de 10% de la masse du porte-échantillon de la norme ISO 5660. Celui-ci est donc relativement lourd (ce qui perturbe la mesure de l'évolution de cette grandeur ci) et s'est trouvé être peu étanche (ce qui entraîne des erreurs non négligeables dans l'évolution de la masse sur la mesure de la masse quand l'échantillon fond et se répand hors de l'échantillon). En outre, en accord avec la norme ISO 5660, son fond a été recouvert d'une couche d'isolant (laine de roche) de plusieurs cm d'épaisseur ce qui a introduit un artefact thermique non négligeable. En effet, au cours de l'essai, vient un moment où les échantillons finissent par être chauffés par l'isolant ce qui accélère grandement leur dégradation ; cette accélération étant traduite par l'apparition d'un pic de MLR avant l'extinction de la flamme. Cependant ce

n'est qu'un biais expérimental et ne traduit pas le passage d'un comportement thermiquement épais (gradient de température dans l'échantillon suivant une dimension, en l'occurrence la profondeur) à thermiquement fin (même température suivant cette même dimension) comme pouvait le laisser supposer ce pic de MLR. Par conséquent, en s'inspirant de Steinhaus [35] un porte-échantillon en aluminium a été conçu. Ses dimensions sont données dans le schéma ci-dessous (un rapide dimensionnement est présenté en annexe n°3):

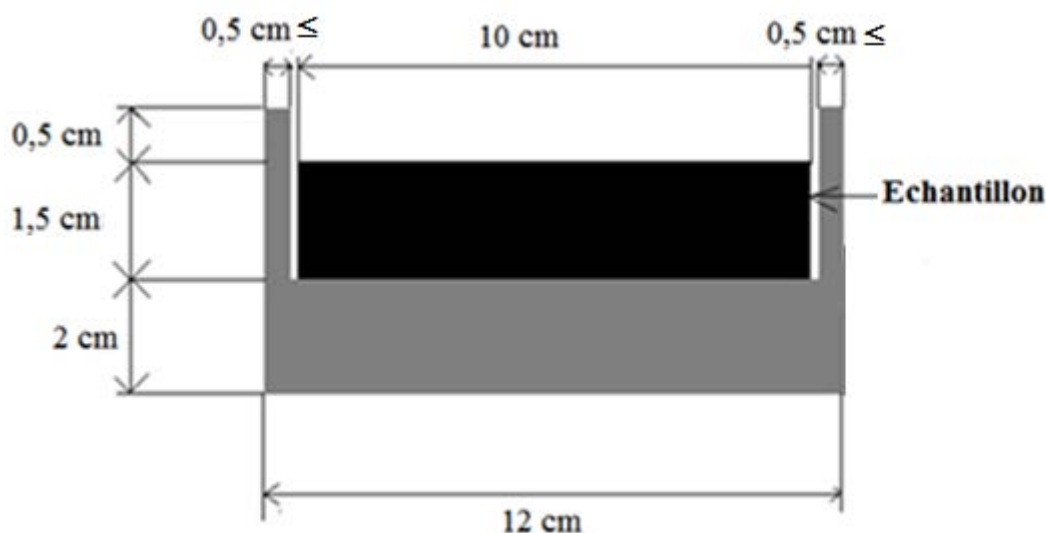


Figure 22: Echantillon de Tecafine PE + Porte-échantillon en aluminium

Celui-ci est légèrement plus grand que l'échantillon ce qui permet d'éviter que, en cas de fonte de l'échantillon, celui-ci se répande hors du bac. De plus, il pèse 825 g, ce qui rend la mesure de la masse de l'échantillon plus fiable qu'avec le support de la norme ISO 5660. Enfin, l'aluminium étant un bon conducteur, la température du fond de l'échantillon est toujours inférieure à la température de la face arrière de l'échantillon, avec laquelle il est en contact. Par conséquent, comme cela se verra dans les courbes qui seront présentées dans la suite, l'artefact thermique est absent.

I.1.2.1. Identification et quantification des gaz.

Enfin, l'analyse des émissions gazeuses concerne deux aspects :

- La vérification de la concentration d'oxygène au sein du caisson.
- La caractérisation des produits de décomposition thermique et de combustion selon les conditions opératoires.

Il peut y avoir des soucis d'homogénéité de la répartition d'O₂ dans le caisson et la concentration de dioxygène peut ne pas être celle imposée par l'opérateur en entrée. L'homogénéité du mélange Air/Azote dans le caisson sera donc vérifiée à l'aide de 4 sondes débouchant en haut de l'enceinte, à gauche et à droite autour du porte-échantillon (à 3 cm environ de la surface, les points de prélèvement étant à la même hauteur que celle-ci).

Les produits de décomposition thermique et de combustion sont quant à eux caractérisés par l'intermédiaire d'une chaîne analytique composée de deux analyseurs : un analyseur Horiba et un analyseur IRTF, de marque Thermofisher (Thermo-Nicolet 5700).

L'analyseur Horiba, type PG250, permet de mesurer les concentrations d'O₂ de CO et de CO₂. Deux ont été utilisés au cours de l'essai. Un a été relié à quatre points de prélèvement situés dans le caisson au niveau de la surface de l'échantillon afin de s'assurer de la concentration d'oxygène vu par celui-ci et un autre à l'anneau de prélèvement pour l'analyse des gaz issus de la dégradation thermique de l'échantillon. Un point de mesure est effectué par seconde. Sachant que les essais ont duré au minimum 15 minutes, on peut considérer que la mesure s'est faite en continu. Le débit d'échantillonnage est de 90 mL.s⁻¹ (ce qui implique un temps de circulation dans les conduites de l'ordre de 5-6 secondes entre le point de prélèvement et l'analyseur).

Le CO₂ et le CO sont mesurés par spectroscopie infra-rouge non dispersif. Pour quantifier le dioxygène, la méthode paramagnétique est utilisée. La calibration de l'Horiba se fait en deux étapes : tout d'abord une calibration sous air ambiant pour faire le « zéro » de tous les gaz sauf l'O₂ (sachant que le CO₂ représente 0,05% de l'air, tandis que CO en est absent). Puis une calibration est effectuée, en utilisant un mélange étalon contenant 0,03% de SO₂, 0,05% de CO et de NO, 18% de CO₂ et 0% d'O₂.

L'analyseur Infra-Rouge par Transformée de Fourier (IRTF) Thermo-Nicolet 5700, quant à lui permet de mesurer les quantités de CO, CO₂, H₂O, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, (mesures en µL.L⁻¹). Les gaz sont acheminés de l'anneau de prélèvement par le biais de lignes chauffées (à 170°C) qui permettent d'éviter leur condensation avant d'atteindre l'analyseur. Celui-ci est relié à l'anneau de prélèvement. Un point de mesure a été effectué toutes les quatre secondes (chaque point étant la « moyenne » de quatre autres points, un par seconde, ceci permettant d'éliminer le bruit de mesure) et donc la mesure peut être considérée comme s'effectuant en continu. Le débit de prélèvement étant de 2 L.min⁻¹, la chambre ayant un

volume de 100 mL et les lignes faisant près de 2 m, les gaz mettent environ 12 s à aller du point de prélèvement à l'analyseur.

Le fait que cet analyseur puisse en continu analyser autant de gaz (et non pas trois dont les bandes d'absorption sont connues et ne se chevauchent pas comme l'Horiba) repose sur la présence d'un interféromètre de Michelson dont un miroir est mobile (ce qui implique plusieurs différences de marche et donc permet l'acquisition de plusieurs gaz à partir d'une source). Un laser émet un rayon qui traverse ce dispositif optique : les rayons ainsi produits traversent alors une chambre où est contenu le mélange de gaz à analyser (le nombre de traversées peut être imposé par l'opérateur et correspond à la période d'acquisition d'un spectre d'absorbance). A noter que le spectre d'absorption obtenu est issu d'un interférogramme. Il consiste donc en un signal discret. Ce signal lumineux est envoyé vers des cellules photo-électriques qui le transforment en signal électrique. Ce signal discret est transformé en signal continu par transformée de Fourier inverse ce qui permet d'obtenir l'absorbance ou la transmittance du mélange en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde (celui considéré évoluant entre 750 et 4000 cm^{-1}).

L'appareil utilisé au sein du laboratoire est étalonné de la façon suivante. Pour chaque gaz, plusieurs mélanges avec du N_2 (la dilution du gaz variant d'un mélange à l'autre) traversent la chambre des gaz. Le spectre d'absorption correspondant est alors enregistré. Pour tous les hydrocarbures sauf le CH_4 les bornes sont 5 et 1000 $\mu\text{L.L}^{-1}$. En ce qui concerne le CH_4 le maximum est de 3000 $\mu\text{L.L}^{-1}$, pour le CO de 5000 $\mu\text{L.L}^{-1}$ et pour le CO_2 de 5% volumique (soit 50 000 $\mu\text{L.L}^{-1}$). H_2O , quant à lui, est étalonné en amenant de l'air du laboratoire à circuler dans le circuit d'étalonnage de l'appareil. Connaissant l'humidité relative, il est possible d'associer au spectre obtenu une concentration d'eau. Néanmoins cette méthode est peu fiable et va servir essentiellement à la détection d'eau et pas à sa quantification. Une fois tous ces spectres réunis, un pour chaque gaz est sélectionné et ils sont alors superposés. Les pics d'absorption des différents gaz sont alors relevés et répertoriés en faisant attention que deux pics de deux gaz différents ne se chevauchent pas. Si tel est le cas, les interférences avec les autres gaz sont également relevées. Ainsi pour l'identification de chaque gaz, un domaine spectral d'absorption (avec les gaz qui interfèrent) est déterminé. Pour la quantification, l'intensité absorbée, ou émise, permet de la connaître. Toute cette procédure d'étalonnage ainsi que le traitement des spectres obtenus se font sur le logiciel TQ-Analyst du pack OMNIC.

L'analyseur Horiba PG250 et l'IRTF qui prélèvent au niveau de la cheminée horizontale sont branchés sur un pistolet d'acquisition chauffé muni de filtres qui permet d'éliminer une partie des suies dans les gaz prélevés (diamètre variant entre 1 et 0,5 mm). De même au sein de l'Horiba PG 250 se trouve un condenseur et d'autre filtres pour éliminer les suies résiduelles ainsi que les vapeurs qui pourraient se recondenser (eau essentiellement). Quant aux lignes chauffées qui amènent les gaz prélevés à l'IRTF, elles traversent au préalable par un four chauffé à 170°C à l'intérieur duquel un filtre permet d'éliminer les dernières suies.

I.1.3. Protocole opératoire

Cette partie va décrire l'ensemble des préparatifs des essais, et de leur déroulé. La première étape consiste à étalonner le flux émis par la spirale radiative. Après avoir protégé la balance par une plaque d'isolant, un fluxmètre est placé à $2,5 \pm 0,10$ cm de la spirale radiative, la partie mesurant étant placée au centre de la spirale (le flux incident est uniforme à la surface de l'échantillon). Le fluxmètre est refroidi par eau.

La température de la spirale est contrôlée par le régulateur de température EURO THERM PID 3200. Elle est imposée en consigne par l'opérateur et sa valeur effective est indiquée sur ce même régulateur : trois thermocouples placés sur la spirale permettent son contrôle. Le fluxmètre, est relié via la carte d'acquisition FTT « MLCCalc Interface » au logiciel MLCCalc. Sur ce logiciel est indiquée la densité surfacique de flux souhaitée pour l'essai (30 ou 50 kW.m⁻² en l'occurrence) et la valeur relevée par le fluxmètre. Lorsque celle-ci se stabilise à la valeur de consigne $\pm 1\%$ pendant une minute, il est considéré que la densité surfacique de flux incident réelle sera constante au cours de l'essai et égale à la valeur de consigne.

Une fois cette densité surfacique de flux incident fixée, les pales isolant la spirale radiative sont fermées et la tare de la balance est effectuée avec le porte-échantillon. Celui-ci est alors retiré, une protection de quartz placée sur le plateau de la balance, et la porte de l'enceinte fermée. Les débits d'arrivée de N₂ et d'air sont alors réglés de façon à obtenir la concentration d'oxygène souhaitée dans l'enceinte. Une fois que les analyseurs Horiba PG250 branchés respectivement sur l'enceinte et sur l'anneau de prélèvement indiquent tous deux (avec 0,7% d'écart maximum entre les valeurs indiquées par les deux analyseurs) la concentration d'oxygène souhaitée (à 0,5-0,7% près) un délai de cinq minutes est nécessaire pour considérer que l'atmosphère gardera la composition souhaitée pendant tout l'essai.

Une fois cela fait, l'échantillon est placé dans l'enceinte. Ceci passant par l'ouverture et la fermeture de la porte du caisson il est nécessaire d'attendre à nouveau que la concentration d'oxygène retourne à la valeur souhaitée. Celle-ci est vérifiée avant le lancement de l'essai. L'attente ne doit pas trop durer car si les pâles sont trop chaudes celles-ci finissent par chauffer la surface de l'échantillon et celui-ci risque de se dégrader.

Ensuite, sur le logiciel MLCCalc la ligne de base de mesure de la masse de l'échantillon (masse de l'échantillon préalablement mesurée et indiquée) est relevée. Au bout d'une minute (au cours de laquelle la proportion d'oxygène dans l'enceinte vaut la valeur imposée par le mélange N_2 /Air) les pâles sont ouvertes, l'allumeur piézo-électrique est placé (et allumé) et l'acquisition de la masse est lancée. Quelques secondes avant, l'acquisition et l'enregistrement des concentrations et des spectres est lancée sur l'Horiba et l'IRTF. Les temps d'inflammation et d'extinction sont relevés ; lorsque l'échantillon s'enflamme, l'allumeur est ôté. Tout au long de l'essai il est nécessaire de s'assurer que :

- La concentration d'oxygène dans l'enceinte est constante (ce qui est le cas à chaque essai sauf dysfonctionnement majeur résultant d'une obstruction plus loin par les suies par exemple).
- La dépression au niveau de l'anneau de prélèvement reste bien égale à 0,8 bar relatif tout au long de l'essai. Si elle chute cela signifie qu'il y a un bouchon de suies (ou de goudrons) dans les canalisations.

L'essai s'arrête lorsque :

- La masse de l'échantillon n'évolue plus (fluctuations d'une amplitude de l'ordre de 0,2 g autour de la valeur moyenne)
- Les valeurs de concentrations de CO , CO_2 n'évoluent plus (et sont repassées à 0 ou du moins des valeurs très petites devant la valeur maximale obtenue pendant l'essai) et que la concentration d'oxygène retrouve sa valeur initiale.
- La courbe d'absorbance affichée sur l'IRTF est à 0 (ou n'évolue plus).

I.2. Evaluation des incertitudes

Les grandeurs mesurées durant les essais sont la masse de l'échantillon et les concentrations des gaz. Les grandeurs calculées sont la vitesse de perte de masse et les taux de production. L'objet de cette partie va être de déterminer l'incertitude dans l'évaluation de ces grandeurs. Elle se calcule de deux façons :

- En déterminant la valeur moyenne et l'écart-type : celui-ci caractérise la répétabilité des essais et les variations du résultat d'un essai à l'autre. Il s'agit d'une incertitude de type A, mais celle-ci ne peut se calculer a priori. Ils s'obtiennent en comparant l'écart-type à la valeur moyenne.
- En analysant les différents éléments de la chaîne d'acquisition et en déterminant l'impact des erreurs induites par ceux-ci. Ce sont les incertitudes de type B qui peuvent se déterminer a priori.

Concernant les incertitudes de type A, dans la suite les écart-types et valeurs moyenne ont été calculés sur seulement trois essais de répétabilité. Dans la très grande majorité des cas, l'écart-type obtenu a été inférieur ou égal à 10% de la valeur moyenne, ce qui permet de considérer les essais comme répétables. Néanmoins, sur les productions gazeuses, en terme de concentrations, il a été impossible d'obtenir une telle répétabilité pour tous les gaz. En cas d'inflammation cela sera notamment le cas du CO et des hydrocarbures. En effet, le CO est un produit marginal de la combustion, très minoritaire devant le CO₂ (rapport 100 entre les concentrations) et les hydrocarbures mesurés sont des gaz de pyrolyse plus ou moins oxydés et non consommés par la flamme. Ils sont donc très marginaux et leur concentration est près de mille fois inférieure à celle du CO₂. Le même phénomène se retrouve en l'absence de flammes, mais sur le CO₂ et le CO et non sur les hydrocarbures.

Pour les incertitudes de type B, l'erreur va concerner:

- Les temps d'inflammation qui ont été relevés à titre indicatif
- Les mesures des concentrations gazeuses
- L'acquisition de la masse et le calcul de la vitesse de perte de masse.

a. Temps d'inflammation

En ce qui concerne le temps d'inflammation, celui-ci est relevé lorsque l'inflammation survient après que les pâles ont été ouvertes, l'allumeur fixé, et que l'acquisition de la masse a commencé. Pour les essais réalisés sous 30 kW.m⁻² cette inflammation survient après deux minutes environ, et sous 50 kW.m⁻² après moins d'une minute. Les deux facteurs qui vont influencer sur la mesure du temps d'inflammation vont être :

- Le temps de réaction de l'opérateur
- La réponse de l'outil informatique (notamment à la pression du doigt sur le clavier pour relever le temps de lancement de l'essai, de l'inflammation, etc).

Concernant le premier paramètre, Fabien Hermouet [36] indique que celui-ci peut être considéré comme étant de l'ordre de 1 s. Néanmoins, l'inflammation du PEHD survient après une succession de flashes (durant moins d'une seconde) qui, eux, ne découlent pas sur une flamme stable à la surface de l'échantillon. En considérant que le temps mis pour s'assurer que la flamme se stabilise à la surface de l'échantillon est de l'ordre de 1 s, le temps de réaction est considéré comme 2 s. Concernant le temps de réponse de l'ordinateur, la vitesse de propagation du signal électrique est de l'ordre de 10^8 m.s^{-1} . En règle générale, il est considéré que le temps de trajet du signal du clavier à l'ordinateur et de l'ordre de la milliseconde [36]. Donc l'incertitude sur le temps d'inflammation sera prise égale à 1 ms.

Remarque : L'inflammation correspond à une brutale augmentation de la vitesse de perte de masse et de la production de CO_2 en raison de l'apport subit d'énergie provenant de la flamme. Au cours de l'analyse des différents essais effectués, il a été constaté qu'entre l'apparition de ces ruptures dans les évolutions des grandeurs telles que la concentration de CO_2 ou la MLR il y a soit parfaite concomitance, soit un décalage d'une ou deux secondes. Ceci confirme que considérer une erreur de deux secondes sur l'évaluation du temps d'inflammation n'est pas absurde.

b. Quantités de gaz

La concentration d'oxygène est mesurée via l'Horiba PG250. La notice technique de celui-ci fournit trois informations sur la qualité des mesures effectuées :

- La répétabilité, qui caractérise la faculté de cet analyseur à fournir les mêmes valeurs de concentrations pour des mesures successives effectuées sur un mélange donné et inchangés entre deux mesures consécutives. Le constructeur indique une erreur de 1%.
- La linéarité, qui correspond à l'aptitude de l'analyseur de suivre le rapport linéaire entre la valeur de la concentration du gaz mesuré et la valeur de concentration affichée. L'erreur indiquée est de 4%.
- La dérive de l'analyseur, qui correspond à l'écart entre les deux valeurs affichées de concentration d'un même gaz dans un même mélange à deux instants t différents. Le constructeur indique ici une dérive calculée sur vingt-quatre heures ; elle vaut 1%.

Or Romain Morlon [37] définit l'incertitude totale σ pour une grandeur donnée par la formule suivante :

$$\sigma = 2\sqrt{\sum \sigma_i^2} \quad (\text{Eq.122})$$

Où σ_i est l'incertitude absolue de chaque élément. A noter que la valeur obtenue par cette formule est une incertitude absolue et que ce qui est détaillé ci-dessus correspond à des incertitudes relatives. Donc, pour appliquer cette formule et obtenir a priori une erreur absolue, il faudrait définir une concentration de référence, ce qui paraît non nécessaire en l'occurrence. L'information qui peut donc être retirée est que l'incertitude relative maximale (en prenant en compte la linéarité, ce qui se discute) sur la valeur donnée est de 8% de celle-ci, ce qui est acceptable.

Les concentrations des autres gaz sont mesurées via l'IRTF. Le mode de fonctionnement de cet appareil a été expliqué précédemment. Les causes d'erreur peuvent être multiples étant donné le nombre d'éléments qui interviennent dans le prélèvement (multiples filtres, successions de conduites) et la mesure proprement dite des concentrations par spectroscopie (intensité de la source, interféromètre dont un des miroirs est mobile). En outre, lors de l'étalonnage, un autre dispositif de circulation des gaz que celui employé pour la mesure pendant un essai est mis en jeu, des bouteilles étalons sont employées, ce qui pourrait éventuellement introduire d'autres erreurs.

Fabien Hermouet [36] indique que, en se fiant à la bibliographie, l'incertitude commise sur l'IRTF est de l'ordre de 5% de la valeur affichée. Néanmoins, des recherches sont toujours en cours afin d'affiner cette valeur. Par ailleurs, sur plusieurs essais, ont été confrontés les résultats obtenus sur l'Horiba et l'IRTF. Outre le fait que les évolutions des concentrations ont été les mêmes d'un point de vue qualitatif, il y avait, d'un point de vue quantitatif, correspondance entre les courbes obtenues à 5% près.

c. Acquisition de la masse

La masse est mesurée par le biais d'une balance fournie par Fire Testing Technology (FTT). En ce qui concerne sa précision celle-ci est du centième de gramme, ce qui est largement acceptable puisque les masses mesurées varient entre la centaine de grammes (en

début d'essais) et à peine moins d'une dizaine de gramme en fin d'essai. Donc l'incertitude relative maximale due à la précision de la mesure de la masse de la balance est au maximum de l'ordre de 0,1%.

En outre, sur le site de FTT, il est indiqué que la dérive de la thermobalance est de 0,04% tous les 10°C à partir d'une température de 20°C. Or la température dans l'enceinte au plus fort de la combustion est de l'ordre de 100°C (température supérieure à celle de la balance bien sûr). Donc la dérive est, au maximum, de 0,32% (calculée en assimilant la température de la balance à celle de l'enceinte).

Une autre source d'erreur sur la mesure de la masse peut être la chaîne d'acquisition et de transmission des jauges de contraintes de la balance à l'ordinateur. Les jauges de contrainte comportent notamment une résistance électrique qui va permettre de convertir la déformation associée à au poids de l'échantillon pesé en un courant électrique. Ce courant va être associé à une masse affichée sur la console contrôlant la balance (allumage et tare) et va également être transmis au logiciel MLCCalc. La tare est réalisée au préalable de l'essai avec le porte-échantillon placé sur son plateau. La valeur indiquée avec seulement le porte-échantillon sur le plateau est soit de 0 g soit -0,1 g, ce qui introduit une erreur de 1% au maximum. Les jauges de contrainte qui envoient un signal analogique (variation continue avec le temps) via un câble coaxial en cuivre à une carte d'acquisition. Le signal est converti en numérique (variation discrète, encodage sur 22 bits) et est envoyé, via un autre câble, au logiciel MLCCalc où l'affichage de la masse est effectué. La perte d'information faite lors du passage du signal par les câbles est considérée comme nulle. L'erreur en revanche peut se faire sur la conversion du signal analogique en signal numérique par la carte, même si de nombreuses solutions existent pour limiter les pertes (utilisation de 22 bits pour effectuer l'échantillonnage, utilisation de câbles avec ou sans masse). L'erreur introduite par cette conversation analogique/numérique n'est pas indiquée par le constructeur. Néanmoins, Fabien Hermouet indique [36] que cette valeur peut être, en prenant un facteur de sécurité, considérée comme égale à 2%.

Donc, pour l'acquisition de la masse, l'erreur maximale est de 4,5% sur la masse communiquée à l'ordinateur.

En revanche ce raisonnement ne permet pas de connaître l'erreur sur la vitesse de perte de masse. Celle-ci est calculée via la norme ISO 5660. Cette formule permet de s'affranchir du

bruit de la mesure qui pourrait être obtenu en calculant simplement : $\frac{m(t+dt)-m(t)}{dt}$ où dt vaudrait 5 s, puisque la masse est relevée toutes les cinq secondes. Pour évaluer la validité de cette formule fournie par la norme ISO 5660, il est possible de calculer la masse totale réellement consommée en effectuant la différence entre la masse finale et la masse initiale et l'intégrale de la vitesse de perte de masse sur toute la dégradation. Les valeurs obtenues sont identiques à maximum 1% près. Ce qui est un résultat très acceptable.

Cependant, en raison du fort bruit de la mesure les données n'ont pu être utilisées sans traitement. L'exploitation de la MLR a notamment consisté à corrélérer visuellement et mathématique production gazeuse et consommation du solide ; le bruit rend cela impossible. Pour lisser les valeurs obtenues, il a fallu effectuer une moyenne mobile c'est-à-dire remplacer chaque point de la série des MLR calculées ($\{(MLR(t_i))_{i \in [0;n]}\}$ avec $t_{i-1} - t_{i+1} = 5$ s) par la moyenne d'un ensemble de points centré sur ce point donné. Il n'y a pas de critère a priori pour déterminer la taille de ces sous-ensembles. En ce qui me concerne j'ai choisi ces sous-ensemble les plus petits possibles : 2 ou 3 points pour les essais où l'échantillon solide s'est enflammé, entre 2 et 7 points en absence d'inflammation (pour des raisons de durée d'essai et de stress thermique plus important de la balance en l'absence de flamme).

L'objectif dans le fait de prendre des intervalles aussi petits est tout d'abord de ne pas traiter comme du bruit (et donc éliminer) des fluctuations de la MLR qui auraient un sens physique (i.e. qui pourraient se rattacher à une observation pendant l'essai ou sur les concentrations de gaz). Egalement, il s'est agi de ne pas polluer un trop grand nombre de points avec des valeurs qui correspondraient soit à :

- un bruit de la mesure de la masse : par exemple lors de l'inflammation la brutale élévation de la température diminue d'un coup la densité de l'air ce qui est vu par la balance et se caractérise par une valeur de MLR particulièrement élevé
- soit un phénomène physique ponctuel qui entraînerait une brutale évolution de la MLR, telle que l'inflammation par exemple qui implique que la dégradation s'accélère brusquement dans l'espace dix-quinze secondes. Lisser un trop grand nombre de points implique que la MLR avant inflammation va être artificiellement augmentée, décorréllant l'augmentation brutale de la MLR du temps d'inflammation.

Il est impossible de mesurer à chaque instant l'impact d'une telle procédure sur la valeur de la MLR, tout simplement parce que mesurer ceci reviendrait à comparer la valeur obtenue à la valeur originale qui est donc bruitée et donc devant être transformée.

Dans la suite, afin de caractériser la cinétique de la dégradation, il a été choisi de mesurer la valeur moyenne de la vitesse de perte de masse lissée sur une zone où celle-ci forme un palier. Sur cette période l'écart-type correspondant vaut moins de 10% de la valeur moyenne ce qui rend cette mesure très acceptable. Pour la même raison que précédemment, comparer cette valeur avec celle obtenue sur la même période de temps mais en utilisant la MLR non lissée n'aurait aucun sens.

Par conséquent, le critère retenu est la comparaison entre la masse consommée calculée en effectuant l'intégrale de la MLR lissée sur toute la durée de la dégradation et cette même valeur obtenue avec l'intégrale de la MLR « brute » calculée sur la même période de temps. Sur l'ensemble des essais effectués, l'écart relatif maximal relevé a été de 2%. Ce qui est un résultat largement admissible.

Donc, au terme de cette partie, les incertitudes relatives liées au matériel ont été relevées. La suite du chapitre va consister en l'analyse des essais effectués. Au cours de cette partie, la répétabilité des essais va pouvoir s'évaluer via la présentation systématique des valeurs moyennes et des écart-types (qui correspondent aux erreurs de type A).

II. Influence sur la dégradation de l'énergie apportée au PEHD et de la ventilation.

Au cours des essais effectués, deux paramètres ont été contrôlés et leur impact (cinétique, productions gazeuses) sur la dégradation du PEHD a été ainsi étudié :

- La ventilation c'est-à-dire la composition du mélange Air/Azote en entrée du caisson et donc la concentration de dioxygène disponible. Le débit d'alimentation en comburant (mélange Air/Azote) dans l'enceinte a été fixé à 140 L.min⁻¹ en accord avec Marquis et al. [34] tandis que la proportion d'oxygène a été variable, dans les proportions suivantes : 0%, 5%, 10%, 15%, 17%, 21%.
- L'énergie apportée par la spirale du radiative du cône calorimètre via la densité surfacique de flux de chaleur incident, les valeurs étudiées étant : 30 et 50 kW.m⁻².

L'influence de ces deux paramètres a été étudiée vis-à-vis des grandeurs suivantes :

- Perte de masse et vitesse de perte de masse (MLR) qui caractérise la cinétique de la dégradation
- Concentrations (en $\mu\text{L.L}^{-1}$) des gaz produits : CO₂, CO et Hydrocarbures (concentration totale notée [Hydro.]) à savoir, dans le détail, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ et C₃H₈.

Néanmoins, d'autres grandeurs sont également intéressantes, telles que : masse totale de PEHD consommée, part d'échantillon dégradé à la fin de la combustion, taux de production des espèces, rendement global de production d'un gaz, etc.

- Le taux de production $\tau(\text{Gaz})$ d'un gaz à un instant t correspond à la masse de ce gaz produite pendant une seconde par gramme de combustible solide consommé pendant une seconde à ce même instant t . Le résultat s'exprime en mg.g⁻¹.s⁻¹. En notant $M(\text{Gaz})$ la masse molaire (kg.mol⁻¹) du gaz considéré et $[\text{Gaz}]$ sa concentration ($\mu\text{L.L}^{-1}$), la formule du taux de production d'un gaz donné à un instant t quelconque de la dégradation est donc :

$$\tau(\text{Gaz}) = \frac{\frac{[\text{Gaz}] \times 10^{-6} \times \frac{140}{60}}{22,4} \times M(\text{Gaz}) \times 1000}{\text{MLR}} \quad (\text{Eq.123})$$

- Le taux de production calculé sur l'ensemble de l'essai, noté, $T(\text{Gaz})$ consiste à effectuer le rapport entre la masse totale de gaz produit pendant l'essai et la masse totale de combustible solide consommé. La formule de cette grandeur est la suivante :

$$T(\text{Gaz}) = \frac{\int_{t=0}^{\text{Fin de la dégradation}} \frac{[\text{Gaz}] \times 10^{-6} \times \frac{140}{60}}{22,4} \times M(\text{Gaz}) \times 1000 dt}{\int_{t=0}^{\text{Fin de la dégradation}} \text{MLR} dt} \quad (\text{Eq.124})$$

Les figures ci-après (n°23 à n°26) représentent l'évolution en fonction du temps de la MLR et des concentrations de CO_2 , CO et hydrocarbures totaux pour les essais à un flux de chaleur de 30 kW.m^{-2} et des concentrations d'oxygène de 21 %, 17%, 15%, 10%, 5% et 0% d' O_2 .

Remarque : Dans la suite, comme le veut la norme ISO 5660, des grandeurs moyennes calculées sur trois essais considérés comme représentatifs et répétables (ce qui se vérifiera sur les écart-types calculés). Ces valeurs moyennes sont présentées dans les tableaux présents tout au long de ce chapitre, tandis que les figures correspondent à un essai particulier (et donc non à ces valeurs moyennes).

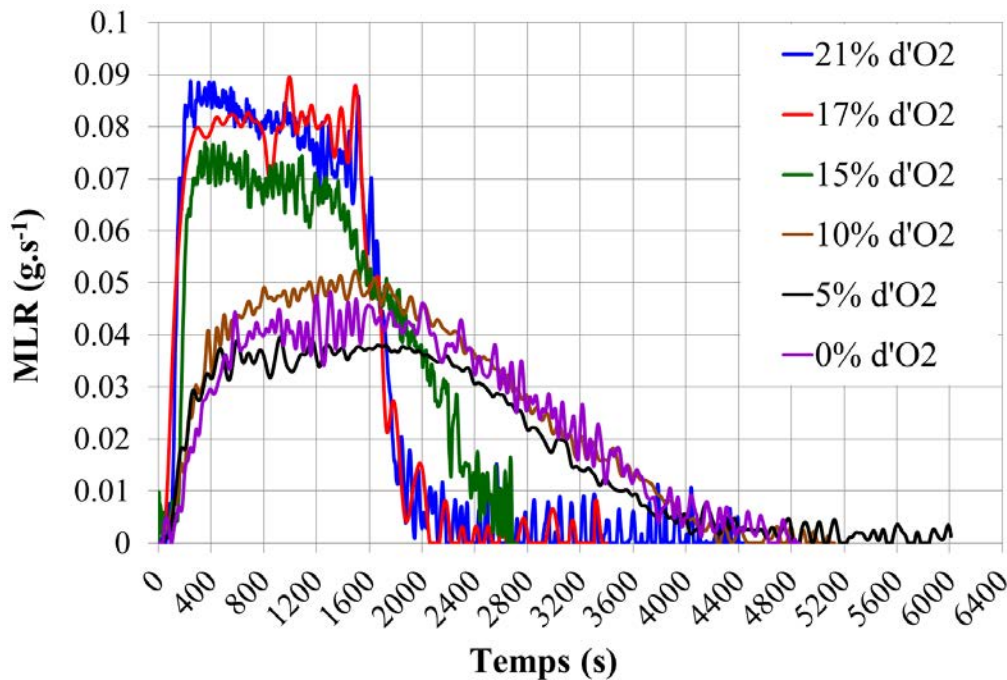


Figure 23: Evolutions temporelles de la MLR entre 0% et 21% d' O_2 et sous 30 kW.m^{-2}

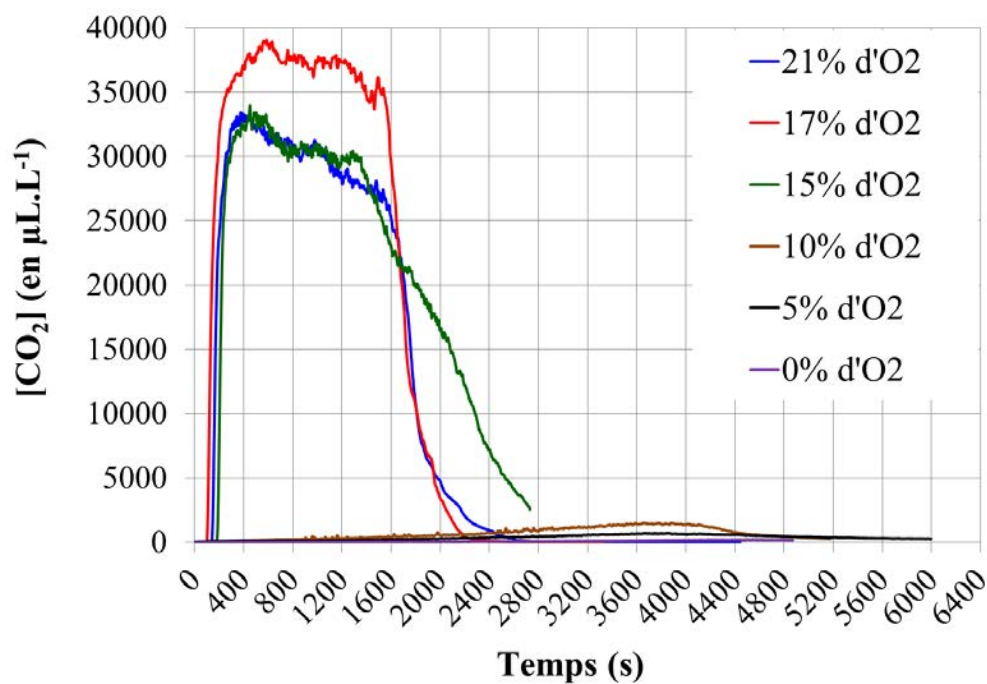


Figure 24: Evolutions temporelles de $[CO_2]$ entre 0% et 21% d' O_2 et sous 30 kW.m^{-2}

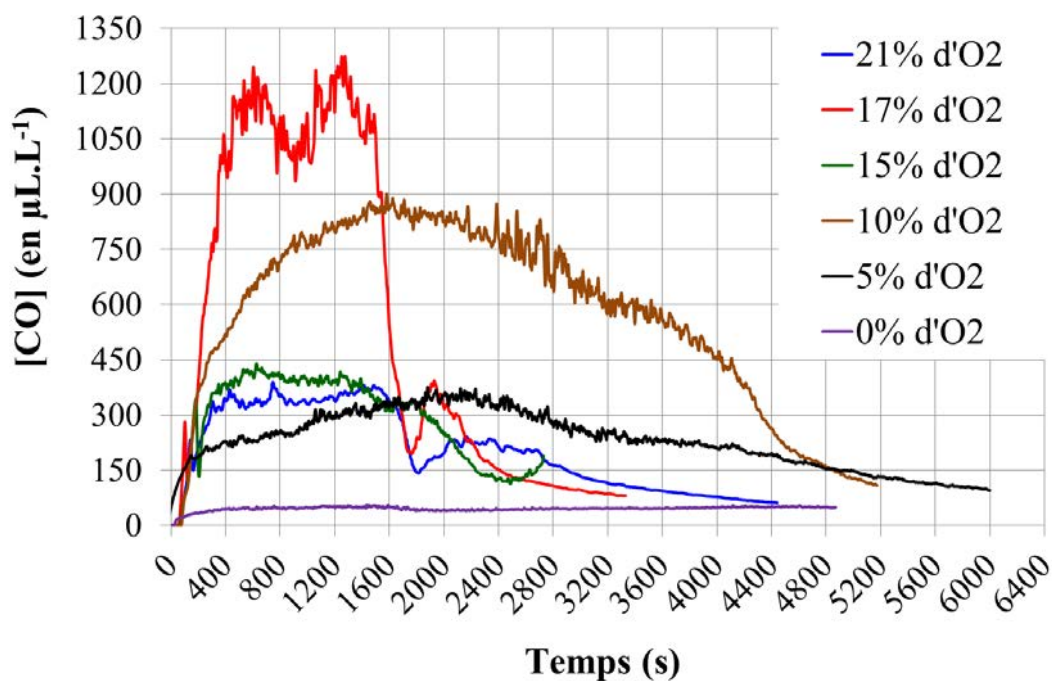


Figure 25: Evolutions temporelles de $[CO]$ entre 0% et 21% d' O_2 et sous 30 kW.m^{-2}

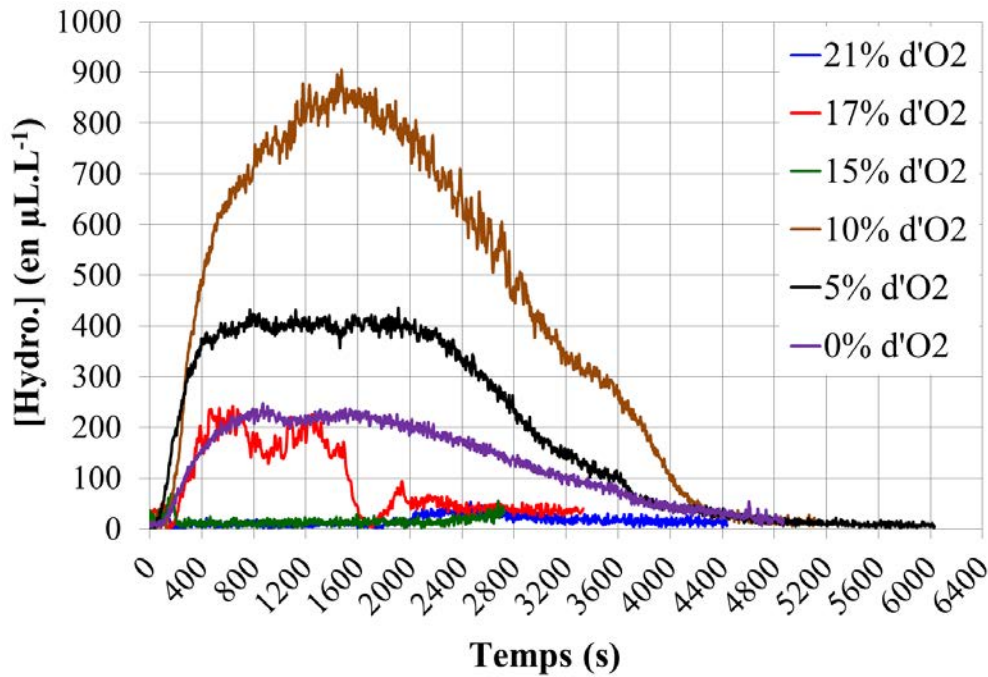


Figure 26: Evolutions temporelles de $[Hydro.]$ entre 0% et 21% d' O_2 et sous 30 kW.m^{-2}

Au regard des courbes précédentes, un écart important est observé entre les essais réalisés sous 21%, 17% et 15% d' O_2 et sous 10%, 5% et 0% d' O_2 . Sous 21%, 17% et 15% d' O_2 , l'échantillon s'est enflammé, tandis que sous les trois autres concentrations d'oxygène testées, cela n'a pas été le cas. Ce résultat conduit à la nécessité de distinguer les cas avec ou sans inflammation du solide dans la suite de l'étude.

II.1. Essais avec inflammation de l'échantillon

Dans un premier temps les différentes phases de dégradation et de combustion de l'échantillon vont être décrites. Après cette étude, l'effet du changement de la densité surfacique de flux incident sur la combustion est caractérisé. Enfin, l'influence de la concentration d'oxygène dans le milieu sera déterminée.

II.1.1. Physique de la dégradation et de la combustion

Est considérée ici la combustion d'un échantillon de PEHD à 21% d' O_2 et 30 kW.m^{-2} . Les courbes décrivant les évolutions de la MLR et des concentrations d' O_2 sont tracées en figure 27. Les courbes de concentrations de CO_2 , CO et d'hydrocarbures totaux sont présentées, quant à elles, sur la figure 28. La méthode de calibration ne permettant pas de déterminer avec

précision la concentration d'H₂O, la courbe décrivant l'évolution de cette grandeur ne sera pas présentée. La figure 29 donne l'évolution des mêmes grandeurs que précédemment mais en se restreignant à la phase d'inflammation.

Les courbes de concentration d'O₂ sont tracées en % volumique, les courbes de concentrations de CO et d'hydrocarbures en $\mu\text{L.L}^{-1}$ et, pour une raison d'échelle, celles de CO₂ en « $\mu\text{L.L}^{-1} \times 100$ ».

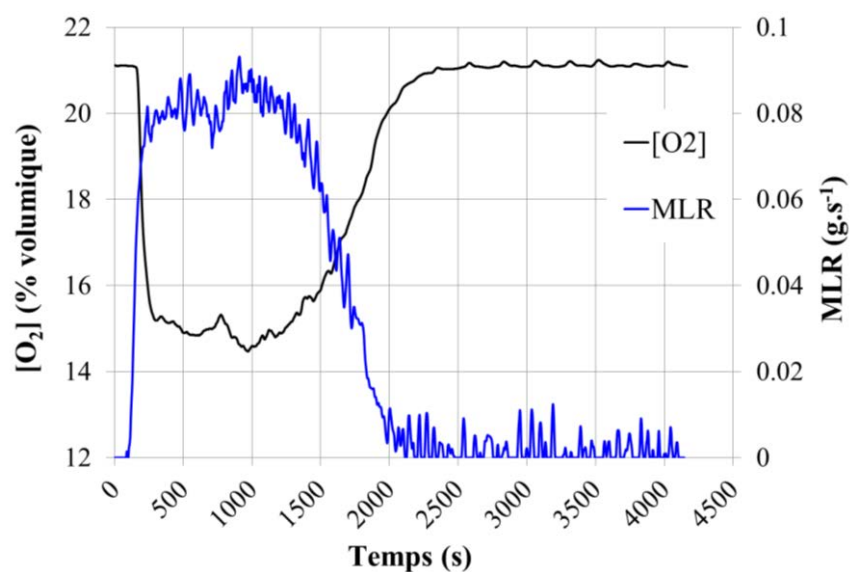


Figure 27: Représentation de la cinétique de dégradation et de l'évolution de la concentration d'oxygène résiduelle pendant la dégradation

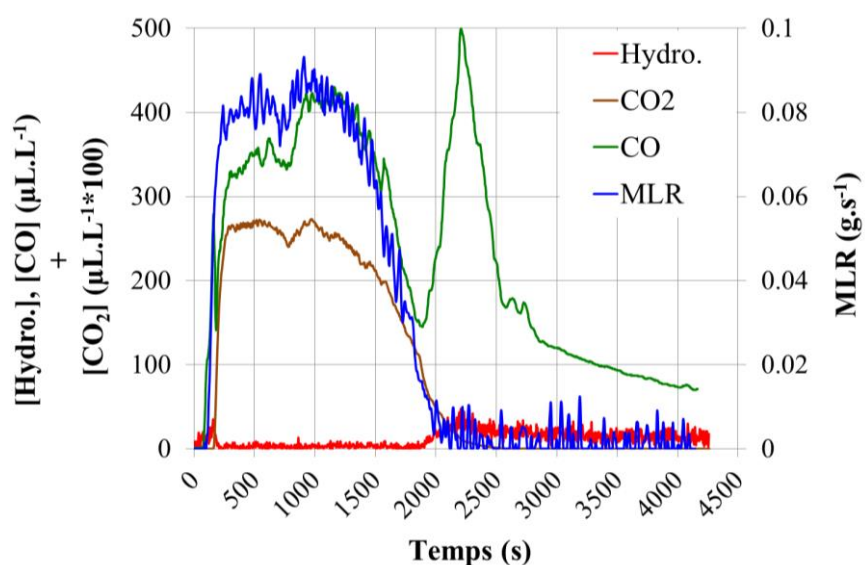


Figure 28: >

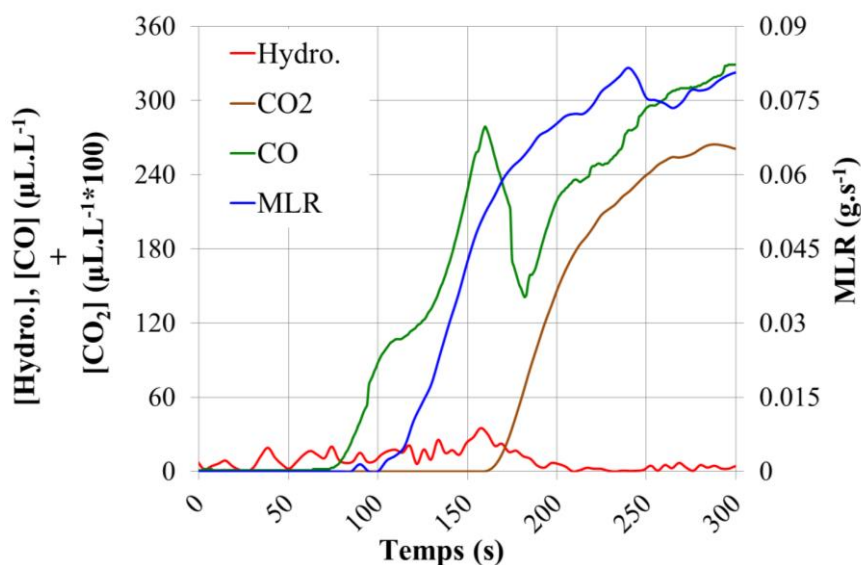


Figure 29: Détail de l'évolution de la MLR et des concentrations des gaz produits jusqu'à l'inflammation (300 premières secondes).

La dégradation du PEHD sous air et à un flux de 30 kW.m^{-2} se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, du début de l'essai jusqu'à l'inflammation (qui survient au bout de 127 s), la MLR reste proche de 0 g.s^{-1} . L'énergie fournie par la spirale est en partie absorbée et en partie réémise par rayonnement. Une part de l'énergie absorbée est transmise par conduction au sein du solide, le faisant monter en température tandis que le reste alimente des réactions de dégradation physique et chimique. Le matériau monte donc en température avant de se dégrader thermiquement. Mais cette dégradation reste lente. Des hydrocarbures, essentiellement du C_2H_6 et du C_2H_4 , vont être partiellement oxydés en CO (figure 29) et libérés. Cette réaction est exothermique, mais le mélange ne s'enflamme pas, ce qui se constate par l'absence de CO_2 : il n'y a pas d'oxydation du CO en CO_2 , l'énergie apportée au mélange « Oxygène/Gaz de pyrolyse » n'étant pas suffisante. Pendant cette phase, la quantité de gaz produits (hydrocarbures et CO donc) augmente à chaque seconde (en raison de l'apport constant d'énergie par la spirale, de l'inertie thermique des matériaux, de l'énergie consommée ou libérée par les réactions de dégradation) mais n'est pas suffisante pour que le mélange s'enflamme. La quantité d'oxygène détectée dans la cheminée horizontale est identique (à maximum $\pm 0,5\%$ d'écart absolu entre les deux valeurs détectées) à celle entrant dans le caisson.

Puis, lorsque le matériau s'enflamme (ici au bout de 127 s), la vitesse de perte de masse augmente très rapidement, avant de se fixer à un palier, dans le cas ci-dessus de $0,08 \text{ g.s}^{-1}$. Un charbon (appelé *char* dans la suite) se forme en surface de l'échantillon mais il se fragmente

quasi-immédiatement. L'inflammation survient lorsque les gaz de pyrolyse sont produits en quantité suffisamment importante et que le mélange avec l'oxygène de l'air ambiant atteigne la limite inférieure d'inflammabilité au niveau de l'allumeur piézo-électrique. Il peut être observé une hausse de $0,5 \text{ g.s}^{-1}$ ou plus de la MLR au moment de l'inflammation, suivi d'une brutale diminution dans la seconde qui suit. Ce pic est lié à un apport important de chaleur à l'échantillon après l'inflammation, sous l'effet de la flamme. Observable sur les courbes brutes de MLR, il disparaît lors du lissage de la MLR. Concomitamment à l'inflammation, les concentrations de CO et d'hydrocarbures chutent, tandis que du CO_2 et de l' H_2O se forment. Donc l'oxydation des hydrocarbures issus de la pyrolyse du PEHD est complète. Suite à cette oxydation, la concentration d'oxygène au niveau du point de prélèvement des produits chute de 21% à 15%, tandis qu'elle reste stable à 21% au niveau de la surface de l'échantillon.

Cent secondes après l'inflammation, la flamme se stabilise sur les bords de l'échantillon et la vitesse de perte de masse atteint un palier. La MLR se stabilise à $0,08 \text{ g.s}^{-1}$, ce qui signifie que le matériau se dégrade à vitesse constante. L'évolution des quantités d'hydrocarbures produits suit très probablement celle de la MLR mais ceux-ci sont immédiatement consommés au niveau de la flamme : ils ne sont donc pas détectés par l'analyseur IRTF. Les produits de la réaction sont majoritairement du CO_2 , du H_2O . Du CO est également présent mais dans des quantités cent fois inférieures (en terme de concentration) à celles des gaz précités. La concentration d' O_2 dans les produits est également constante à environ 15% ce qui traduit bien cette « stabilisation » de la flamme à la surface de l'échantillon.

Mille cent secondes après la stabilisation de la flamme à la surface de l'échantillon (à $t=1310 \text{ s}$), la MLR chute tandis qu'immédiatement la concentration d'oxygène au niveau des produits remonte à 21%. Ceci correspond à la raréfaction du matériau combustible « frais » devant le *char* présent. Par conséquent, les quantités d'hydrocarbures produits décroissent, la flamme décroît en intensité et les gaz caractéristiques de la combustion complète tels que le CO_2 et le H_2O voient leur concentration repasser à 0 ppm. La flamme s'éteint alors peu à peu et la MLR repasse à un niveau proche de 0 (mais n'est pas nulle). A noter que, dans certains cas, certaines zones du solide résiduel, libérant des hydrocarbures, restent localement enflammées⁹.

⁹ En cône **ouvert** il est possible d'observer un halo bleuté se déplacer à la surface du mélange de cendres et de *char* résiduel. Ce halo correspond à des zones très riches en hydrocarbures et CO issus de la dégradation du char qui s'enflamment au contact du dioxygène.

Globalement, le PEHD non brûlé ainsi que le *char* issu de la dégradation du PEHD continuent de se dégrader, mais c'est une dégradation sans flamme. Les gaz de pyrolyse sont partiellement oxydés pour former du CO dont la concentration atteint un pic. Puis, la température de l'ensemble décroît et les quantités de matériau pouvant se dégrader diminuent, tout comme les productions de CO et d'hydrocarbures décroissent également. Les hydrocarbures majoritairement produits, dans le cas présent, sont le C_2H_6 et le C_2H_4 , ce-dernier étant le monomère à partir duquel est formé le PE.

Remarque : Le déroulement présenté ci-dessus est un déroulement-type d'un essai où l'échantillon s'est enflammé. Les valeurs obtenues pour d'autres conditions expérimentales ne seront pas les mêmes, les durées des différentes phases de la dégradation changeront, des hydrocarbures résiduels supplémentaires peuvent se retrouver dans le mélange final, mais, globalement, le déroulé de la dégradation et les rapports de quantités de gaz produits seront les mêmes.

Dans la suite, pour caractériser pleinement la cinétique de la dégradation et les productions gazeuses, deux « périodes » seront distinguées.

La première débute au moment où la flamme se stabilise à la surface de l'échantillon et désignée par l'expression « palier de la MLR ». Ceci permet d'obtenir des valeurs moyennes représentatives des grandeurs mesurées pour caractériser la dégradation de l'échantillon. Sur ce domaine, la valeur maximale et la valeur moyenne de la grandeur mesurée seront calculées. De plus, pour les gaz produits (CO, CO_2 et hydrocarbures) le taux de production moyen du gaz considéré sera déterminé. Durant cette période, la flamme est stabilisée à la surface de l'échantillon.

La seconde période considérée correspond à l'ensemble de la dégradation. La durée de celle-ci est définie à partir de la courbe de MLR « brute », « non lissée », construite à partir des valeurs calculées par le logiciel MLCCALC. La dégradation commence quand plus de deux valeurs consécutives de la « MLR brute » sont positives. Cet instant correspond à une ou deux secondes près (au plus) au début de l'inflammation. Elle est considérée comme arrêtée dès que deux valeurs calculées de la MLR sont de signes opposés. Il est admissible d'assimiler ce moment à l'extinction de la flamme.

En effet à cet instant ne subsistent de la flamme initiale que des petites flammes localisées en des points où il reste du combustible solide non totalement dégradé. Sur ce domaine sont calculées :

- La masse totale de solide consommée (calculée à partir de la MLR) et la part de solide consommé. Notée m et définie par $m = \int \text{MLR} dt$.
- La masse totale d'oxygène consommée et la rapport entre celle-ci et la masse de solide consommé
- Les masses totales des gaz produits ainsi que ce que les rendements globaux de production de ces gaz.

Ci-après, l'effet de la densité surfacique de flux incident (i.e. de l'énergie apportée au solide) va être présenté. L'influence du confinement sera étudiée par la suite.

II.1.2. Influence sur la dégradation de l'énergie apportée au PEHD

Dans cette partie sont étudiées la cinétique de la dégradation ainsi que les productions gazeuses pour un essai réalisé sous 21% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻². Les autres concentrations de dioxygène sont abordées par la suite afin de pouvoir généraliser les observations faites.

II.1.2.1. Cinétique de dégradation

Les éléments retenus pour caractériser la cinétique de dégradation sont le temps d'inflammation, la durée du palier de MLR (phase où la flamme est établie à la surface de l'échantillon) ainsi que les vitesses maximale (MLR_{max}) et moyenne de dégradation ($\overline{\text{MLR}}$), la durée de la dégradation, la masse consommée pendant celle-ci ($m = \int \text{MLR} dt$) et le rapport entre la masse consommée et la masse initiale d'échantillon.

Les valeurs inscrites correspondent à des moyennes effectuées sur trois essais considérés comme répétables. Ainsi MLR_{max} et $\overline{\text{MLR}}$ correspondent respectivement à la moyenne des MLR maximales et moyennes mesurées sur le palier de MLR

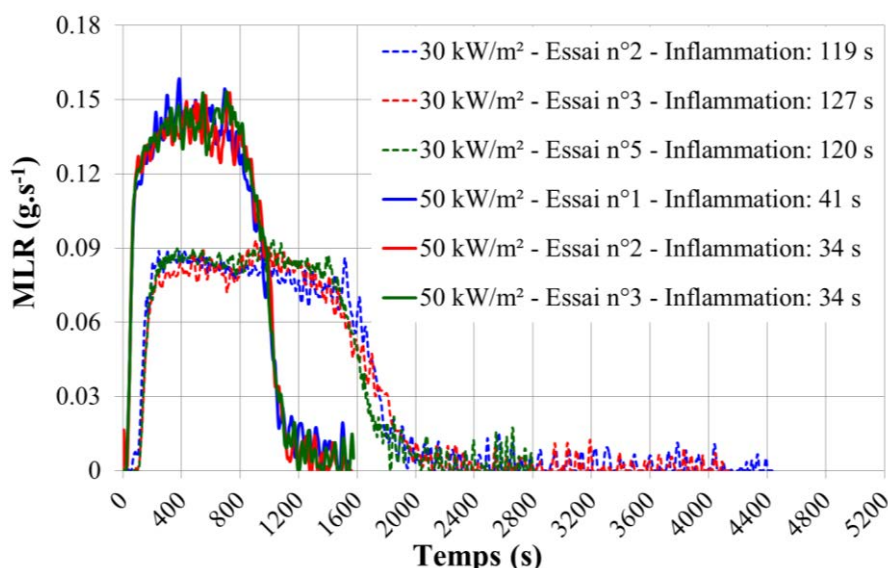


Figure 30: Evolution des vitesses de pertes de masse dans 21% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻²

Les données caractéristiques de la cinétique de la dégradation dans 21% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻² sont réunies dans le tableau 10.

		30 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
Palier de MLR	Temps d'inflammation, t _{ig} (s)	122 ± 4	36 ± 3
	Durée du palier de la MLR (s)	1252 ± 60	470 ± 50
	MLR maximale, MLR _{max} (g.s ⁻¹)	9,2.10 ⁻² ± 2,2.10 ⁻³	1,6.10 ⁻¹ ± 2,4.10 ⁻³
	MLR moyenne, $\overline{MLR}$ (g.s ⁻¹)	8,5.10 ⁻² ± 5,8.10 ⁻³	1,4.10 ⁻¹ ± 2,5.10 ⁻³
Ensemble de la dégradation	Durée de la dégradation (s)	1613 ± 92	1069 ± 2
	Masse totale consommée, m (g)	122 ± 2,0	127 ± 1,0
	Pourcentage de PEHD consommé	90% ± 3%	94% ± 2%

Tableau 10: Caractéristiques de la cinétique de dégradation sous 30 et 50 kW.m⁻² et dans 21% d'O₂

Au regard de la figure 30 et du tableau 10, la dégradation du PEHD sous 50 kW.m⁻², à la même allure que sous 30 kW.m⁻². En revanche, les phases de dégradation sont beaucoup plus « courtes » et d'intensités bien plus importantes sous 50 kW.m⁻² que sous 30 kW.m⁻². Ainsi, l'inflammation survient bien plus tôt (quatre fois plus rapidement environ). Ceci est dû au fait que l'énergie apportée pendant la dégradation précédant l'inflammation est plus importante, donc le solide se dégrade plus vite, donc les gaz de pyrolyse sont produits en plus grande

quantité et donc les conditions de mélange nécessaires à l'inflammation (limite inférieure d'inflammabilité) sont atteintes plus rapidement.

De plus, lorsque la flamme est établie à la surface de l'échantillon, la MLR moyenne est de l'ordre de $0,082 \text{ g.s}^{-1}$ sous 30 kW.m^{-2} tandis qu'elle vaut $0,14 \text{ g.s}^{-1}$ sous 50 kW.m^{-2} . En outre, sous 50 kW.m^{-2} , cette phase où la flamme se stabilise à la surface de l'échantillon dure 400-500 s, soit un peu plus de deux fois moins de temps que lors des essais sous 30 kW.m^{-2} où elle dure 1200-1300 s. En effet, avant l'inflammation, l'énergie incidente à la surface du solide par seconde sous 50 kW.m^{-2} est bien plus importante que sous 30 kW.m^{-2} . Les réactions de dégradation du solide sont favorisées et sont donc plus nombreuses. L'énergie libérée par la flamme étant une fonction linéaire de la concentration du combustible gazeux portée à la puissance $n>1$ (cf. chapitre 1, partie II, équation (Eq.3)), elle est nécessairement plus grande sous 50 kW.m^{-2} que sous 30 kW.m^{-2} . Ceci explique donc que sous 50 kW.m^{-2} la vitesse de dégradation est bien plus importante, la flamme d'intensité plus grande et qu'elle s'éteint plus rapidement puisque le combustible est dégradé plus rapidement.

Sur l'ensemble de la dégradation en revanche, la masse de combustible consommée sous 50 kW.m^{-2} est la même que sous 30 kW.m^{-2} à 5% près. Donc, que ce soit sous 30 ou 50 kW.m^{-2} , la quasi-totalité du combustible est consommée par la dégradation thermique. Le reste du combustible est dégradé pendant la phase de pyrolyse et la phase de dégradation sans flamme qui survient après l'extinction sous l'effet des spirales radiatives mais également de la chaleur emmagasinée par le *char*, le combustible frais non consommé ainsi que les différents éléments du dispositif expérimental et qui vont transmettre de l'énergie par rayonnement, convection et conduction (porte-échantillon, parois par exemple). Ainsi, si sous 30 kW.m^{-2} , il reste dans l'échantillon du *char* même longtemps après l'extinction, sous 50 kW.m^{-2} , il ne reste plus que des cendres.

II.1.2.2. Gaz produits pendant la dégradation

Sont présentées sur les figures 31 et 32 les courbes de consommation d'oxygène et d'émissions gazeuses à 21% d' O_2 pour un flux de 50 kW.m^{-2} , celles obtenues pour un flux de 30 kW.m^{-2} ayant déjà été tracées.

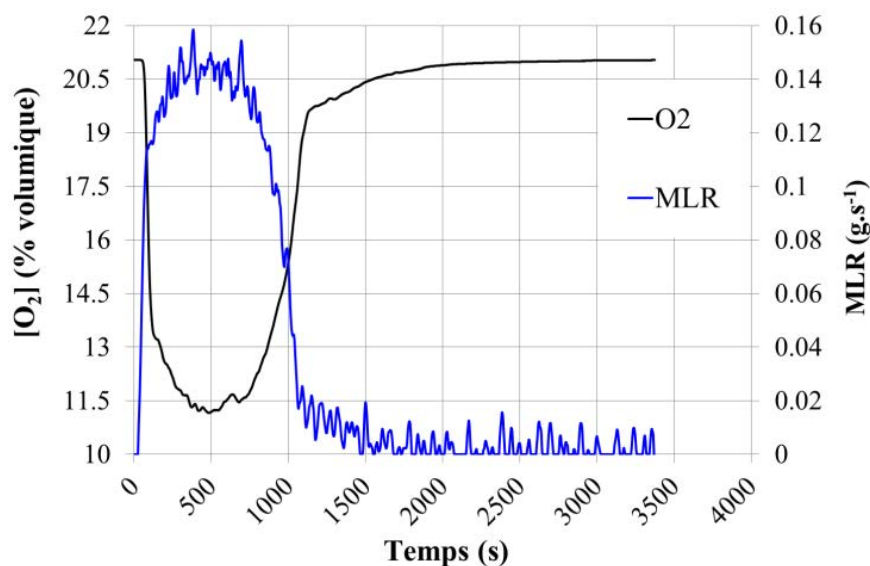


Figure 31: Cinétique de la dégradation et évolution de la concentration d'oxygène sous 21% d'O₂ et 50 kW.m⁻²

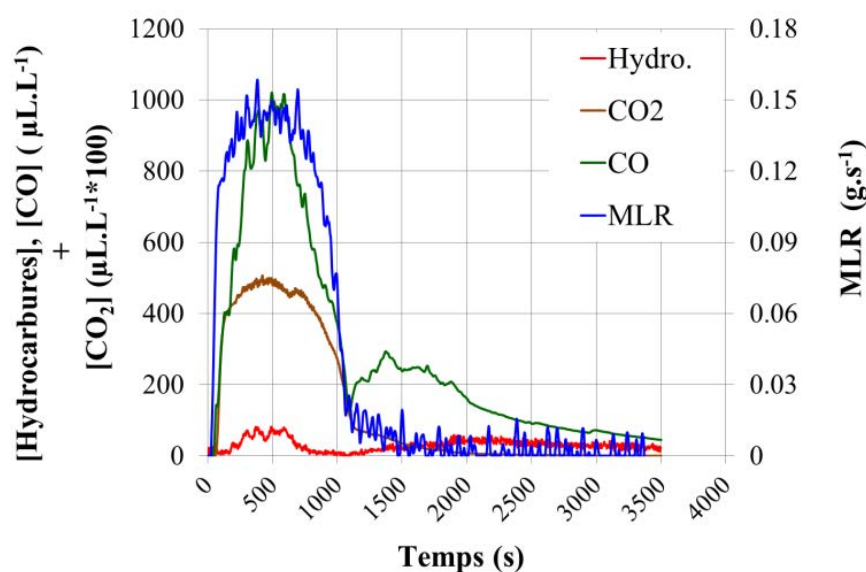


Figure 32: Cinétique de la dégradation et évolution des concentrations de principaux gaz sous 21% d'O₂ et 50 kW.m⁻²

Les courbes des figures 31 et 31 donnent une information sur les concentrations et donc les quantités de gaz produit. Néanmoins si les valeurs de concentrations moyennes ou maximales calculées sur le palier de MLR sont intéressantes pour avoir un aperçu de ce qu'il se passe durant la dégradation, elles ne proposent qu'une vision incomplète, voire erronée si seulement ces données sont considérées. Les taux de productions quant à eux sont bien plus instructifs car ils permettent de distinguer un réel effet physique d'une simple augmentation de

production de CO_2 ou de CO suite à une augmentation de production des gaz de pyrolyse. Donc, afin de caractériser les productions gazeuses pendant le palier de MLR en notant X le gaz considéré (CO_2 , CO , ou Hydrocarbures totaux), sera calculé $\overline{\tau}_X$ le taux de production (en mg.g^{-1}). moyen du gaz X . De plus pendant cette phase, sera calculée $[\overline{\text{O}_2}]$ (en % vol.) qui correspond à la concentration résiduelle moyenne de dioxygène.

Sur l'ensemble de la dégradation, les masses totales m_X de chaque gaz X produit peuvent être intéressantes à connaître. Mais le renseignement fourni sera incomplet par rapport à celui donné par le taux de production $T(X) = m_X/m$ (en mg.g^{-1}) de ce gaz, et qui est calculé sur l'ensemble de la dégradation (m est la masse d'échantillon consommé pendant la dégradation, $m = \int \text{MLR} dt$). Donc sur cette période, seuls les rendements de production du CO_2 , du CO et des hydrocarbures totaux seront calculés. De plus, sur l'ensemble de la dégradation, la masse d'oxygène consommée par gramme de solide dégradé sera également calculée. Ce quotient sera noté $T(\text{O}_2) = m_{\text{O}_2}/m$ où m_{O_2} est la masse d' O_2 consommé pendant l'ensemble de la dégradation.

	Gaz	Grandeur mesurée	30 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
Palier de MLR	O_2	$[\overline{\text{O}_2}]$ (% vol.)	$15 \pm 0,74$	$11 \pm 0,24$
	CO_2	$\overline{\tau}_{\text{CO}_2}(\text{mg.g}^{-1})$	$1,5.10^3 \pm 1,3.10^2$	$1,4.10^3 \pm 1,2.10^2$
	CO	$\overline{\tau}_{\text{CO}}(\text{mg.g}^{-1})$	$13 \pm 2,7$	$17 \pm 2,0$
	Hydro.	$\overline{\tau}_{\text{Hydro.}}(\text{mg.g}^{-1})$	$0,23 \pm 0,090$	$0,95 \pm 0,020$
Ensemble de la dégradation	O_2	$T_{\text{O}_2}(\text{mg.g}^{-1})$	$2,6.10^3 \pm 1,4.10^2$	$2,3.10^3 \pm 8,3.10^2$
	CO_2	$T_{\text{CO}_2}(\text{mg.g}^{-1})$	$1,8.10^3 \pm 3,0.10^2$	$1,4.10^3 \pm 1,4.10^2$
	CO	$T_{\text{CO}}(\text{mg.g}^{-1})$	$13 \pm 1,6$	$15 \pm 1,5$
	Hydro.	$T_{\text{Hydro.}}(\text{mg.g}^{-1})$	$3,2.10^{-1} \pm 2,2.10^{-2}$	$7,4.10^{-1} \pm 1,0.10^{-1}$

Tableau 11: Valeurs caractérisant les productions gazeuses sous 30 et 50 kW.m⁻²

En outre, afin de comparer les efficacités des combustions sous 30 et sous 50 kW.m⁻², les rapports « Quantités de CO /Quantités de CO_2 », « Quantités d'hydrocarbures/Quantités de CO_2 » et « Quantités d'hydrocarbures/Quantités de CO » ont été calculés. Ce-dernier rapport a été choisi car, en considérant que l'oxydation des gaz de pyrolyse aboutit à la formation de CO lui-même transformé en CO_2 , cela permet de se rendre compte si une des deux étapes a été favorisée par rapport à l'autre.

Ces rapports sont calculés via les taux de production ; sur l'ensemble de la dégradation, par définition, ils sont égaux à des rapports de masse produite.

	Gaz	Grandeur mesurée	30 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
Palier de MLR	CO/CO ₂	$\overline{\tau_{CO}}/\overline{\tau_{CO_2}}$	8,3.10 ⁻³	1,2.10 ⁻²
	Hydro./CO ₂	$\overline{\tau_{Hydro.}}/\overline{\tau_{CO_2}}$	1,5.10 ⁻⁴	6,6.10 ⁻⁴
	Hydro./CO	$\overline{\tau_{Hydro.}}/\overline{\tau_{CO}}$	1,8.10 ⁻²	5,6.10 ⁻²
Ensemble de la dégradation	CO/CO ₂	T_{CO}/T_{CO_2}	6,8.10 ⁻³	1,1.10 ⁻²
	Hydro./CO ₂	$T_{Hydro.}/T_{CO_2}$	1,5.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻⁴
	Hydro./CO	$T_{Hydro.}/T_{CO}$	2,2.10 ⁻²	4,8.10 ⁻²

Tableau 12: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO₂ sous 21% d'O₂, 30 et 50 kW.m⁻²

Les gaz produits sont majoritairement du CO₂, du CO (et H₂O non représenté ici) dans un cas comme dans l'autre. Avant l'inflammation, les hydrocarbures s'oxydent de façon incomplète, ce qui forme du CO. Après l'inflammation, l'apport supplémentaire d'énergie par la flamme permet l'oxydation complète des hydrocarbures en CO₂, ce qui entraîne une diminution brutale de la quantité de CO et de la quantité d'hydrocarbures dont la quantité devient négligeable devant celle de CO₂. Ce caractère complet de la combustion s'observe notamment dans les valeurs comparant les quantités de CO et de CO₂ : que ce soit en terme de concentration ou de masse produite, le CO représente au plus 1% du CO₂. En outre, les hydrocarbures résiduels sont très minoritaires : ils représentent au plus 9% de la quantité de CO. Donc l'oxydation des hydrocarbures en CO est complète pour les deux densités surfaciques de flux incident testés, et l'oxydation du CO en CO₂ également.

Ce caractère complet de la combustion se remarque dans le fait que la concentration d'oxygène dans les produits n'est jamais tombée à 0% au cours de sa brutale diminution pendant les essais : celui-ci est en excès par rapport aux gaz de pyrolyse produits. Néanmoins, il y a plusieurs différences notables entre les deux conditions testées. Tout d'abord, pendant le palier de MLR, la concentration d'O₂ résiduel est de 15% sous 30 kW.m⁻² et de 11% sous 50 kW.m⁻². De même, durant cette même période, en ce qui concerne le CO₂, la concentration moyenne dans les produits est 30% plus élevée sous 50 kW.m⁻² par rapport à 30 kW.m⁻². Ceci peut sembler tout à fait logique, sachant que l'oxygène est en excès et que, en raison de l'apport supplémentaire d'énergie par la spirale, il y a plus de gaz de pyrolyse produits à

chaque seconde (cf. partie précédente sur la cinétique de la dégradation). Donc, à première vue, à chaque seconde, il y a plus de combustible pour les réactions d'oxydation et donc plus de produits.

Cependant, plusieurs éléments montrent que cette approche est bien trop simpliste. Tout d'abord, ce qui est le plus évident en observant les courbes, les concentrations de CO augmentent avec la densité surfacique de flux incident, mais c'est surtout le cas des quantités d'hydrocarbures, ce qui est contre-intuitif.

En effet, sous 30 kW.m^{-2} , les hydrocarbures sont sous forme de traces ; ainsi, sur la période de temps où la flamme est stabilisée à la surface de l'échantillon, la concentration moyenne d'hydrocarbures est de moins de $10 \text{ }\mu\text{L.L}^{-1}$ (sachant que la précision de l'analyseur IRTF est de l'ordre de $10 \text{ }\mu\text{L.L}^{-1}$). Par conséquent, décrire la composition du mélange d'hydrocarbures en déterminant des taux de productions de CH_4 , C_2H_2 , etc, n'a aucun sens. Néanmoins, toujours sous 30 kW.m^{-2} , avant l'inflammation, des hydrocarbures sont produits, environ $30 \text{ }\mu\text{L.L}^{-1}$, soit 10% de la concentration de CO produit pendant cette période. Le C_2H_4 (monomère du PEHD) et le C_2H_6 sont alors majoritaires. De même, après l'extinction, des hydrocarbures et du CO sont produits à nouveau. Ces composés sont issus de la dégradation et de la combustion sans flamme du PEHD non consommé et du charbon. Cette dégradation se faisant sans flamme, elle ne produit pas assez d'énergie pour que du dioxyde de carbone et de l'eau soient produits.

Sous 50 kW.m^{-2} , en revanche, au lieu d'observer pendant la phase où la flamme est stabilisée à la surface de l'échantillon uniquement des traces d'hydrocarbures comme cela se produisait sous 30 kW.m^{-2} , des hydrocarbures sont détectés dans des concentrations significatives. Ce sont de l'éthylène (C_2H_4) et de l'acétylène (C_2H_2) essentiellement. La présence du C_2H_4 signifie que, sous l'effet de la flamme de diffusion qui s'est fixée sur les bords de l'échantillon, le matériau s'est dégradé sans intervention de l'oxygène -l'éthylène étant le monomère à l'origine du PE.

Or cette augmentation des quantités d'hydrocarbures présents dans le mélange final (et donc non consommés par la réaction d'oxydation) s'accompagne d'autres éléments. Pendant la phase où la flamme est stabilisée à la surface de l'échantillon, le taux de production de CO_2 sous 50 kW.m^{-2} est 7% plus faible que sous 30 kW.m^{-2} . Si ceci peut sembler peu significatif, dans le même temps, entre 30 et 50 kW.m^{-2} , le taux de production de CO augmente de 30% et celui d'hydrocarbures est multiplié par 4. En outre, sur l'ensemble de la dégradation, les masses d' O_2 consommé et de CO_2 produit sous 50 kW.m^{-2} sont respectivement 8% et 17% plus faibles que sous 30 kW.m^{-2} . Sur cette même période, entre 30 et 50 kW.m^{-2} , la masse

d'oxygène consommée par gramme de solide dégradé décroît de 12% et le rendement de production de CO_2 diminue de 20%. Or, dans le même temps, les rendements de production augmentent tous deux de 25% pour le CO et sont multipliés par 3 pour les hydrocarbures.

Enfin, si la combustion est bien complète sous 30 et sous 50 kW.m^{-2} , le tableau 12 montre que les rapports « Taux de production de CO / Taux de production de CO_2 » et « Taux de production d'hydrocarbures / Taux de production de CO_2 » sont multipliés respectivement par 1,5 et 4 entre 30 et 50 kW.m^{-2} . Ceci signifie que sous 50 kW.m^{-2} , la combustion est complète, mais moins efficace que sous 30 kW.m^{-2} . C'est-à-dire que la quantité d'hydrocarbures et la quantité de CO oxydé en CO_2 décroît avec la densité surfacique de flux incident. De plus le rapport « Taux de production d'hydrocarbures / Taux de production de CO » augmente entre 30 et 50 kW.m^{-2} . Donc la quantité d'hydrocarbures non impliqués dans une réaction d'oxydation est plus importante sous 30 que sous 50 kW.m^{-2} . Ces hydrocarbures ne sont pas nécessairement des gaz de pyrolyse mais peuvent être des intermédiaires réactionnels non consommés faute d'oxygène disponible.

Or, comme dit précédemment, l'oxygène est en excès par rapport aux gaz de pyrolyse, que ce soit sous 30 ou sous 50 kW.m^{-2} . Dans le cas contraire, les réactions d'oxydations ne pourraient être aussi complètes sous 50 kW.m^{-2} avec une masse de CO_2 cent fois plus grande que celle de CO, la masse de ce-dernier représentant également cent fois la masse d'hydrocarbures résiduels. Par conséquent, cette diminution de l'efficacité de la combustion entre 30 et 50 kW.m^{-2} ne peut être imputable à un débit (et donc une quantité introduite par seconde) d'air entrant dans l'enceinte trop faible. En revanche, le débit d'arrivée de l'air impose le débit de circulation des gaz dans la chambre et les conduites. En effet les 140 L.min^{-1} d'air entrant dans le système correspondent, environ, à 3 g.s^{-1} , ce qui est, au minimum vingt fois plus grand que la MLR. Sachant que le débit de la hotte d'extraction est poussé à son maximum afin qu'il n'y ait pas de stagnation des gaz, cela signifie donc que le temps de séjour des gaz de pyrolyse et de l'oxygène dans l'enceinte renfermant le solide (i.e. la chambre de combustion) est le même que les essais se fassent sous 30 ou sous 50 kW.m^{-2} . Donc, si la quantité d' O_2 consommée par gramme de solide dégradé est plus petite sous 50 kW.m^{-2} que sous 30 kW.m^{-2} , cela signifie que sous 50 kW.m^{-2} l'oxygène introduit à chaque seconde « n'a pas le temps » d'oxyder tous les gaz de pyrolyse produits par la dégradation de l'échantillon solide. Donc, sous 50 kW.m^{-2} , le temps de séjour est trop faible devant le temps caractéristique de l'oxydation pour que la totalité des gaz de pyrolyse produits lorsque la flamme se forme à la surface de l'échantillon soient oxydés (même si dans les deux cas, la

combustion est complète). La combustion, bien que complète, est donc moins efficace sous 50 kW.m⁻² que sous 30 kW.m⁻². Cela explique que, même si les quantités de CO₂ et CO produits sont plus importantes sous 50 que sous 30 kW.m⁻² en raison d'une plus grande quantité de gaz de pyrolyse libérés, d'un essai à l'autre, les taux de productions de CO₂ décroissent et les taux de production de CO et d'hydrocarbures non consommés augmentent.

II.1.2.3. Analyse des essais sous 17% et 15% d'O₂

Les résultats obtenus à des flux de chaleur de 30 et de 50 kW.m⁻² ont été analysés pour des concentrations d'oxygène de 17 et de 15%.

a. Résultats sous 17% d'O₂

Le tableau 13 présente la cinétique de dégradation et les productions gazeuses.

	Paramètre	Grandeur mesurée	30 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
	Inflammation	t _{ig} (s)	86 ± 4	16 ± 2
Palier de MLR	MLR	Palier de la MLR (s)	880 ± 100	390 ± 40
		MLR _{max} (g.s ⁻¹)	8,9.10 ⁻² ± 4,5.10 ⁻⁴	1,7.10 ⁻¹ ± 1,6.10 ⁻²
		$\overline{\text{MLR}}$ (g.s ⁻¹)	8,0.10 ⁻² ± 1,9.10 ⁻³	1,5.10 ⁻¹ ± 1,0.10 ⁻²
	O ₂	$\overline{[\text{O}_2]}$ (en % vol.)	10 ± 0,13	5,7 ± 0,44
	CO ₂	$\overline{\tau_{\text{CO}_2}}$ (en mg.g ⁻¹)	2,1.10 ³ ± 1,4.10 ²	2,5.10 ³ ± 6,6.10 ¹
	CO	$\overline{\tau_{\text{CO}}}$ (en mg.g ⁻¹)	39 ± 1,4	76 ± 2,7
	Hydro.	$\overline{\tau_{\text{Hydro.}}}$ (en mg.g ⁻¹)	4,8 ± 0,80	22 ± 1,3
Ensemble de la dégradation	MLR	Durée de dégradation (s)	1683 ± 53	903 ± 16
		m (g)	123 ± 0,70	120 ± 1
		Part de PEHD consommé	92 % ± 2%	90 % ± 0,5%
	O ₂	T _{O₂} (en mg.g ⁻¹)	2,7.10 ³ ± 3,5.10 ¹	2,5.10 ³ ± 1,1.10 ²
	CO ₂	T _{CO₂} (en mg.g ⁻¹)	2,1.10 ³ ± 1,2.10 ²	2,4.10 ³ ± 8,5.10 ¹
	CO	T _{CO} (en mg.g ⁻¹)	35 ± 0,88	65 ± 7,5
	Hydro.	T _{Hydro.} (en mg.g ⁻¹)	4,2 ± 0,55	17 ± 3,1

Tableau 13: Valeurs caractérisant la cinétique de dégradation et les productions gazeuses sous 30 et 50 kW.m⁻² sous 17% d'O₂

Le tableau 14, quant à lui, consiste en une comparaison des quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO₂.

	Gaz	Grandeur mesurée	30 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
Palier de MLR	CO/CO ₂	$\overline{\tau_{CO}}/\overline{\tau_{CO_2}}$	1,9.10 ⁻²	3,0.10 ⁻²
	Hydro./CO ₂	$\overline{\tau_{Hydro.}}/\overline{\tau_{CO_2}}$	2,3.10 ⁻³	8,5.10 ⁻³
	Hydro./CO	$\overline{\tau_{Hydro.}}/\overline{\tau_{CO}}$	1,2.10 ⁻¹	2,8.10 ⁻¹
Ensemble de la dégradation	CO/CO ₂	m _{CO} /m _{CO₂}	1,7.10 ⁻²	2,7.10 ⁻²
	Hydro./CO ₂	m _{Hydro.} /m _{CO₂}	2,0.10 ⁻³	8,1.10 ⁻³
	Hydro./CO	m _{Hydro.} /m _{CO}	1,2.10 ⁻¹	3,0.10 ⁻¹

Tableau 14: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO₂ sous 17% d'O₂, 30 et 50 kW.m⁻²

A l'instar de ce qui a été observé précédemment, du moment qu'il y a inflammation du solide, les quantités d'hydrocarbures produits sont très inférieures aux quantités de CO mesurées (rapport 10) et ces-dernières sont négligeables devant celles de CO₂ (rapport 100).

Comme pour les essais réalisés dans 21% d'O₂, la cinétique de la dégradation s'accélère entre 30 et 50 kW.m⁻². Par ailleurs, tout comme sous 21% d'O₂, l'augmentation de la densité surfacique de flux incident s'accompagne d'une légère diminution (8%) de la masse d'oxygène consommée par gramme de combustible consommé sur l'ensemble de la dégradation.

Cependant, contrairement à ce qui a été observé sous 21% d'O₂, les taux de production de CO₂ sont légèrement plus élevés sous 50 kW.m⁻² que sous 30 kW.m⁻², ce qui peut sembler en contradiction avec l'observation faite sur la diminution de l'efficacité de la combustion avec l'augmentation de la densité surfacique de flux. Néanmoins, quand le taux de production de CO₂ augmente de 15-20%, celui de CO est pratiquement multiplié par 3 et celui d'hydrocarbures par 4. Ceci se traduit par une augmentation des rapports $\overline{\tau_{CO}}/\overline{\tau_{CO_2}}$, $\overline{\tau_{Hydro.}}/\overline{\tau_{CO_2}}$ et $\overline{\tau_{Hydro.}}/\overline{\tau_{CO}}$, respectivement multipliés par 3/2, 4 et 3 entre 30 et 50 kW.m⁻², tout comme ce qui avait été observé sous 21% d'O₂. Sur l'ensemble de la dégradation, les rapports T_{CO}/T_{CO_2} , $T_{Hydro.}/T_{CO_2}$ et $T_{Hydro.}/T_{CO}$ suivent la même évolution. Ceci signifie, que tout comme précédemment, si sous 50 kW.m⁻² et sous 30 kW.m⁻² les combustions sont totales, elles sont moins efficaces sous 50 kW.m⁻².

b. Sous 15% d'O₂

	Paramètre	Grandeur mesurée	30 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
	Inflammation	t _{ig} (s)	69 ± 2	11 ± 3
Palier de MLR	MLR	Palier de la MLR (s)	676 ± 40	417 ± 31
		MLR _{max} (g.s ⁻¹)	8,5.10 ⁻² ± 5,7.10 ⁻³	1,5.10 ⁻¹ ± 8,2.10 ⁻³
		$\overline{\text{MLR}}$ (g.s ⁻¹)	7,7.10 ⁻² ± 4,7.10 ⁻³	1,4.10 ⁻¹ ± 4,2.10 ⁻³
	O ₂	$\overline{[\text{O}_2]}$ (en % vol.)	9,7 ± 0,84	4,1 ± 0,40
	CO ₂	$\overline{\tau_{\text{CO}_2}}$ (en mg.g ⁻¹)	2,0.10 ³ ± 9,4.10 ¹	2,0.10 ³ ± 1,1.10 ²
	CO	$\overline{\tau_{\text{CO}}}$ (en mg.g ⁻¹)	20 ± 2,0	83 ± 7,1
	Hydro.	$\overline{\tau_{\text{Hydro.}}}$ (en mg.g ⁻¹)	7,7.10 ⁻¹ ± 1,9.10 ⁻²	26 ± 1,9
Ensemble de la dégradation	MLR	Durée de dégradation (s)	1683 ± 53	1010 ± 20
		m (g)	112 ± 7,0	123 ± 3
		Part de PEHD consommé	87 % ± 2%	92 % ± 2 %
	O ₂	T _{O₂} (en mg.g ⁻¹)	2,6.10 ³ ± 4,4.10 ²	2,6.10 ³ ± 1,3.10 ²
	CO ₂	T _{CO₂} (en mg.g ⁻¹)	2,0.10 ³ ± 1,8.10 ²	1,9.10 ³ ± 1,0.10 ²
	CO	T _{CO} (en mg.g ⁻¹)	21 ± 2	75 ± 6,7
	Hydro.	T _{Hydro.} (en mg.g ⁻¹)	0,96 ± 0,16	22 ± 2,3

Tableau 15: Valeurs caractérisant la cinétique de dégradation et les productions gazeuses sous 30 et 50 kW.m⁻² sous 15% d'O₂

	Gaz	Grandeur mesurée	30 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
Palier de MLR	CO/CO ₂	$\overline{\tau_{\text{CO}}}/\overline{\tau_{\text{CO}_2}}$	1,0.10 ⁻²	4,2.10 ⁻²
	Hydro./CO ₂	$\overline{\tau_{\text{Hydro.}}}/\overline{\tau_{\text{CO}_2}}$	3,9.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻²
	Hydro./CO	$\overline{\tau_{\text{Hydro.}}}/\overline{\tau_{\text{CO}}}$	3,9.10 ⁻²	3,1.10 ⁻¹
Ensemble de la dégradation	CO/CO ₂	T _{CO} /T _{CO₂}	1,0.10 ⁻²	4,0.10 ⁻²
	Hydro./CO ₂	T _{Hydro.} /T _{CO₂}	4,8.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻²
	Hydro./CO	T _{Hydro.} /T _{CO}	4,7.10 ⁻²	2,9.10 ⁻¹

Tableau 16: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO₂ sous 15% d'O₂, 30 et 50 kW.m⁻²

Sous 15% d'O₂, les mêmes phénomènes sont observables, à savoir une plus forte production de gaz de pyrolyse et donc de CO₂ et de CO, mais une oxydation des hydrocarbures produits pendant la dégradation thermique moins efficace. Ainsi, les observations formulées sur l'influence de la densité surfacique de flux pour une concentration d'oxygène donnée sont vraies pour toute concentration d'oxygène, du moment que l'échantillon s'est enflammé.

Concernant la cinétique de la dégradation, les écarts calculés sur les temps d'inflammation, les durées des paliers de MLR et de la dégradation, et les paramètres caractéristiques de la MLR (valeur maximale et valeur moyenne) sont conservés d'une concentration d'oxygène à l'autre. Cela signifie que l'atmosphère dans laquelle se dégrade l'échantillon a peu d'impact sur l'influence de la densité surfacique de flux incident.

II.1.4. Influence de la sous-ventilation sur la combustion

Afin de déterminer l'influence de la concentration locale d'oxygène, sont étudiées dans un premier temps les évolutions de la cinétique de la dégradation, de la concentration d'oxygène, ainsi que celles des principaux gaz et des hydrocarbures pour des essais réalisés sous 50 kW.m⁻² et dans 21%, 17% et 15% d'oxygène. Les courbes correspondant aux essais effectués sous 21% d'O₂ ayant été tracées dans la partie II.1.2.2, seules celles relatives aux essais sous 17% et 15% d'O₂ seront présentées.

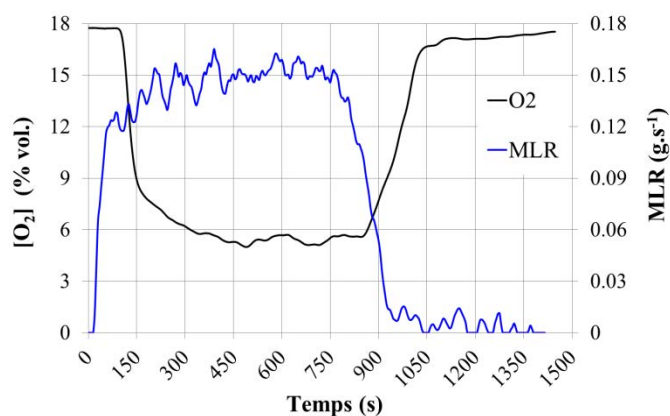


Figure 33: Cinétique de la dégradation et évolution de la concentration d'oxygène sous 50 kW.m⁻², dans 17% d'O₂

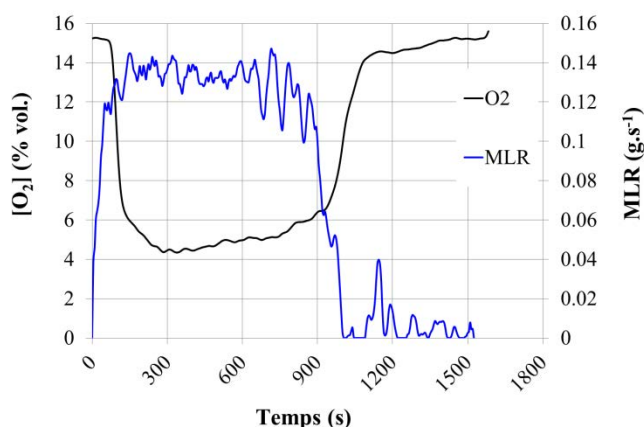


Figure 34: Cinétique de la dégradation et évolution de la concentration d'oxygène sous 50 kW.m⁻², dans 15% d'O₂

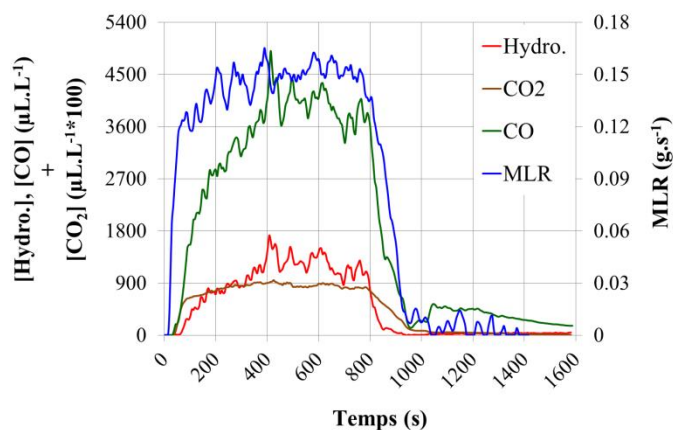


Figure 35: MLR et concentrations des principaux gaz formés sous 50 kW.m^{-2} , dans 17% d' O_2

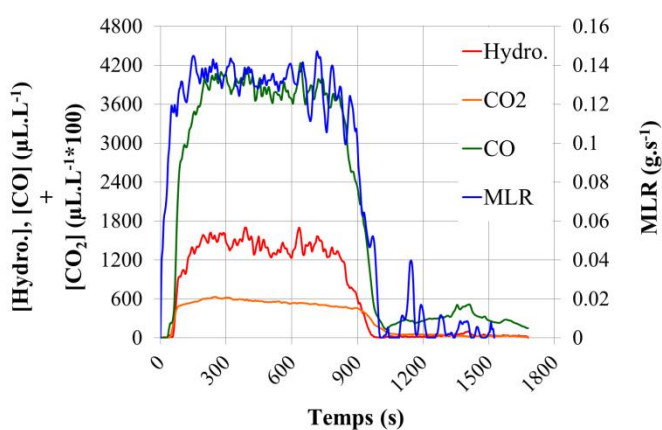


Figure 36: MLR et concentrations des principaux gaz formés sous 50 kW.m^{-2} , dans 15% d' O_2

Au regard des courbes des figures 33 à 36, du moment que les gaz de pyrolyse s'enflamment, le déroulé de la dégradation est inchangé quelle que soit la concentration d'oxygène. Les MLR et les évolutions des concentrations des principaux gaz produits ont la même allure. Par conséquent, la combustion du PEHD passe par les mêmes étapes de dégradation du moment que le solide s'enflamme :

- Pyrolyse sans flamme sous l'effet de l'énergie apportée par la spirale. La MLR est nulle ou quasi-nulle, la concentration d'oxygène inchangée par rapport à l'état initial et il y a production uniquement d'hydrocarbures qui se retrouvent partiellement oxydés en CO.
- Embrasement du mélange « gaz de pyrolyse/ O_2 ». Cela se traduit par un pic de MLR, une chute des concentrations d'oxygène, d'hydrocarbures et de CO, la stabilisation de la flamme à la surface de l'échantillon puisqu'elle se fixe sur les bords de ce-dernier (sous l'effet de cet apport constant d'énergie). La MLR atteint un palier, c'est-à-dire que le solide se dégrade à une vitesse constante, les concentrations de CO_2 , H_2O , CO, O_2 et d'hydrocarbures restent « constantes ».
- Extinction (chute de la MLR) lorsque tout le combustible frais est consommé, dégradation du *char*.

Néanmoins, la quantité d'hydrocarbures produits, ou non consommés, par les réactions d'oxydation intervenant au niveau du front de flamme lorsque la flamme est stabilisée sur les bords de l'échantillon augmente avec la diminution de la concentration initiale d'oxygène présente dans le caisson.

Les données présentées ci-dessous vont permettre de mieux appréhender la façon dont la concentration d'oxygène agit sur la cinétique de la dégradation et la chimie de cette dégradation.

II.1.4.1. Cinétique de dégradation

Les courbes de MLR suivantes (figure 37) ont été obtenues à partir des essais effectués dans 21%, 17% et 15% d'O₂ sous 50 kW.m⁻².

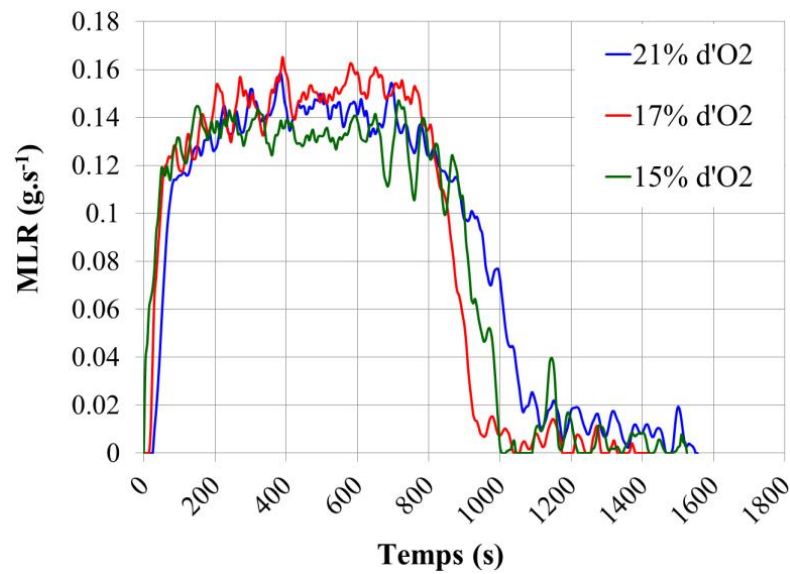


Figure 37: Evolution des vitesses de pertes de masse dans 21%, 17% et 15% d'O₂ sous 50 kW.m⁻²

Les données caractéristiques de la cinétique de la dégradation sont, elles, réunies dans le tableau 17.

		21% d'O ₂	17% d'O ₂	15% d'O ₂
Palier de MLR	t _{ig} (s)	36 ± 3	16 ± 1	11 ± 2
	Durée du palier de MLR (s)	470 ± 50	388 ± 40	417 ± 31
	MLR _{max} (g.s ⁻¹)	1,5.10 ⁻¹ ± 2,4.10 ⁻³	1,7.10 ⁻¹ ± 1,6.10 ⁻²	1,5.10 ⁻¹ ± 8,2.10 ⁻³
	$\overline{\text{MLR}}$ (g.s ⁻¹)	1,4.10 ⁻¹ ± 2,5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻¹ ± 8,9.10 ⁻³	1,4.10 ⁻¹ ± 4,2.10 ⁻³
Ensemble de la dégradation	Durée de la dégradation (s)	1069 ± 2	903 ± 16	1009 ± 19
	m (g)	127 ± 1,0	120 ± 1,0	123 ± 3,0
	Pourcentage de PEHD consommé	94% ± 2%	90% ± 1%	92% ± 1%

Tableau 17: Caractéristiques de la cinétique de la dégradation sous 50 kW.m⁻², dans 21%, 17% et 15% d'O₂

Le temps d'inflammation doit être considéré avec prudence. En effet, lors des essais en atmosphère appauvrie en oxygène, les débits d'arrivée d'air et d'azote nécessaires pour atteindre la concentration d'O₂ souhaitée sont réglés au préalable. Néanmoins il est indispensable d'ouvrir la porte du caisson pour placer l'échantillon dans l'enceinte avec la spirale allumée bien que dissimulée par les pâles de protection. Par conséquent, le temps que la concentration d'oxygène retombe au niveau souhaité, l'échantillon de PEHD va légèrement monter en température d'où des temps d'inflammation nécessairement plus faibles sous 17 et 15 % d'O₂. Cependant ce biais expérimental ne suffit pas à exprimer un tel décalage entre les temps d'inflammations sous 21% d'O₂ où le temps d'inflammation est de 36 s, et ceux sous 17 et 15 % d'O₂, l'inflammation survenant alors respectivement au bout de 16 s et 11 s. Comme expliqué précédemment, l'inflammation survient lorsque la proportion minimale de gaz de pyrolyse (en cas d'inflammation pilotée) est atteinte, c'est-à-dire la LII, au niveau de l'allumeur. Si la quantité d'oxygène introduite dans le caisson à chaque instant est plus faible, cette valeur est logiquement atteinte plus rapidement.

Au regard des données ci-dessus, pendant la phase où la flamme est stabilisée à la surface de l'échantillon, la concentration d'oxygène a peu d'incidence sur la cinétique de dégradation : les MLR moyennes et maximales sont quasiment identiques et le palier de MLR dure environ 400 - 450 s. De plus, en considérant l'ensemble de la dégradation, la durée de

celle-ci est inchangée d'une condition à l'autre, tout comme la masse consommée (entre 90 et 94% de l'échantillon). D'une atmosphère à l'autre, à densité surfacique de flux incident constante, la cinétique de la dégradation après l'inflammation est inchangée.

Grossièrement, il est possible de considérer que, à partir du moment où il y a assez d'oxygène présent pour que le mélange « gaz de pyrolyse/oxygène » s'enflamme, la quantité d'oxygène excédentaire n'a que peu d'influence sur la cinétique de la dégradation, notamment au regard de la densité surfacique de flux incident. En revanche, la composition de l'atmosphère a une influence sur l'oxydation des gaz de pyrolyse produits, qu'il convient de déterminer.

II.1.4.2. Productions gazeuses

a. CO, CO₂ et hydrocarbures totaux

Au regard des courbes ci-avant, si la physique de la dégradation est la même quelle que soit la proportion d'oxygène, les quantités de gaz produites sont très différentes. Le tableau 18 permet d'appréhender l'impact de la sous-ventilation sur les émissions gazeuses ainsi que sur les rapports de taux de production

	Gaz	Grandeur mesurée	21% d'O ₂	17% d'O ₂	15% d'O ₂
Palier de MLR	O ₂	$\overline{[O_2]}$ (% vol.)	$11 \pm 0,24$	$5,7 \pm 0,44$	$4,1 \pm 0,49$
	CO ₂	$\overline{\tau_{CO_2}}$ (mg.g ⁻¹)	$1,4.10^3 \pm 1,2.10^2$	$2,5.10^3 \pm 6,6.10^1$	$2,0.10^3 \pm 1,1.10^2$
	CO	$\overline{\tau_{CO}}$ (mg.g ⁻¹)	$17 \pm 2,0$	$76 \pm 2,0$	$83 \pm 7,1$
	Hydro.	$\overline{\tau_{Hydro.}}$ (mg.g ⁻¹)	$0,95 \pm 0,20$	$22 \pm 1,3$	$26 \pm 1,9$
Ensemble de la dégradation	O ₂	T _{O₂} (mg.g ⁻¹)	$2,3.10^3 \pm 8,3.10^1$	$2,6.10^3 \pm 1,1.10^2$	$2,6.10^3 \pm 1,4.10^2$
	CO ₂	T _{CO₂} (mg.g ⁻¹)	$1,4.10^3 \pm 1,4.10^2$	$2,4.10^3 \pm 8,5.10^1$	$1,9.10^3 \pm 1,0.10^2$
	CO	T _{CO} (mg.g ⁻¹)	$15 \pm 1,0$	$65 \pm 7,5$	$75 \pm 5,9$
	Hydro.	T _{Hydro.} (mg.g ⁻¹)	$0,70 \pm 0,10$	$17 \pm 0,90$	$22 \pm 2,3$

Tableau 18: Valeurs caractérisant les productions gazeuses sous 50 kW.m⁻², dans 21%, 17%, 15% d'O₂

Lorsque la flamme est stabilisée à la surface de l'échantillon, l'écart entre la concentration initiale de dioxygène et la concentration moyenne relevée pendant ce palier de MLR est pour toutes les conditions testées de l'ordre de 10-11%. Ceci rejoint le fait que, sur l'ensemble de la dégradation, quelle que soit l'atmosphère testée, la même masse de dioxygène par gramme d'échantillon est consommée, à 3% près. Ceci confirme donc que, du moment qu'une flamme apparaît, ce n'est pas la concentration d'oxygène initiale qui est déterminante sur la masse d'oxygène consommée mais plutôt la masse de combustible solide dégradé et donc la densité surfacique de flux incident puisque c'est d'elle que dépend l'énergie apportée par la flamme. En revanche, la quantité d'oxygène a une influence sur l'oxydation des gaz produits.

En effet, pendant toute la période où la flamme est stabilisée à la surface de l'échantillon, les taux de production de CO et d'hydrocarbures augmentent avec la sous-ventilation. Entre 21 et 17% d'O₂ ils sont respectivement multipliés par 4,5 et par 23. En revanche entre 17 et 15% d'O₂ ils augmentent respectivement de 10 et 20%. Concernant le CO et les hydrocarbures totaux, il en est de même sur l'ensemble de l'essai, les rapports entre les rendements de production entre 21 et 17% d'O₂ et entre 17 et 15% d'O₂ étant quasi-identiques à ceux calculés précédemment.

Néanmoins, il semble logique de s'attendre à ce que ces augmentations des quantités de gaz caractéristiques d'une combustion incomplète se fasse au détriment de la quantité de CO₂. Cependant, en comparant les taux de production de ce-dernier durant la période où la flamme est stabilisée à la surface de l'échantillon, celui-ci est multiplié par deux entre 21 et 17% d'O₂.

Ce tableau montre de plus que les productions de CO₂, de CO et d'hydrocarbures sont clairement affectées par la concentration d'O₂. Toutefois, cette influence est moins marquée entre les essais sous 17% et ceux sous 15%. Comme attendu, les taux de production (que ce soit sur le palier de MLR sur l'ensemble de la dégradation) d'hydrocarbures et de CO augmentent avec la diminution de la quantité d'oxygène introduit en entrée. Or la formation de CO₂ lors de la combustion hétérogène d'un polymère peut être considérée comme se déroulant schématiquement de la façon suivante :

- Dévolatilisation (liquéfaction puis évaporation avec ou sans réactions chimiques) du solide avec formation de plus ou moins longues chaînes de monomères qui forment les gaz de pyrolyse.
- Dégradation de ces chaînes sous l'effet de la chaleur et de réactions avec l'oxygène, aboutissant à la formation d'hydrocarbures de plus ou moins petite taille oxydés en CO, lui-même oxydé en CO₂.

Cette évolution est logique : moins d'oxygène introduit à chaque seconde pour une densité surfacique de flux inchangée implique que moins d'hydrocarbures sont oxydés en CO et que moins de CO est oxydé en CO₂. Donc, schématiquement, il est possible de supposer que moins d'oxygène implique plus de CO, d'hydrocarbures et moins de CO₂. Or l'évolution de ce-dernier gaz contredit cette approche.

En effet, le taux de production le plus important de CO₂ est obtenu à 17% d'O₂. Celui-ci est 20% plus important que celui obtenu dans 15% d'O₂ et 80% plus grand que celui calculé sous 21%. Pour expliquer cela, il est possible que sous 17% d'O₂, la quantité d'oxygène introduite par seconde soit telle que sur l'ensemble de la zone réactionnelle, la composition des mélanges « O₂/Gaz de pyrolyse » qui se forment dans la flamme de diffusion sont à une richesse de 1. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, des mesures de températures des gaz dans la cheminée verticale devraient être réalisées, puisque, par analogie, dans le cas d'une flamme de prémélange, lorsqu'une richesse de 1 ($\pm 0,1$) est atteinte, la température et la vitesse de flamme sont maximales, ce qui traduit une combustion la plus efficace possible.

Le tableau 19 qui récapitule les rapports entre quantités de CO et de CO₂, quantités d'hydrocarbures et quantités de CO₂, et quantités d'hydrocarbures et quantités de CO, permet de mieux appréhender l'effet de la concentration en oxygène.

	Gaz	Grandeur mesurée	21% d'O ₂	17% d'O ₂	15% d'O ₂
Palier de la MLR	CO/CO ₂	$\overline{\tau_{CO}}/\overline{\tau_{CO_2}}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
	Hydro./CO ₂	$\overline{\tau_{Hydro.}}/\overline{\tau_{CO_2}}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	Hydro./CO	$\overline{\tau_{Hydro.}}/\overline{\tau_{CO}}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$
Ensemble de la dégradation	CO/CO ₂	T_{CO}/T_{CO_2}	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
	Hydro./CO ₂	$T_{Hydro.}/T_{CO_2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
	Hydro./CO	$T_{Hydro.}/T_{CO}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$

Tableau 19: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO₂ sous 50 kW.m⁻² et dans 21, 17 et 15% d'O₂

Les rapports « Taux de production de CO/ Taux de production de CO₂ » étant de l'ordre de 1%, quelle que soit la concentration d'oxygène, la combustion est complète. Plus

généralement, quelle que soit la concentration d'oxygène testée, le CO_2 , est le composé très majoritaire devant le CO et les hydrocarbures résiduels.

Néanmoins, plus la concentration d'oxygène dans le mélange comburant introduit est faible (et donc plus la sous-ventilation est importante), plus les rapports « Taux de production de CO / Taux de production de CO_2 » et « Taux de production d'hydrocarbures / Taux de production de CO_2 » sont élevés. Ainsi, que ce soit sur le palier de la MLR ou sur l'ensemble de la dégradation, $T_{\text{CO}}/T_{\text{CO}_2}$ augmente de 15% entre 21% et 17% d' O_2 , et de 40% entre 17% et 15% d' O_2 . De même, $T_{\text{Hydro.}}/T_{\text{CO}_2}$ est multiplié par 16 entre 21% et 17% d' O_2 et multiplié par 1,4 de 17% à 15% d' O_2 . Ceci signifie que l'efficacité de la combustion diminue avec la concentration d'oxygène. En effet, la baisse de la proportion d'oxygène dans le mélange entrant induit de plus fortes émissions de CO et d'hydrocarbures totaux en absolu et relativement aux productions de CO_2 .

De plus l'oxydation des hydrocarbures en CO est également défavorisée par la diminution de la quantité d'oxygène dans le mélange comburant entrant. Pour preuve, le rapport « Taux de production d'hydrocarbures / Taux de production de CO » diminue également entre 21% et 17% (réduction de 40%). En revanche, entre 17% et 15%, la diminution est au plus de 1%, ce qui corrobore l'observation faite que la diminution de la quantité d'oxygène entre 21 et 17% a des impacts beaucoup plus visibles sur les productions gazeuses qu'entre 17 et 15% d' O_2 .

Donc, pour résumer, plus la quantité d'oxygène dans l'enceinte est faible et plus l'oxydation est défavorisée et au moins la combustion est efficace. Cette tendance est caractéristique d'une augmentation de la sous ventilation.

Or, la masse d'oxygène consommée est la même d'une condition de ventilation à l'autre. De même, la vitesse de perte de masse ne change pas d'un essai à l'autre, tout comme la proportion d'échantillon consommé à la fin de la combustion. Il semblerait alors logique que la combustion soit aussi efficace d'une combustion à l'autre et donc que les rapports entre les quantités d'hydrocarbures produits et quantités de CO_2 et de CO soient les mêmes.

Or, la zone réactive ne correspond pas uniquement à la flamme dans la cheminée verticale mais à la flamme ainsi qu'aux 20 cm que parcourent les gaz dans la cheminée horizontale avant d'arriver au point de prélèvement. Dans cette-dernière zone la flamme est éteinte suite à la présence du coude. Néanmoins, le mélange « $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{Hydrocarbures}/\text{O}_2$ » est à haute température au sortir de la flamme : par exemple, sous 21% d' O_2 et 50 kW.m^{-2} , la température varie entre 400 et 450°C . Le mélange obtenu est donc à suffisamment haute température pour

être le siège d'oxydations des hydrocarbures en CO et du CO en CO₂. Or, pour respectivement 21%, 17% et 15% volumiques d'O₂ dans le mélange « Oxygène/Azote » en entrée, les concentrations d'O₂ dans les produits sont 11%, 6% et 4% volumiques. Donc, entre le sommet de la cheminée verticale et l'anneau de prélèvement, les oxydations lentes du CO et des hydrocarbures sont de plus en plus défavorisées quand la concentration d'oxygène décroît. A noter que ces oxydations se faisant sans flamme, elles consomment bien moins d'oxygène que celles avec flamme. Ceci peut expliquer que même si la masse d'oxygène consommé est inchangée d'un essai à l'autre, l'efficacité de la combustion diminue avec l'augmentation du confinement.

b. Détail des productions d'hydrocarbures

La nature des hydrocarbures produits est également intéressante à étudier. La figure 38 détaille l'évolution des concentrations des hydrocarbures formés sous 21% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

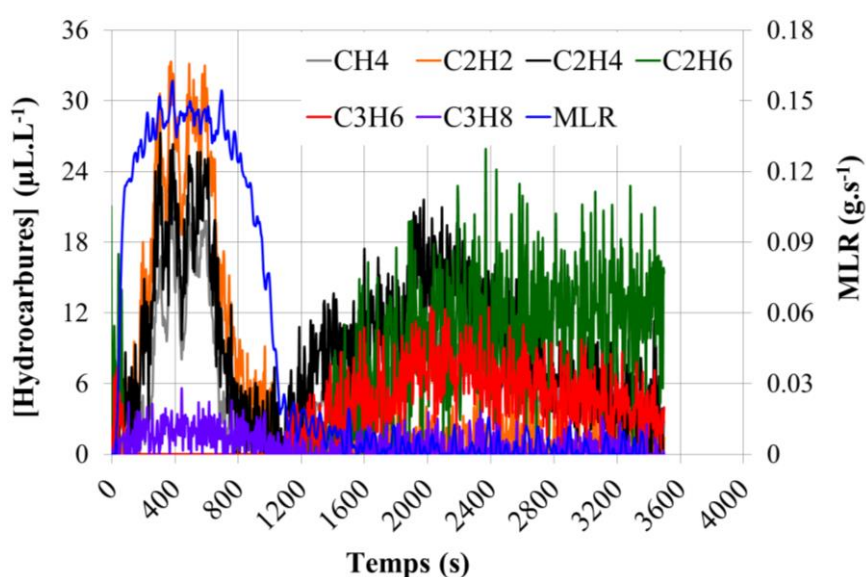


Figure 38: MLR et concentrations des principaux hydrocarbures formés sous 50 kW.m⁻², dans 21% d'O₂

Les concentrations d'hydrocarbures produits sous 21% d'O₂ sont tellement faibles qu'elles dépassent à peine le seuil de détection de l'IRTF. D'où l'aspect fortement bruité des courbes de concentrations tracées dans la figure 38.

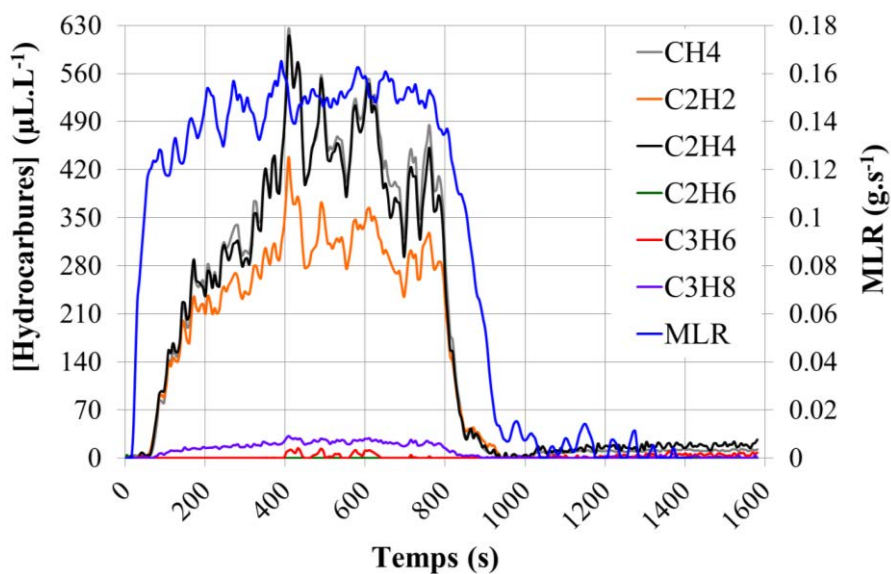


Figure 39: MLR et concentrations des principaux hydrocarbures formés sous 50 kW.m^{-2} , dans 17% d' O_2

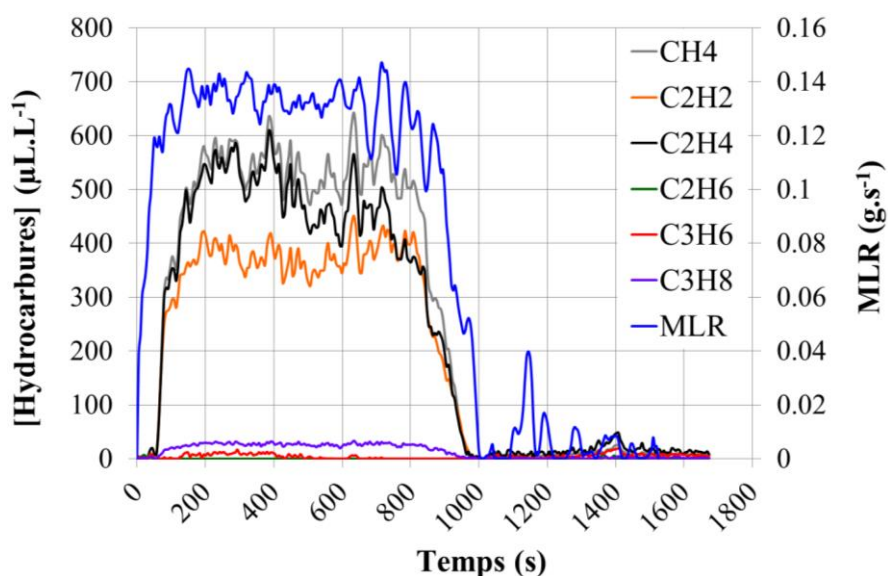


Figure 40: MLR et concentrations des principaux hydrocarbures formés sous 50 kW.m^{-2} , dans 15% d' O_2

Sous 21% d' O_2 , les hydrocarbures majoritairement produits sont le CH_4 , le C_2H_2 , le C_2H_4 (ce-dernier étant le monomère du PE). Le C_3H_8 est également produit, mais dans des concentrations non significatives. Sous 17% d' O_2 , les mêmes gaz sont produits et les quantités de C_3H_8 permettent sa prise en considération dans le mélange final. Enfin, sous 15% d' O_2 , à ces gaz, il faut rajouter le C_3H_6 . Ces deux-derniers sont présents en quantités non négligeables surtout avant l'inflammation et après l'extinction. Ceci laisse supposer que ces gaz sont

essentiellement consommés pendant la combustion. La variété croissante des hydrocarbures produits s'explique par l'augmentation de la sous-ventilation.

La figure 41 permet d'apprécier les évolutions des natures des hydrocarbures produits pendant l'essai. En raison de la quasi-égalité des taux de production calculés pendant la phase où la flamme est stabilisée à la surface de l'échantillon et des taux de production calculés sur l'ensemble de la dégradation, cette deuxième série de courbes est représentative des fractions massiques des différents gaz dans un mélange d'hydrocarbures. Le C_2H_6 n'étant pas détecté pendant l'essai, il ne sera pas représenté.

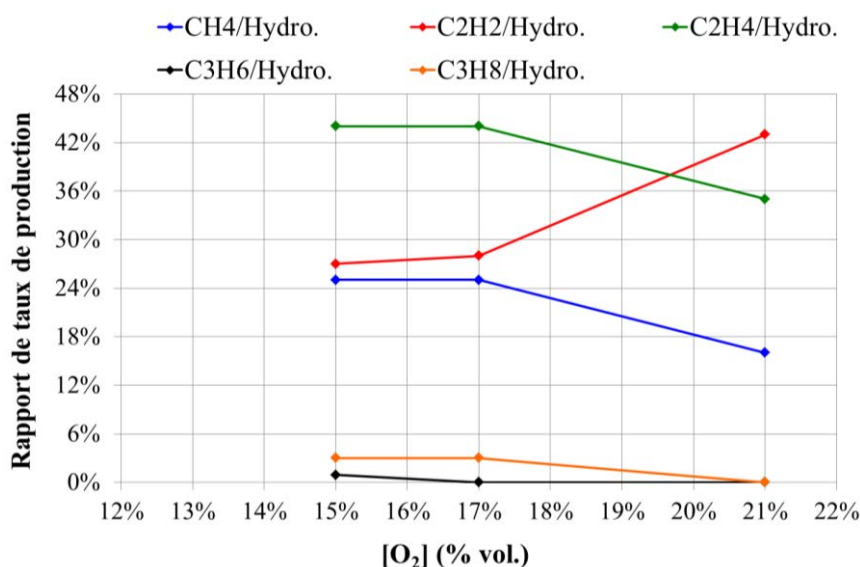


Figure 41: Rapport entre les taux de production de chaque hydrocarbure et des ceux des hydrocarbures totaux calculés sur l'ensemble de la dégradation.

Les parts de CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 augmentent avec la sous-ventilation, il n'en est rien de la quantité de C_2H_2 qui elle semble augmenter avec la quantité d'oxygène introduit. Une possibilité pour interpréter cela serait que celui-ci soit produit lors de l'oxydation des gaz de pyrolyse.

A contrario, l'apparition de C_3H_6 et de C_3H_8 lors des essais sous 17% et 15% d' O_2 ainsi que l'augmentation de la proportion de C_2H_4 et de CH_4 avec la sous-ventilation dans le mélange d'hydrocarbures laisse à penser que ceux-ci sont produits dans les premières étapes de l'oxydation, voire même pendant la pyrolyse de l'échantillon et donc sont consommés au cours de l'oxydation. Par conséquent, plus la sous-ventilation est forte et plus ils sont présents dans le mélange final, car non oxydés.

Néanmoins, ces affirmations doivent être nuancées par le fait que les hydrocarbures représentent au plus 0,5% du mélange de produits. En outre, seules trois atmosphères ont été testées ici. Pour aller plus loin dans l'interprétation, la prise en compte des essais où l'échantillon ne s'est pas enflammé s'avère indispensable, tout comme, à l'avenir, la réalisations d'essais supplémentaires sous des concentrations d'oxygène telles que 16%, 18% et 14% afin de constater si des évolutions identiques, notamment sur la quantification du C_2H_2 , seront observées.

II.1.4.3. Influence de la sous-ventilation à un flux de 30 kW.m^{-2}

De manière similaire, à un flux de 50 kW.m^{-2} , l'analyse des cinétiques de dégradation et la production des émissions gazeuses sous 21%, 17% et 15% d' O_2 a été effectuée pour 30 kW.m^{-2} afin de vérifier les tendances observées précédemment. Le tableau 20 donne ainsi les caractéristiques de la cinétique de la dégradation du PEHD pour ces conditions expérimentales.

		21% d' O_2	17% d' O_2	15% d' O_2
Palier de MLR	Inflammation, t_{ig} (s)	122 ± 4	86 ± 4	69 ± 2
	Durée du palier de la MLR (s)	1252 ± 60	880 ± 100	676 ± 40
	MLR_{max} (g.s^{-1})	$9,2.10^{-2} \pm 2,2.10^{-3}$	$8,9.10^{-2} \pm 4,5.10^{-4}$	$8,5.10^{-2} \pm 5,7.10^{-3}$
	$\overline{MLR}$ (g.s^{-1})	$8,2.10^{-2} \pm 1,8.10^{-3}$	$8,0.10^{-2} \pm 1,9.10^{-3}$	$7,7.10^{-2} \pm 4,7.10^{-3}$
Ensemble de la dégradation	Durée de la dégradation (s)	1613 ± 92	903 ± 16	1009 ± 19
	m (g)	$122 \pm 2,0$	$120 \pm 1,0$	$123 \pm 3,0$
	Part de de PEHD consommé	$90\% \pm 3\%$	$90\% \pm 1\%$	$92\% \pm 1\%$

Tableau 20: Cinétique de dégradation sous 30 kW.m^{-2} et dans 21, 17 et 15% d' O_2

Les tableaux 21 et 22, quant à eux, permettent de caractériser les productions gazeuses issues de ces essais.

	Gaz	Grandeur mesurée	21% d'O ₂	17% d'O ₂	15% d'O ₂
Palier de MLR	O ₂	$\overline{[O_2]}$ (% vol.)	$14,9 \pm 0,74$	$10,2 \pm 0,13$	$9,7 \pm 0,84$
	CO ₂	$\overline{\tau_{CO_2}}$ (mg.g ⁻¹)	$1,5.10^3 \pm 1,3.10^2$	$2,1.10^3 \pm 1,4.10^2$	$2,0.10^3 \pm 9,4.10^1$
	CO	$\overline{\tau_{CO}}$ (mg.g ⁻¹)	$13,0 \pm 2,7$	$39,0 \pm 1,4$	$20 \pm 2,0$
	Hydro.	$\overline{\tau_{Hydro.}}$ (mg.g ⁻¹)	$0,23 \pm 0,09$	$4,8 \pm 0,80$	$7,7.10^{-1} \pm 1,9.10^{-2}$
Ensemble de la dégradation	O ₂	T _{O₂} (mg.g ⁻¹)	$2,6.10^3 \pm 1,4.10^2$	$2,7.10^3 \pm 3,4.10^1$	$2,6.10^3 \pm 4,0.10^2$
	CO ₂	T _{CO₂} (mg.g ⁻¹)	$1,8.10^3 \pm 1,3.10^2$	$2,1.10^3 \pm 1,2.10^2$	$2,0.10^3 \pm 1,8.10^2$
	CO	T _{CO} (mg.g ⁻¹)	$1,2.10^1 \pm 1,6$	$3,5.10^1 \pm 8,8.10^{-1}$	$2,1.10^1 \pm 2,0$
	Hydro.	T _{Hydro.} (mg.g ⁻¹)	$3,0.10^{-1} \pm 8,0.10^{-2}$	$4,2 \pm 5,5.10^{-1}$	$9,6.10^{-1} \pm 1,6.10^{-1}$

Tableau 21: Valeurs caractérisant les productions gazeuses sous 30 kW.m⁻² et dans 21, 17 et 15% d'O₂

	Gaz	Grandeur mesurée	21% d'O ₂	17% d'O ₂	15% d'O ₂
Palier de la MLR	CO/CO ₂	$\overline{\tau_{CO}}/\overline{\tau_{CO_2}}$	$8,3.10^{-3}$	$1,9.10^{-2}$	$1,0.10^{-2}$
	Hydro./CO ₂	$\overline{\tau_{Hydro.}}/\overline{\tau_{CO_2}}$	$1,5.10^{-4}$	$2,3.10^{-3}$	$3,9.10^{-4}$
	Hydro./CO	$\overline{\tau_{Hydro.}}/\overline{\tau_{CO}}$	$1,8.10^{-2}$	$1,2.10^{-1}$	$3,9.10^{-2}$
Ensemble de la dégradation	CO/CO ₂	T _{CO} /T _{CO₂}	$6,8.10^{-3}$	$1,7.10^{-2}$	$1,0.10^{-2}$
	Hydro./CO ₂	T _{Hydro.} /T _{CO₂}	$1,5.10^{-4}$	$2,0.10^{-3}$	$4,8.10^{-4}$
	Hydro./CO	T _{Hydro.} /T _{CO}	$2,2.10^{-2}$	$1,2.10^{-1}$	$4,7.10^{-2}$

Tableau 22: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO₂ sous 30 kW.m⁻² et dans 21, 17 et 15% d'O₂

La comparaison des cinétiques de dégradation sous 30 kW.m⁻² montre que celle-ci n'est pas affectée par la quantité d'oxygène dans laquelle s'est déroulée la dégradation.

En revanche, lorsque la densité surfacique de flux incident est fixée (30 et 50 kW.m⁻²) l'évolution des rapports de taux de production n'est pas la même sous 50 kW.m⁻² et sous 30 kW.m⁻². En effet, sous 50 kW.m⁻² ces rapports augmentent de façon monotone avec la sous-ventilation ; sous 30 kW.m⁻², ils semblent atteindre un maximum sous 17% d'O₂.

Enfin, les compositions (massiques) des mélanges obtenus sous 30 et 50 kW.m⁻² et notamment les compositions des mélanges d'hydrocarbures sont regroupées dans le tableau 23 :

Proportion d'O ₂	21 %		17 %		15 %	
Flux incident (kW.m ⁻²)	30	50	30	50	30	50
CO ₂	99 %	98 %	98,5 %	97 %	99 %	95 %
CO	1 %	1 %	1,2 %	2,0 %	0,9 %	4 %
CH ₄	~ 0 %	0,033 %	0,036 %	0,21 %	~ 0 %	0,25 %
C ₂ H ₂	~ 0 %	0,13 %	0,082 %	0,24 %	0,050 %	0,29 %
C ₂ H ₄	~ 0 %	0,10 %	0,072 %	0,37 %	0,027 %	0,42 %
C ₂ H ₆	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %
C ₃ H ₆	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %	0,01 %
C ₃ H ₈	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %	0,03 %	0,015 %	0,03 %
Hydrocarbures totaux	~ 0 %	0,3 %	0,2 %	1 %	0,1 %	1 %

Tableau 23: Composition massique du mélange CO/CO₂/Hydrocarbures pour les essais où l'échantillon de PEHD s'est enflammé

Les proportions d'hydrocarbures dans les mélanges obtenus sous 30 kW.m⁻² sont inférieures à celles calculées sous 50 kW.m⁻². Ceci s'explique par le fait que les temps de séjour sont les mêmes quelle que soit la condition expérimentale testée, alors que la quantité de gaz de pyrolyse produite à chaque seconde est plus importante sous 50 kW.m⁻² que sous 30 kW.m⁻². Ceci entraîne que, comme expliqué précédemment, l'oxydation des hydrocarbures est moins efficace sous 50 que sous 30 kW.m⁻². Et donc, les proportions d'hydrocarbures totaux (et de CO) dans les mélanges finaux sous 50 kW.m⁻² sont plus importantes que sous 30 kW.m⁻². Quant au CO₂, au contraire, sa proportion massique décroît avec la densité surfacique de flux incident. Quant aux compositions des mélanges d'hydrocarbures produits, elles sont quasi-identiques d'une densité surfacique de flux incident à l'autre : le C₂H₄, qui est le monomère à l'origine du PEHD, est majoritaire. Puis viennent le C₂H₂ et le C₂H₆. Néanmoins, pour le détail de la composition du mélange d'hydrocarbures il est difficile de tirer des conclusions étant donné le fait que les hydrocarbures représentent au plus 1% du mélange de produits obtenus. En outre, ces composés sont des gaz résiduels, non consommés par la flamme et les concentrations atteintes sont mille fois plus faibles que celles de CO₂. Par conséquent, les écart-types sur les quantités d'hydrocarbures sont importants devant les

valeurs moyennes obtenues (parfois près de 30% de la celle-ci) ce qui signifie que ces grandeurs doivent être considérées avec précautions.

A noter que des bilans carbone ont été effectués. Suivant l'essai, environ 60-70% du carbone initial du PEHD se retrouve dans le CO_2 , 1% dans le CO et moins de 0,5% dans les hydrocarbures mesurés. Le carbone se retrouve également dans des suies (essais effectués en collaboration avec le CORIA mais non analysés) et dans des hydrocarbures non mesurés. Des analyses de chromatographie seront nécessaires dans les essais à venir.

Dans cette partie a été présentée une étude sur l'évolution de la cinétique et des quantités de gaz en fonction du confinement et de l'énergie apportée à l'échantillon lorsque l'échantillon s'est enflammé. Va être étudiée maintenant la dégradation sans flamme.

II.2. Essais sans inflammation de l'échantillon

Pour les concentrations d'oxygène les plus faibles, c'est à dire entre 0% et 10%, et sous des densités surfaciques de flux de 30 et 50 kW.m^{-2} , les échantillons ne se sont enflammés à aucun moment de l'essai. Le même protocole expérimental que pour les essais dans 15%, 17% et 21% d' O_2 ayant été suivi, l'échantillon de PEHD testé se dégradant visiblement au cours de l'essai (altération observable de la surface du matériau avec fusion de celle-ci, dégagements gazeux visibles tout au long de l'essai) cette absence d'inflammation est imputable à un défaut d'oxygène dans l'atmosphère de l'enceinte. Cette partie du mémoire est consacrée à l'étude de la cinétique de décomposition thermique et les émissions gazeuses pour ces conditions particulières.

Les essais effectués dans 10% d' O_2 sont des cas « limites ». En effet, quel que soit le flux de chaleur, 30 ou 50 kW.m^{-2} , lorsque l'allumeur est présent, des flashes (flamme ne se stabilisant pas) apparaissent rapidement. Une flamme peut même naître et se stabiliser à la surface de l'échantillon, mais elle disparaît quelques instants après que l'allumeur soit enlevé. Une fois l'allumeur remplacé, la flamme réapparaît. Après avoir effectué successivement plusieurs essais sous ces conditions, il est apparu que le comportement observé n'était absolument pas répétable en raison de la présence de l'allumeur. Or l'objectif de celui-ci n'est pas de modifier la physique de la dégradation, mais seulement de s'affranchir des conditions

de mélange afin de garantir une répétabilité des essais, notamment en concernant le temps d'inflammation. En effet sous 21%, 17% et 15% d'O₂, sans allumeur, l'échantillon peut également s'enflammer, seulement le temps d'inflammation varie beaucoup plus d'un essai à l'autre. Par conséquent, tous les essais à cette condition d'oxygénation ont été effectués sans allumeur : ainsi l'échantillon ne s'est jamais enflammé.

Lors des essais effectués sous 50 kW.m⁻², en sortie de cheminée, une alternance de fumées blanches (paraffines) et fumées noires (suies) s'est produite. Ceci signifie que même si le mélange « Azote/Oxygène /gaz de pyrolyse » ne s'enflamme pas à la surface de l'échantillon, les conditions de mélange (aéraulique et température) vont permettre une inflammation intermittente lors du trajet dans la cheminée. En outre, le mélange combustible s'enflamme au contact de la spirale radiative (portée à 750-800°C) : une petite flamme bleue, quasi-transparente (ce qui est significatif d'une richesse très importante) est alors présente tout au long de l'essai. Toutefois l'influence de ce phénomène sur la MLR est négligeable.

II.2.1. Physique de la dégradation de l'échantillon

Afin de décrire la physique de dégradation en absence d'inflammation, les courbes décrivant la cinétique de la dégradation et les productions gazeuses relatives à un essai réalisé sous 0% d'O₂ et à 30 kW.m⁻² sont présentées. Les essais effectués dans cette atmosphère sont dits sous 0% car seul de l'azote provenant du générateur d'azote est injecté dans le cône calorimètre. L'affichage du générateur d'azote indique que l'azote produit devrait contenir 0,5% d'oxygène en moyenne. L'analyse effectuée par les Horiba PG 250 au niveau du caisson et de l'anneau de prélèvement, indique une concentration d'oxygène de l'ordre de 1,5%-2%.. La présence de cet oxygène peut être due à des défauts d'étanchéités dans le dispositif expérimental (enceinte et cheminées) qui est de grande taille, soumis à des contraintes thermiques importantes et qui donc, malgré tous les efforts faits, ne peut être parfaitement clos et isolé de l'air extérieur. Ces 2% d'oxygène dans le caisson expliqueraient par ailleurs la présence de CO₂ et de CO dans le mélange final. Dans la suite ces essais continueront à être désignés comme effectués sous 0% d'O₂ (cette concentration d'oxygène correspond à une concentration « nominale »).

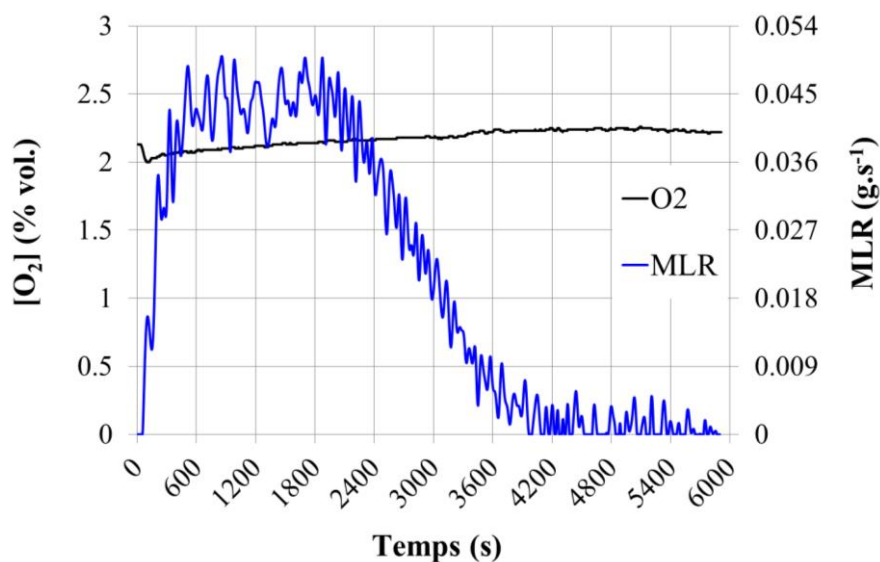


Figure 42: Représentation de la cinétique de dégradation et de l'évolution de la concentration d'oxygène du PEHD dans 0% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻²

Les courbes de concentrations des gaz produits (CO₂ également), sont toutes tracées en $\mu\text{L.L}^{-1}$ sur la figure 43.

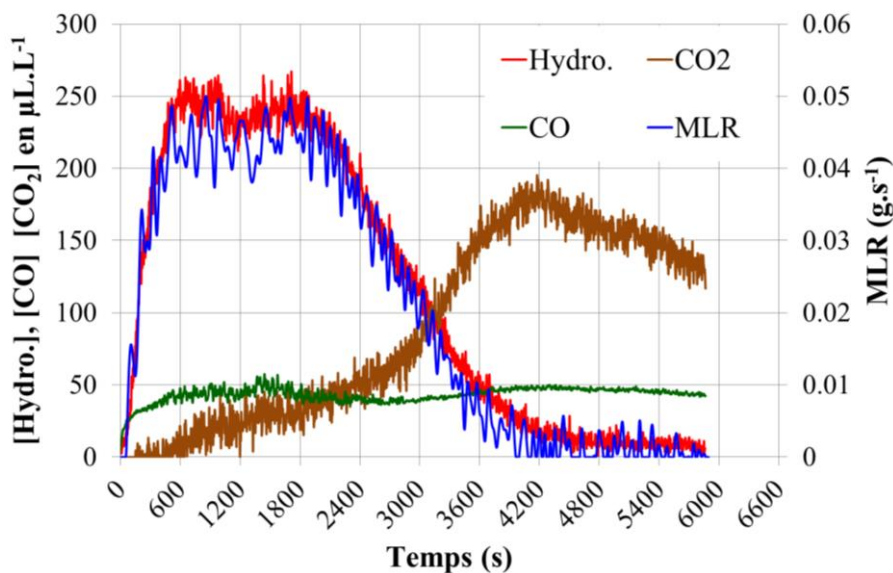


Figure 43: Représentation de la cinétique de dégradation et de l'évolution des concentrations de gaz produits par la dégradation du PEHD dans 0% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻²

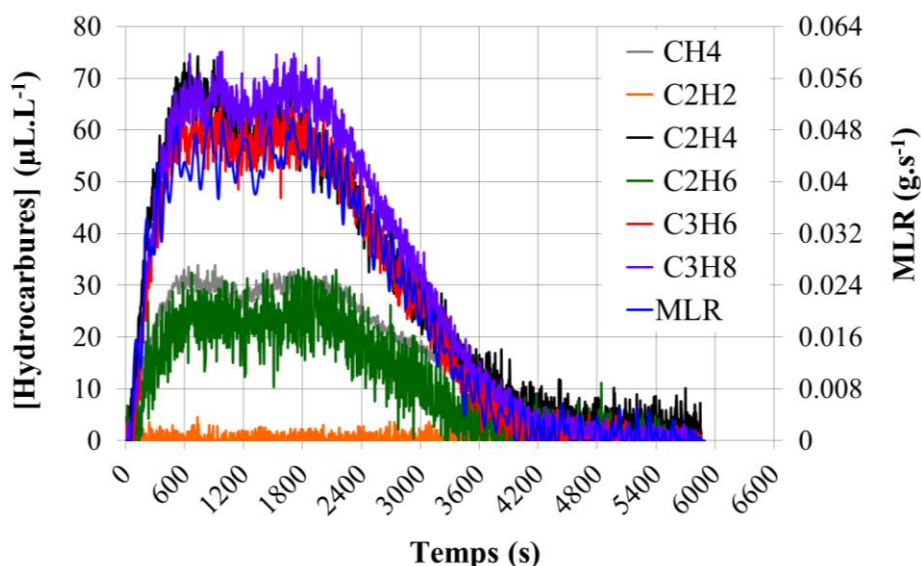


Figure 44: Cinétique de la dégradation et détail des hydrocarbures produits par la dégradation du PEHD dans 0% d' O_2 et sous 30 kW.m^{-2}

Les courbes des figures 42, 43 et 44 montrent que la dégradation se déroule de la façon suivante. La surface du matériau s'échauffe tout d'abord sous l'effet du rayonnement de la spirale radiative. Des réactions de dégradation du matériau surviennent alors (après une vingtaine de secondes). La densité surfacique de flux incident étant constante, l'énergie apportée au matériau augmente, ce qui implique une augmentation de la quantité de réactions de dégradation et donc de la vitesse de dégradation du matériau. Cette augmentation s'arrête lorsqu'un équilibre entre les pertes et les apports d'énergie (rayonnement de la surface exposée, convection, conduction au sein du matériau) est atteint. Cet équilibre implique que la vitesse de dégradation du matériau se stabilise alors. A 50 kW.m^{-2} c'est au bout d'une centaine de secondes que la dégradation du PEHD (fonte et gazéification) se produit à une vitesse quasi-constante de $0,08\text{-}0,09 \text{ g.s}^{-1}$. Pendant cette phase, des hydrocarbures sont produits : très majoritairement il s'agit de C_2H_4 qui est le monomère à l'origine du PEHD, de C_3H_6 , de CH_4 , et dans une moindre mesure du C_2H_6 et C_3H_8 . Leur quantité augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum à la fin du palier de MLR. La vitesse de perte de masse diminue quand il n'y a plus de combustible vierge à dégrader. Ceci entraîne un arrêt progressif de la dégradation du matériau. Du C_2H_2 , au domaine d'auto-inflammation très large, est détecté mais uniquement en concentrations négligeables devant celles des autres hydrocarbures. Des fumées blanches sortent de la cheminée horizontale et une pâte blanche (paraffines) se dépose sur les parois de la cheminée. Cette pâte se dégrade au cours de l'essai et est elle-même oxydée par l'oxygène « parasite » contenu dans le mélange Air/Azote

entrant. Ceci explique des productions de CO et de CO₂ même une fois que l'échantillon a cessé de se dégrader.

Il faut néanmoins observer que pour les essais effectués dans une atmosphère où il n'y pas d'inflammation, les comportements observés sous 30 et 50 kW.m⁻² sont relativement différents. Dans 10% d'oxygène et sous 30 kW.m⁻², la phase où la MLR atteint un palier est extrêmement réduite. Donc pour ces conditions, les valeurs moyennes de MLR n'ont aucun sens. Seules les valeurs maximales sont alors considérées. En revanche, dans la mesure où les évolutions des concentrations d'hydrocarbures sont très proches de celle de la MLR, il sera possible de retirer un taux de production moyen sur l'essai qui sera représentatif.

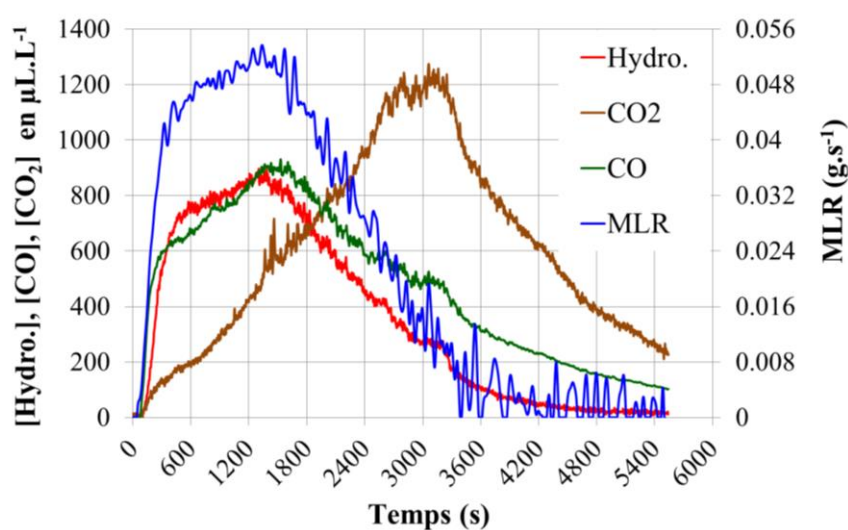


Figure 45: Cinétique de la dégradation du PEHD et évolution des concentrations des principaux gaz lors d'un essai effectué dans 10% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻²

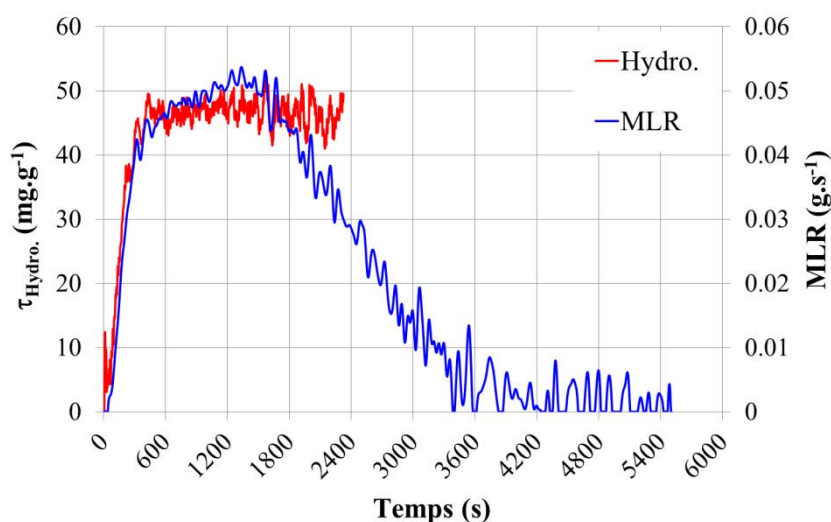


Figure 46: Cinétique de la dégradation du PEHD et évolution du taux de production des hydrocarbures totaux lors d'un essai effectué dans 10% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻²

Par conséquent, pour cette condition (10% d'O₂ et 30 kW.m⁻²), le palier de MLR n'est pas considéré (en raison de sa quasi-absence). Un palier de taux de dégradation d'hydrocarbures sera en revanche considéré, tout comme l'ensemble de la dégradation. Ce choix s'explique par le fait que pour tous les autres essais considérés précédemment (avec ou sans flamme), le palier de MLR correspond également à un palier de taux de dégradation des principaux gaz produits ; et en absence d'inflammation, les hydrocarbures sont les principaux gaz produits. Les données considérées seront donc les mêmes que précédemment. Seule la valeur moyenne de la MLR ne sera pas calculée.

Les essais réalisés dans 10% d'O₂ et sous 50 kW.m⁻² ont également nécessité un traitement particulier en raison des inflammations très aléatoires mentionnées précédemment. Ce comportement physique se retrouve sur les courbes de MLR, de consommation d'oxygène (figure 47), et de production de CO, de CO₂ et d'hydrocarbures (figure 48).

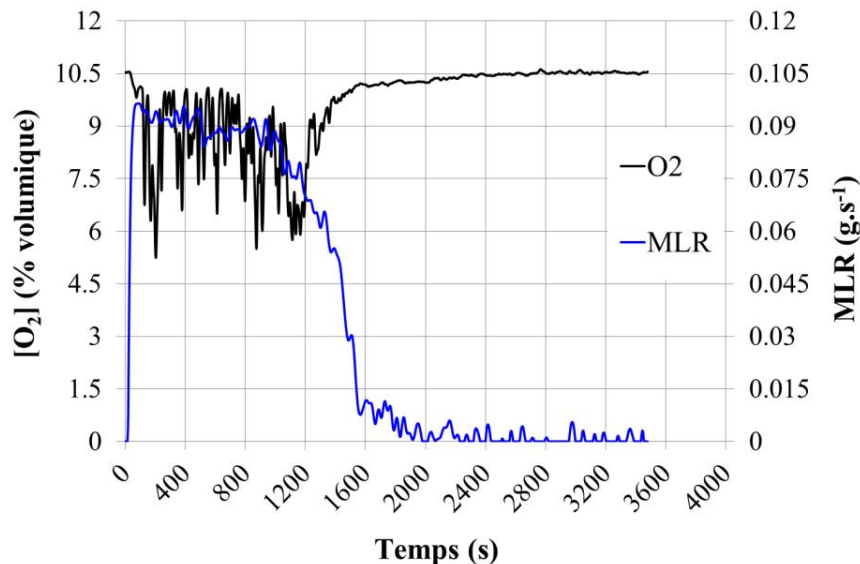


Figure 47: Cinétique de la dégradation et concentration d'oxygène sous 10% d'O₂ et 50 kW.m⁻²

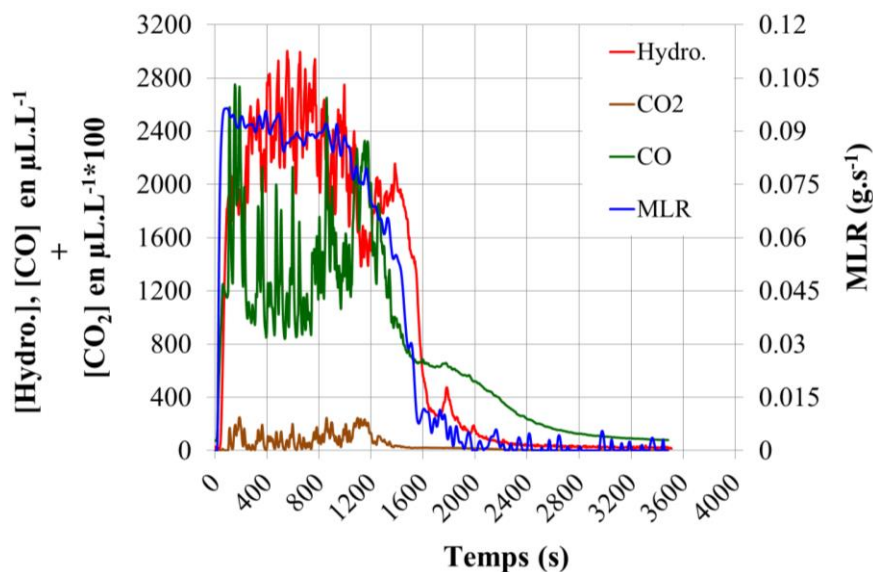


Figure 48: Cinétique de la dégradation et concentrations des principaux gaz sous 10% d'O₂ et 50 kW.m⁻²

Lors de ces essais, les inflammations aléatoires se traduisent par des variations très rapides de la concentration de dioxygène. Au cours de son trajet dans la cheminée, le mélange gazeux atteint localement les conditions de mélange nécessaires (température, mélange) à son inflammation. Ce siège de l'auto-inflammation constitue un point chaud qui va faciliter l'inflammation du mélange arrivant : ceci implique que la concentration d'oxygène va globalement diminuer. Au fur et à mesure que l'essai avance, la température va augmenter, et la part de mélange sortant du cône et transitant par les cheminées qui va pouvoir s'enflammer augmente. L'évolution de la quantité d'hydrocarbures ainsi que celles de CO et de CO₂ mesurées vont être impactées. Ces phénomènes d'inflammation dans la cheminée sont dépendants du mélange gazeux, concernant la composition, la température et les conditions aéraulique. Ils sont donc très variables et évoluent fortement d'un essai à l'autre.

Six expériences ont ainsi été réalisées et traitées ; une ayant mené à une auto-inflammation du matériau au milieu de l'essai, elle a n'a pas été considérée dans la suite. Cette auto-inflammation a été déclenchée par les flammes très riches, mentionnées ci-dessus, apparaissant au niveau de la spirale radiative.

Sur les cinq essais restant, la cinétique de la dégradation est répétable, ce qui confirme que les inflammations aléatoires surviennent loin de la surface de l'échantillon. Les productions gazeuses, au contraire, n'ont pas été répétables, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif. Ainsi, sur deux essais, une nette décroissance de la quantité d'oxygène résiduel dans le mélange de produits réalisés a été observée. Sur un des deux, [O₂] a atteint 2,5% en fin

de palier de MLR et a été extrêmement bruitée en raison des inflammations aléatoires. Sur l'autre la valeur minimale de $[O_2]$ a été de 2% et cette concentration a évolué de façon bien plus monotone, les inflammations dans la cheminée se succédant à un rythme extrêmement important.

Enfin, au cours des trois autres essais, la concentration minimale d'oxygène résiduel a été comprise entre 4 et 5% et a également été fortement bruitée, toujours en raison de ces inflammations aléatoires. Ces différences observées impliquent que les productions gazeuses ne sont évidemment pas répétables sur les sept essais. Les trois derniers mentionnés ci-dessus ont tout de même été analysés et les taux de production sur l'ensemble de la dégradation calculés. Les rapports entre les écart-types calculés et les valeurs moyennes correspondantes ont été satisfaisants comme il est possible de le voir ci-dessous (10% pour l' O_2 et le CO_2 , 20% pour le CO , 17% pour les hydrocarbures totaux, entre 14 et 23% pour chacun de ces hydrocarbures sauf pour le C_2H_2 où il a été de 30%) mais sont représentatifs du caractère non maîtrisé des inflammations dans les conduites. Le tableau 24 donne la composition moyenne du mélange obtenu dans ces conditions.

Gaz	$T_{\text{Gaz}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	Gaz	$T_{\text{Gaz}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
O_2	920 ± 100	C_2H_2	$0,53 \pm 0,17$
CO_2	550 ± 57	C_2H_4	$31 \pm 5,1$
CO	61 ± 12	C_2H_6	$3,8 \pm 0,95$
Hydro.	67 ± 11	C_3H_6	$15 \pm 2,5$
CH_4	$9,3 \pm 1,1$	C_3H_8	$6,9 \pm 1,2$

Tableau 24: Composition du mélange gazeux prélevé dans les conduites sous 10% d' O_2 et 50 $kW.m^{-2}$ pour les trois essais considérés comme répétables

Le caractère imprévisible de l'ensemble des comportements décrits ci-dessus entraîne une moins bonne répétabilité des résultats que ceux obtenus dans les autres conditions. Donc, les résultats analysés dans la suite concerneront les conditions : 0% et 5% d' O_2 , 30 et 50 $kW.m^{-2}$.

II.2.2. Mise en évidence de l'influence de la densité surfacique de flux incident

Pour cette étude, les essais à 0% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻² sont exploités.

II.2.2.1. Effet sur la cinétique de dégradation.

Le tableau 25 et la figure 49, permettent de caractériser la cinétique de la dégradation du PEHD sous 0% d'O₂ et sous 30 et 50 kW.m⁻².

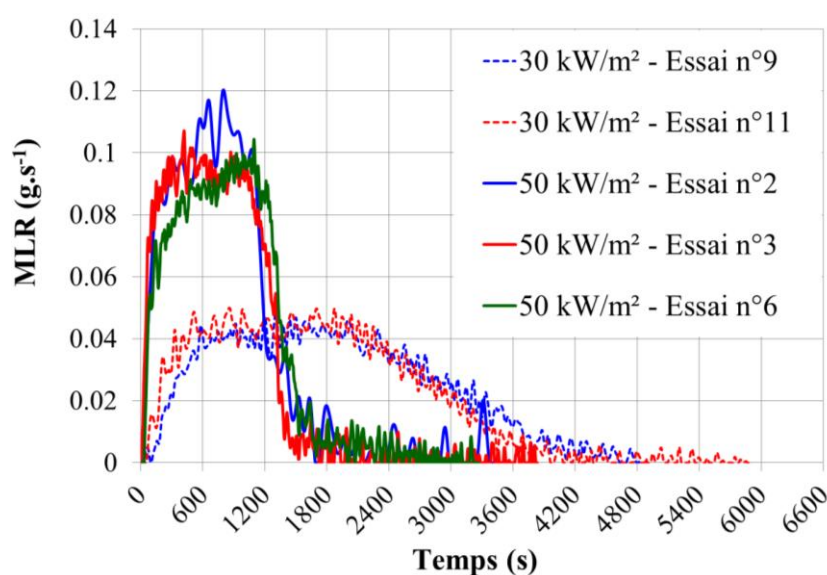


Figure 49: Evolution des vitesses de pertes de masse dans 0% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻²

		30 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
Palier de MLR	Durée du palier de MLR (s)	1130 ± 230	700 ± 18
	MLR _{max} (g.s ⁻¹)	4,9.10 ⁻² ± 8,5.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻¹ ± 7,0.10 ⁻³
	$\overline{\text{MLR}}$ (g.s ⁻¹)	4,2.10 ⁻² ± 1,8. 110 ⁻³	9,7.10 ⁻² ± 5,2.10 ⁻³
Ensemble de la dégradation	Durée de la dégradation (s)	4293 ± 392	1768 ± 146
	m (g)	121 ± 0,0	117 ± 2,0
	Pourcentage de PEHD consommé	90%	88% ± 2%

Tableau 25: Caractéristiques de la cinétique de la dégradation du PEHD dans 0% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻²

Sous 30 kW.m^{-2} l'échantillon se dégrade moins vite que sous 50 kW.m^{-2} , simplement en raison de la différence d'énergie apportée. Ainsi, les vitesses moyennes et les vitesses maximales sous 50 kW.m^{-2} sont, en moyenne, 2,2 fois supérieures à celles mesurées sous 30 kW.m^{-2} . De même les durées des paliers de MLR sont 1,5~2 fois plus faibles sous 50 kW.m^{-2} que sous 30 kW.m^{-2} .

En outre, sous 30 ou sous 50 kW.m^{-2} , 90% du solide est consommé à la fin de la dégradation. En revanche, sous 30 kW.m^{-2} , environ 4300 s sont nécessaires tandis que sous 50 kW.m^{-2} , 1800 s l'ont été. Ceci s'explique tout simplement par la différence d'énergie reçue par le solide. En revanche, le comportement du solide est identique, et la dégradation ne s'arrête que lorsque tout le solide « frais » est entièrement dégradé : à 30 et 50 kW.m^{-2} , ne reste dans le porte-échantillon que du *char* et des cendres à la fin de la dégradation. Ce comportement est exactement le même que celui observé en présence d'une flamme.

Cependant, si à la fin de la dégradation la proportion de solide dégradé est inchangée qu'il y ait eu ou non inflammation, les durées de dégradation sous air et sous azote sont très différentes. En effet, en présence d'une flamme, la dégradation dure environ 1600 s sous 30 kW.m^{-2} soit trois fois moins qu'en l'absence de flamme. Sous 50 kW.m^{-2} , de même, la dégradation dure 470 s, soit quatre fois moins qu'en présence d'azote. Néanmoins, que l'essai se fasse en présence d'une flamme ou non, la dégradation dure 2,5 fois moins longtemps sous 50 kW.m^{-2} que sous 30 kW.m^{-2} . Un tel résultat est à corrélérer au fait que Fabien Hermouet, [36] a montré que, en cas d'inflammation, l'énergie apportée à la surface par la flamme issue de la dégradation d'un échantillon d'ABS est inchangée d'une densité surfacique de flux incident à l'autre (flux testés par Fabien Hermouet: 20, 35 et 50 kW.m^{-2}). Ceci explique donc que la dégradation dure 2,5 fois moins longtemps sous 50 que sous 30 kW.m^{-2} qu'il y ait une flamme ou non.

II.2.2.2. Gaz produits pendant la dégradation

Sont présentées ci-après les courbes obtenues dans 0% d' O_2 sous 50 kW.m^{-2} , celles sous 30 kW.m^{-2} ayant été tracées précédemment (cf. II.2.1).

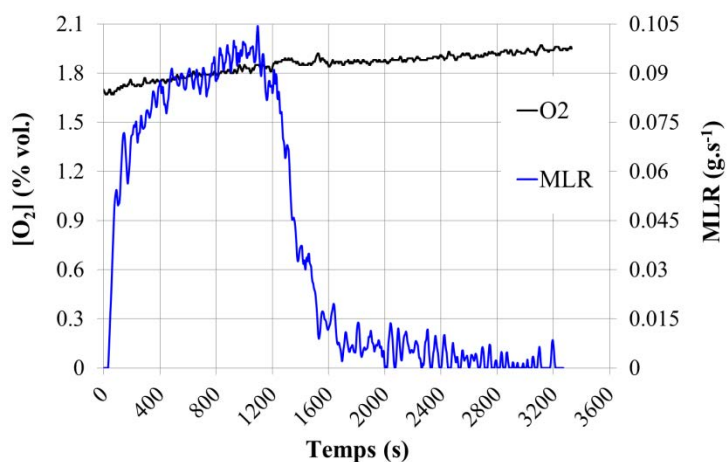


Figure 50: Représentation de la cinétique de dégradation et de l'évolution de la concentration d'oxygène du PEHD dans 0% d'O₂ et sous 50 kW.m⁻²

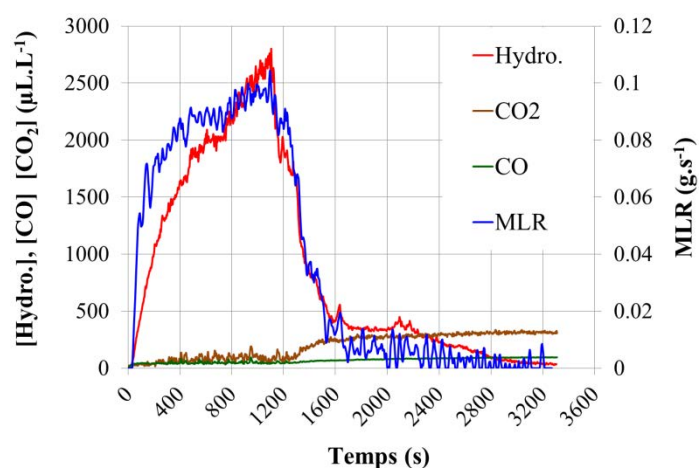


Figure 51: Cinétique de la dégradation et évolution des concentrations de principaux gaz pendant la dégradation du PEHD sous 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻²

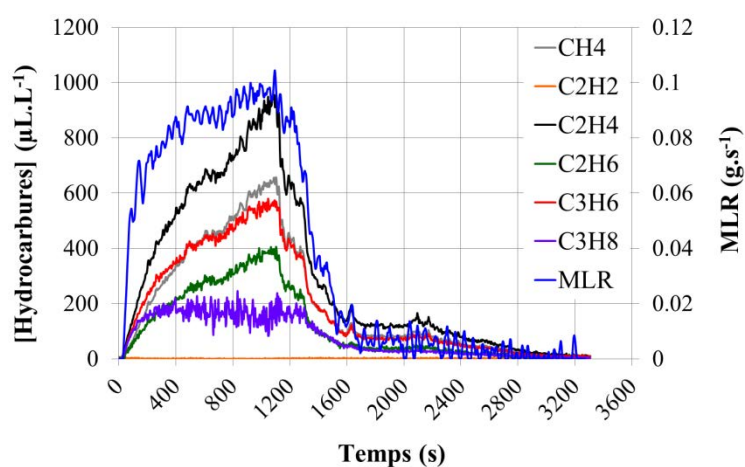


Figure 52: Cinétique de la dégradation et évolution des concentrations des hydrocarbures pendant la dégradation du PEHD sous 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻²

Comme indiqué précédemment, les gaz produits sont très majoritairement des hydrocarbures, le CO et le CO₂ résultant d'une oxydation par de l'oxygène parasite de certains hydrocarbures et de la dégradation des paraffines condensées. Les productions de CO et de CO₂ sont ainsi décalées dans le temps par rapport à celles d'hydrocarbures. Ceci rend le calcul des taux de production moyens de ces deux gaz durant le palier de MLR absurde.

	Gaz	Grandeur mesurée	30 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
Palier de MLR	Hydro.	$\overline{\tau}_{\text{Hydro.}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	17 ± 1,0	65 ± 3,7
Ensemble de la dégradation	CO ₂	T _{CO₂} (mg.g ⁻¹)	10 ± 2,5	8,2 ± 1,9
	CO	T _{CO} (mg.g ⁻¹)	4,2 ± 1,2	2,8 ± 0,24
	Hydro.	T _{Hydro.} (mg.g ⁻¹)	18 ± 0,65	62 ± 2,7

Tableau 26: Valeurs caractérisant les productions gazeuses dans 0% d'O₂ et sous 30 et 50 kW.m⁻²

	Gaz	Grandeur mesurée	30 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
Ensemble de la dégradation	CO/CO ₂	T _{CO} /T _{CO₂}	0,50	0,34
	Hydro./CO ₂	T _{Hydro.} /T _{CO₂}	1,7	7,6
	Hydro./CO	T _{Hydro.} /T _{CO}	3,3	22,1

Tableau 27: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO₂ dans 0% d'O₂ et sous 30 et 50 kW.m⁻²

La production d'hydrocarbures pendant l'essai augmente avec la densité surfacique de flux incident. Ceci s'explique tout d'abord par la production accrue de gaz de pyrolyse en raison de la dégradation rendue plus rapide par l'augmentation de l'énergie reçue par le matériau. L'augmentation de la densité surfacique de flux incident implique une température de la spirale plus élevée. Etant données la nature des matériaux et la configuration du cône, ceci laisse supposer une température des gaz plus importantes sous 50 kW.m⁻² que sous 30 kW.m⁻² ce qui facilite la fragmentation des longues chaînes de PEHD dégradé et donc la formation d'hydrocarbures de plus petite chaîne carbonée, analysés par le spectromètre IRTF. En outre, si la température de la spirale est plus élevée, la température des parois l'est aussi, ce qui facilite la dégradation des paraffines déposées le long des parois. Ceci avait été constaté, dans le cadre de mesures de températures visant à déterminer à quelle position placer l'anneau de

prélèvement, notamment sous azote afin de voir s'il était possible d'éviter d'éventuelles recondensations des gaz dans la conduite horizontale (ce qui s'est avéré inévitable). Les essais avaient permis de mesurer :

- La température dans le caisson via un thermocouple
- La température des gaz au sommet de la cheminée verticale par le biais d'un thermocouple placé environ au centre d'une section de la cheminée
- La température de la paroi de conduite horizontale : six thermocouples placés tous les 5 cm à partir de la jonction de la cheminée horizontale avec la verticale.

Les essais avaient été effectués exposant, dans 0% d'O₂, un échantillon de PEHD à des densités surfaciques de flux incident de 20 et 50 kW.m⁻². La température maximale des fumées au sommet de la cheminée verticale sous 50 kW.m⁻² valait 200°C contre 130°C sous 20 kW.m⁻². De même le maximum mesuré sur la température des parois de la cheminée horizontale sous 50 kW.m⁻² vaut 100°C et vaut 80°C sous 20 kW.m⁻². Ces dernières températures sont probablement bien inférieures à celles des gaz de pyrolyse circulant. Cependant, l'écart mesuré entre les températures montre que supposer les gaz et parois à une température plus élevée lors des essais sous 50 kW.m⁻² que lors des essais sous 30 kW.m⁻² est une hypothèse admissible.

Concernant l'oxydation des hydrocarbures en CO ou en CO₂, celle-ci étant due à un oxygène parasite (et les hydrocarbures concernés étant ceux produits pendant la pyrolyse mais également ceux produits pendant la dégradation des paraffines), elle est très défavorisée comme le montrent les rapports calculés sous 30 et 50 kW.m⁻². Les grandeurs mesurées montrent que l'oxydation (même parasite) est encore moins efficace sous 50 kW.m⁻² que sous 30 kW.m⁻². Par ailleurs, le fait que sur l'ensemble de la dégradation les écart-types sur les rendements de production de CO₂ et de CO représentent plus de 10% de leurs valeurs moyennes (tout comme cela pouvait être observé pour les hydrocarbures dans les essais où le solide s'était enflammé) est significatif du caractère aléatoire de ces productions. En effet, le CO₂ et le CO ne sont pas produits uniquement par l'oxydation lente des gaz de pyrolyse lors de leur trajet entre la surface du matériau et l'anneau de prélèvement, mais également par la dégradation des goudrons déposés le long de la cheminée horizontale entre la sortie de la cheminée verticale et le point d'acquisition. La formation de CO et de CO₂ dépend donc des conditions locales de mélange, des quantités de goudrons déposées le long des parois, des températures des parois, d'éventuelles fuites qui pourraient apparaître éventuellement pendant

l'essai en raison des contraintes thermiques, etc, i.e. d'un grand nombre de paramètres ce qui implique une répétabilité difficile à obtenir.

En outre, concernant les rapports entre les productions de CO et de CO₂ et d'hydrocarbures, il est nécessaire de garder à l'esprit que CO et CO₂ sont en partie produits au plus fort de la dégradation du PEHD solide mais également après celle-ci. Par ailleurs, une grande quantité de gaz de pyrolyse produits sont des hydrocarbures ou des chaînes de polymères plus ou moins dégradés, mais quasi-immédiatement recondensés le long des parois. Ils ne sont donc pas détectés par l'analyseur. Ceci fausse les résultats, notamment dans la considération du rapport $T_{\text{Hydro.}}/T_{\text{CO}_2}$ qui vise à caractériser l'efficacité de l'oxydation en comparant les quantités gaz de pyrolyse non oxydés et le CO₂ produit.

Les hydrocarbures sont donc majoritaires dans le mélange de gaz obtenu. Le tableau 28 détaille les compositions massiques des mélanges d'hydrocarbures obtenus dans 0% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻². Les périodes de temps considérées sont :

- le palier de MLR, sur lequel est calculé le rapport entre le taux de production (noté $\tau_{\text{Gaz.}}$) de l'hydrocarbure considéré sur le taux d'hydrocarbures totaux
- l'ensemble de la dégradation sur laquelle est calculé le rapport entre le taux de production (noté $T_{\text{Gaz.}}$) de l'hydrocarbure considéré et le taux de production d'hydrocarbures totaux

Les résultats sont présentés en % massiques.

30 kW.m ⁻²			50 kW.m ⁻²		
Gaz	$\tau_{\text{Gaz.}}/\tau_{\text{Hydro.}}$	$T_{\text{Gaz.}}/T_{\text{Hydro.}}$	Gaz	$\tau_{\text{Gaz.}}/\tau_{\text{Hydro.}}$	$T_{\text{Gaz.}}/T_{\text{Hydro.}}$
CH ₄	5%	7%	CH ₄	10%	13%
C ₂ H ₂	0%	0%	C ₂ H ₂	0%	0%
C ₂ H ₄	24%	22%	C ₂ H ₄	34%	35%
C ₂ H ₆	10%	10%	C ₂ H ₆	15%	15%
C ₃ H ₆	24%	23%	C ₃ H ₆	23%	24%
C ₃ H ₈	38%	38%	C ₃ H ₈	12%	14%

Tableau 28: Compositions massiques des mélanges d'hydrocarbures obtenus dans 0% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻²

Les hydrocarbures majoritaires ne sont pas les mêmes d'une condition à l'autre. Ainsi, sous 30 kW.m^{-2} , ce sont le C_2H_4 , le C_3H_6 et le C_3H_8 . Les quantités (massiques) de C_2H_6 et CH_4 sont respectivement 2,5 fois inférieures à celles de C_2H_4 et de C_3H_8 . Ces mêmes quantités (massiques toujours) d'éthane et de méthane sont 4 fois inférieures à celles du C_3H_6 . Sous 50 kW.m^{-2} , le C_2H_4 est très majoritaire devant les autres gaz. Viennent ensuite le CH_4 et le C_3H_6 puis le C_2H_6 et enfin le C_3H_8 . En revanche, sous 30 comme sous 50 kW.m^{-2} , le C_2H_2 est absent.

Or le C_2H_2 était produit lors des essais où l'échantillon s'est enflammé et sa fraction massique augmentait avec la quantité d'oxygène introduite dans le caisson. Ceci permet de supposer que l'acétylène est un composé intermédiaire de la combustion, produit et consommé dans les dernières réactions élémentaires du mécanisme de combustion des gaz de pyrolyse.

La plus forte présence de C_3H_8 sous 30 kW.m^{-2} peut s'expliquer par la cinétique de dégradation du PEHD bien plus lente et donc avec une chimie différente puisque certaines espèces vont se retrouver en présence l'une de l'autre plus longtemps. En outre, les températures des parois augmentent avec la densité surfacique de flux incident. Cette différence de température a également un impact sur la dégradation des dépôts de paraffines tant du point de vue de la cinétique que des gaz résultant de cette dégradation.

II.2.2.3. Résultats sous 5% d' O_2

Les grandeurs caractéristiques de la cinétique de dégradation et des productions gazeuses sont rassemblées dans les tableaux 29 et 30 ci-après :

	Paramètre	Grandeur mesurée	30 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
Palier de MLR	MLR	Palier de la MLR (s)	1320	720
		MLR _{max} (g.s ⁻¹)	0,044	0,097
		$\overline{\text{MLR}}$ (g.s ⁻¹)	0,037	0,090
	Hydro.	$\overline{\tau}_{\text{Hydro.}}$ (en mg.g ⁻¹)	33	90
Ensemble de la dégradation	MLR	Durée de dégradation (s)	4477	1260
		m (g)	111	103
		Part de PEHD consommé	86 %	79%
	CO ₂	T _{CO₂} (en mg.g ⁻¹)	74	10
	CO	T _{CO} (en mg.g ⁻¹)	32	7,7
	Hydro.	T _{Hydro.} (en mg.g ⁻¹)	33	90

Tableau 29: Valeurs caractérisant la cinétique de dégradation et les productions gazeuses dans 5% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻²

	Gaz	Grandeur mesurée	30 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
Ensemble de la dégradation	CO/CO ₂	T _{CO} /T _{CO₂}	0,46	0,72
	Hydro./CO ₂	T _{Hydro.} /T _{CO₂}	0,45	8,5
	Hydro./CO	T _{Hydro.} /T _{CO}	0,98	11

Tableau 30: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO₂ dans 5% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻²

Les valeurs obtenues montrent tout d'abord que sous 50 kW.m⁻², la dégradation est plus rapide et produit donc à chaque instant plus de gaz de pyrolyse. Donc l'impact de la différence de densité surfacique de flux incident est le même que sous 0% d'O₂: la dégradation dure plus longtemps sous 30 kW.m⁻² que sous 50 kW.m⁻². De plus, les écarts entre les durées du palier de la MLR, les valeurs caractéristiques de la MLR sont les mêmes sous 0% que sous 5% d'O₂.

En outre, pour les mêmes raisons que lors des essais où l'échantillon s'est enflammé (II.1.2.2), l'oxydation des hydrocarbures produits pendant la pyrolyse et pendant la dégradation des paraffines déposées sur les parois est moins efficace sous 50 que sous 30 kW.m⁻². Ceci explique que les rapports de taux de production (tableau 22) sont donc plus élevés sous 50 kW.m⁻² que sous 30 kW.m⁻². En outre, sous 50 kW.m⁻² la température est plus

élevée et donc favorise la dégradation des chaînes de polymères en hydrocarbures de petite taille (donc mesurables). Pour toutes ces raisons, sur l'ensemble de la dégradation, le rendement de production des hydrocarbures augmentent avec l'énergie fournie au PEHD.

Enfin, les mélanges d'hydrocarbures ont la composition suivante :

30 kW.m ⁻²			50 kW.m ⁻²		
Gaz	$\tau_{\text{Gaz.}}/\tau_{\text{Hydro.}}$	$T_{\text{Gaz.}}/T_{\text{Hydro.}}$	Gaz	$\tau_{\text{Gaz.}}/\tau_{\text{Hydro.}}$	$T_{\text{Gaz.}}/T_{\text{Hydro.}}$
CH ₄	9%	8%	CH ₄	10%	13%
C ₂ H ₂	0%	0%	C ₂ H ₂	0%	0%
C ₂ H ₄	34%	33%	C ₂ H ₄	45%	41%
C ₂ H ₆	7%	7%	C ₂ H ₆	14%	14%
C ₃ H ₆	25%	24%	C ₃ H ₆	22%	22%
C ₃ H ₈	27%	27%	C ₃ H ₈	7%	9%

Tableau 31: Compositions massiques des mélanges d'hydrocarbures obtenus dans 5% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻²

L'évolution de la composition du mélange d'hydrocarbures sous 5 % d'O₂ entre 30 et 50 kW.m⁻² est exactement la même que celle observée sous 0% d'O₂ entre ces deux densités surfaciques de flux incident.

Donc, en l'absence de flamme (mais en présence d'oxygène), l'augmentation de l'énergie apportée à l'échantillon implique, comme dans les cas avec inflammation, une accélération de la dégradation et une croissance de la quantité de gaz de pyrolyse produits à chaque seconde et donc une diminution de l'efficacité de l'oxydation. En outre, la température du système étant plus élevée lorsque la densité surfacique de flux incident est plus importante, les hydrocarbures de plus petite taille sont plus nombreux et la quantité d'hydrocarbures mesurée est plus grande.

II.2.3. Etude de l'influence de la ventilation en absence d'inflammation.

Les essais analysés sont ceux effectués sous 30 kW.m⁻² à 10%, 5% et 0% d'O₂. Les courbes relatives aux essais obtenus dans 0% d'O₂ ayant déjà été tracées, elles ne seront pas représentées.

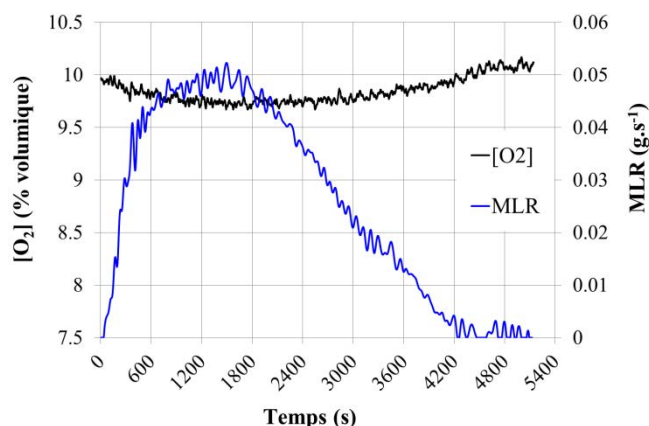


Figure 53: Cinétique de la dégradation et évolution de la concentration d'oxygène sous 10% d'O₂ et 30 kW.m⁻²

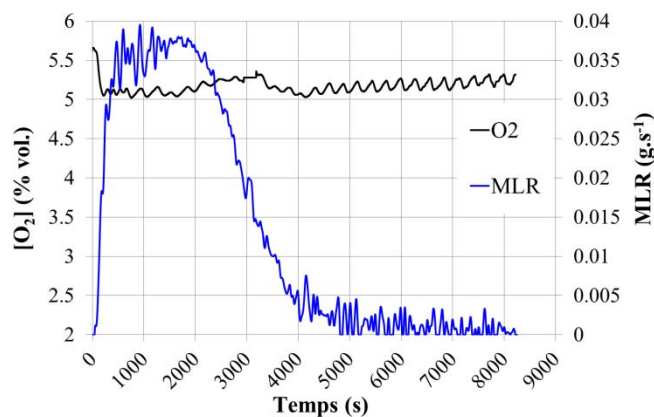


Figure 54: Cinétique de la dégradation et évolution de la concentration d'oxygène sous 5% d'O₂ et 30 kW.m⁻²

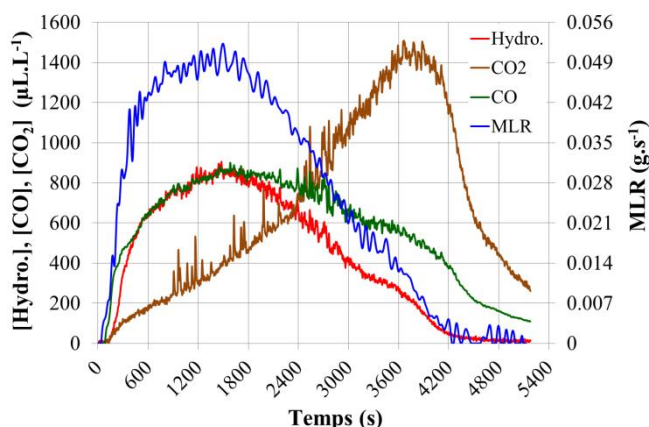


Figure 55: Cinétique de la dégradation et évolution des concentrations de principaux gaz sous 10% d'O₂ et 30 kW.m⁻²

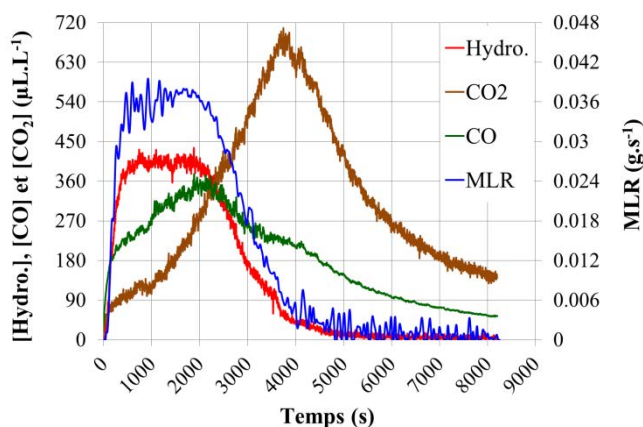


Figure 56: Cinétique de la dégradation et évolution des concentrations de principaux gaz sous 5% d'O₂ et 30 kW.m⁻²

Au regard des courbes obtenues ci-dessus, en absence de flamme, le déroulé de la dégradation est indépendant de la concentration d'oxygène. Les MLR ont en effet la même allure, les évolutions des concentrations des principaux gaz produits également. Par conséquent, la pyrolyse du PEHD passe par les mêmes étapes de dégradation en absence de flamme. Tout d'abord, la surface de l'échantillon reçoit de l'énergie de la spirale. Une partie va être rayonnée vers l'extérieur et une partie va servir à la montée en température du solide. Pendant cette phase, la vitesse de perte de masse va être proche de 0 g.s⁻¹ puisque les réactions de dégradation sont marginales, sinon absentes (la température du solide étant peu élevée). La température de la surface, et donc du reste de l'échantillon, s'élève jusqu'à devenir suffisamment importante pour que la dégradation thermique puisse avoir lieu. Le bilan

d'énergie entre celle apportée par la spirale, celle utilisée par les réactions chimiques, celle transmise par conduction au sein du solide, celle rayonnée vers l'extérieur conduit nécessairement à une augmentation de l'énergie apportée aux réactions de dégradation et donc une accélération de celle-ci. En raison des pertes d'énergie déjà décrites précédemment, un équilibre va s'établir avec l'énergie reçue de la spirale et l'énergie libérée par les réactions. Par conséquent, la vitesse de dégradation atteint un palier. A noter que ce palier peut être d'une durée extrêmement restreinte, comme cela est le cas pour les essais effectués sous 10% d'O₂. Il est à noter que le palier maximal de MLR est de plus faible intensité pour ces conditions sans flamme que lorsqu'une flamme est présente ; en revanche la dégradation dure bien plus longtemps.

Pendant ces étapes, les réactions de dégradation libèrent essentiellement des hydrocarbures : du C₂H₄, du C₃H₆, du C₃H₈, du CH₄ et du C₂H₆. En revanche, il n'y a quasiment pas de C₂H₂ produit, ce qui tend à prouver que celui-ci est un intermédiaire réactionnel propre aux réactions de combustion. A noter que les produits de pyrolyse vont également comporter des composés plus lourds (chaînes de PEHD plus ou moins dégradé). Du CO et du CO₂ sont également produits mais dans des quantités bien moindres que dans les cas où l'échantillon s'est enflammé. Ces gaz résultent non seulement de l'oxydation en milieu trop riche des gaz de pyrolyse au cours de la dégradation du PEHD, mais également de la dégradation et de l'oxydation (partielle) des paraffines déposées le long des parois de la cheminée horizontale.

Par conséquent, la production de CO et surtout de CO₂ va se retrouver favorisée. Toutefois, cette formation de CO₂ ne correspond pas à la dégradation de l'échantillon frais et donc ne sera pas traité de manière approfondie.

Les données présentées ci-après vont permettre de mieux appréhender la façon dont la concentration de dioxygène agit sur la cinétique de la dégradation et la chimie de cette dégradation.

Comme pour les essais réalisés sous 10% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻², la MLR ne se stabilise pas jusqu'à atteindre un palier comme cela pouvait être le cas lors des essais où l'échantillon s'enflammait. Par conséquent, calculer des valeurs moyennes n'a pas de sens en ce qui concerne les MLR et les concentrations des gaz. Elle n'a un sens que pour les taux de production d'hydrocarbures puisque l'évolution de la concentration des hydrocarbures suivant exactement la MLR.

II.2.3.1. Cinétique de dégradation

Les courbes de perte de masse ci-dessous ont été obtenues pour trois essais réalisés sous 30 kW.m^{-2} sous 10%, 5% et 0% d' O_2 .

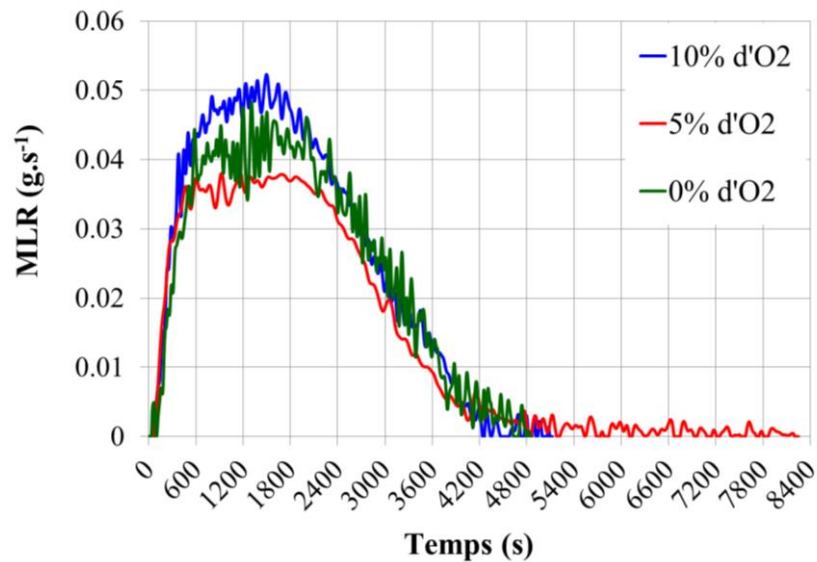


Figure 57: Courbes de MLR obtenues pour trois essais réalisés dans 10%, 5% et 0% d' O_2 et tous sous 30 kW.m^{-2}

Par ailleurs le tableau 31 ci-après permet de compléter la description de la cinétique de la dégradation dans 10%, 5%, 0% d' O_2 et sous 30 kW.m^{-2} .

		10% d'O ₂	5% d'O ₂	0% d'O ₂
Palier de MLR	Durée du palier de MLR (s)	<i>Non calculé</i>	1320 ± 230	1130 ± 230
	$\overline{\text{MLR}}$ (g.s ⁻¹)	<i>Non calculé</i>	3,7.10 ⁻² ± 6,7.10 ⁻⁴	4,2.10 ⁻² ± 1,9.10 ⁻³
	MLR _{max} (g.s ⁻¹)	5,5.10 ⁻² ± 2,4.10 ⁻³	4,4.10 ⁻² ± 3,1.10 ⁻³	4,9.10 ⁻² ± 8,5.10 ⁻⁴
Ensemble de la dégradation	Durée de la dégradation (s)	3870 ± 252	4477 ± 426	4292 ± 393
	m (g)	123 ± 6,0	111 ± 4,0	121
	Pourcentage de PEHD consommé	91% ± 4%	86% ± 2%	90%

Tableau 32: Données caractérisant la cinétique de la dégradation dans 10%, 5%, 0% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻²

Au regard des données précédentes, tout comme lorsque l'échantillon s'est enflammé, la concentration d'oxygène a peu d'incidence sur la cinétique de la dégradation et ce particulièrement sous 0% et 5% d'O₂ : les MLR moyennes et maximales sont quasiment identiques et le palier de MLR dure environ 1000 s. De plus, en considérant l'ensemble de la dégradation, la durée de celle-ci est inchangée d'une condition testée à l'autre (4300-4500 s), tout comme la masse consommée pendant l'essai (environ 90% de l'échantillon). En revanche, sous 10% d'O₂, la dégradation pourrait être légèrement favorisée : la MLR maximale est légèrement plus importante et la dégradation dure un peu moins longtemps (3900 s environ). Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'à 10% d'oxygène, une limite supérieure d'inflammabilité des hydrocarbures produits par la dégradation du PEHD est atteinte. Cette proportion d'oxygène correspond également à une concentration minimale d'oxygène pour l'inflammation du PEHD.

En effet, dès que l'allumeur est placé à la surface de l'échantillon, les gaz de pyrolyse produits s'enflamment, mais la flamme ne se maintient pas lorsque cet élément est enlevé ; en revanche dès qu'il est remis en place, la flamme réapparaît). Ainsi, pour rappel, tous les essais effectués dans 10% d'O₂ ont été effectués sans allumeur pour s'affranchir du fort biais expérimental qu'il introduit donc. Même sans allumeur, il est possible que des réactions d'oxydation aient lieu à la surface de l'échantillon, libérant une énergie qui accélère légèrement la dégradation par rapport aux cas à 0% et 5% d'oxygène.

Cette dépendance de la cinétique de dégradation vis-à-vis de l'énergie reçue explique aussi la figure 58, qui compare les courbes de MLR obtenues pour des dégradations du PEHD menées sous 30 kW.m^{-2} et dans 21%, 17%, 15%, 10%, 5% et 0% d' O_2 . Ces courbes démontrent qu'en l'absence d'inflammation, la dégradation se déroule bien plus lentement qu'en présence d'une flamme, qui apporte un surplus d'énergie propice aux réactions de dégradation.

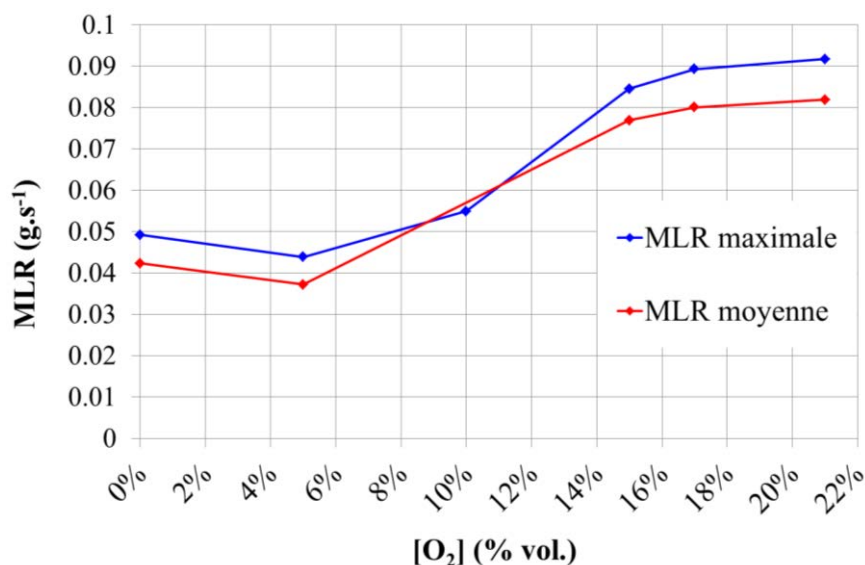


Figure 58: MLR maximales et moyennes sous 30 kW.m^{-2} entre 0% et 21% d' O_2

En outre, en considérant maintenant l'ensemble de la dégradation, la masse de combustible consommée représente entre 84 et 94 % de la masse initiale. Ceci est très légèrement plus faible que pour les essais où une flamme s'est formée. Par ailleurs, l'aspect des échantillons à la fin de l'essai est le même qu'une flamme soit apparue ou pas. Ainsi, qu'il y ait une flamme ou pas, la dégradation s'arrête lorsqu'il n'y a plus de combustible frais à dégrader. En revanche, la dégradation dure deux fois plus longtemps lorsqu'il n'y pas de flamme (ce qui va de pair avec une cinétique plus lente en absence de flamme).

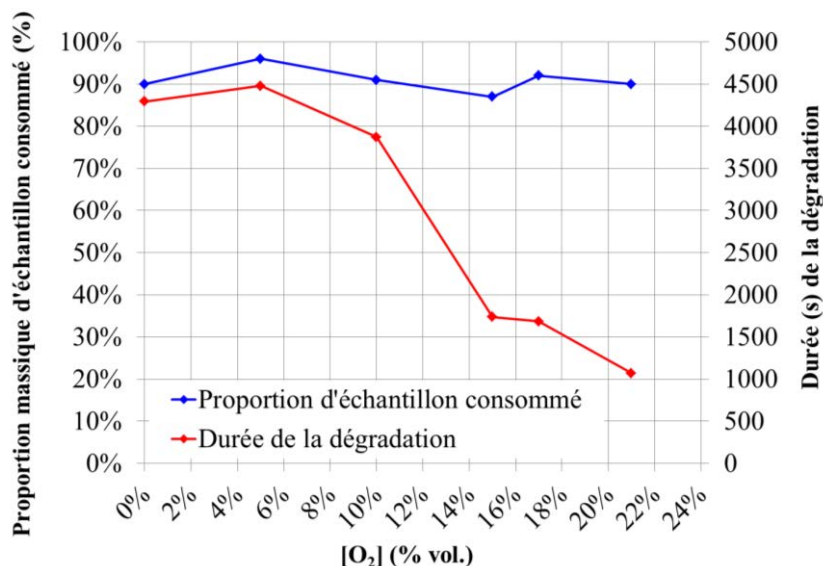


Figure 59: Durée de la dégradation et part d'échantillon consommée sous 30 kW.m^{-2} entre 0% et 21% d' O_2

Au regard des courbes présentées, il est aisé de constater que le premier effet de la diminution de la concentration d'oxygène et surtout de l'absence de flamme est la perte de l'énergie associée. Si cela entraîne un ralentissement de la dégradation de l'échantillon, cela n'empêche pas celle-ci d'aller jusqu'à la consommation quasi-complète du PEHD.

Enfin, qu'il y ait une flamme ou pas, la concentration d'oxygène n'influence pas (ou très peu) la consommation du réactif devant l'influence de l'énergie apportée par la spirale (ou par la flamme).

Vont maintenant être présentées les productions gazeuses sous 30 kW.m^{-2} dans 0%, 5% et 10% d' O_2 . Comme précédemment, une comparaison avec les résultats obtenus en cas d'inflammation est effectuée.

II.2.3.2. Productions gazeuses : CO, CO₂ et hydrocarbures

a. CO et CO₂ et hydrocarbures principaux

Les taux de productions moyens et rendements globaux de production obtenus dans 10%, 5% et 0% d' O_2 sont comparés.

	Gaz	Grandeur mesurée	10% d'O ₂	5% d'O ₂	0% d'O ₂
Palier de MLR	Hydro.	$\overline{\tau}_{\text{Hydro.}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	46 ± 3,2	33	17 ± 0,10
Ensemble de la dégradation	CO ₂	$T_{\text{CO}_2} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	94 ± 14	74	10 ± 2,5
	CO	$T_{\text{CO}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	53 ± 3,8	33	4,2 ± 1,2
	Hydro.	$T_{\text{Hydro.}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	45 ± 4,3	33	18 ± 0,65

Tableau 33: Valeurs caractérisant les productions gazeuses sous 30 kW.m⁻², dans 10%, 5%, 0% d'O₂

	Gaz	Grandeur mesurée	10% d'O ₂	5% d'O ₂	0% d'O ₂
Ensemble de la dégradation	CO/CO ₂	$T_{\text{CO}}/T_{\text{CO}_2}$	0,55	0,50	0,50
	Hydro./CO ₂	$T_{\text{Hydro.}}/T_{\text{CO}_2}$	0,47	0,49	1,7
	Hydro./CO	$T_{\text{Hydro.}}/T_{\text{CO}}$	0,85	0,98	3,3

Tableau 34: Rapports entre les quantités d'hydrocarbures, de CO, et de CO₂ produits sous 30 kW.m⁻² dans 10%, 5% et 0% d'O₂

Il est à noter que les concentrations maximales d'hydrocarbures mesurées sont peu ou prou obtenues aux mêmes instants que les MLR maximales. Cela indique que le PEHD dégradé et gazéifié est majoritairement transformé en hydrocarbures. C'est une différence majeure avec les essais effectués sous 21%, 17% ou 15% d'O₂ où les hydrocarbures mesurés proviennent de gaz non totalement oxydés et constituent donc des gaz marginaux.

La quantité d'hydrocarbures mesurés diminue avec la concentration d'oxygène. Ceci s'explique par le fait que les hydrocarbures sont ceux mesurés et sont de relativement petite taille (du méthane au propane). Or les productions gazeuses résultant de la dégradation du PEHD se font en deux étapes : la surface exposée fond et libère des gaz qui sont en fait des (plus ou moins) longues chaînes de polymères qui vont être immédiatement dégradés dans des réactions d'oxydation. Moins il y a d'oxygène introduit et moins d'hydrocarbures de petite taille sont produits. C'est d'ailleurs pour cela que parallèlement à la chute de la quantité d'hydrocarbures mesurés, la quantité de paraffines condensées sur les parois augmente.

Sur l'ensemble de la dégradation, tout comme sur le palier de la MLR, les quantités de CO₂ et de CO diminuent avec la baisse de la proportion d'oxygène introduit.

Ce résultat est lié au fait que les hydrocarbures susceptibles d'être oxydés en CO et en CO₂ sont moins nombreux lorsque la quantité d'oxygène diminue, mais également que la décroissance de la proportion d'oxygène introduit correspond à une augmentation du

confinement, comme cela était observé dans le cadre des essais effectués sous 21%, 17% et 15% d'O₂.

Sur les tableaux 33 et 34, il peut paraître étonnant que, pour chaque concentration d'oxygène testée, les taux de production d'hydrocarbures, de CO et de CO₂ soient tous du même ordre de grandeur. Néanmoins le bilan carbone (comparaison la masse de carbone dans les gaz mesurés et celle libérée par la dégradation du PEHD) est de 5-10% en absence de flamme. Ceci signifie qu'une part importante des produits issus de la dégradation du PEHD ne se retrouve pas dans les gaz analysés. Or les analyses par l'IRTF ne permettent que la quantification de petits hydrocarbures. Et ce alors qu'une part non négligeable des productions gazeuses sont de longues chaînes carbonées qui condensent dans la cheminée (goudrons), difficiles à quantifier. Or, la décomposition de ces goudrons et la réaction des gaz produits avec l'oxygène entraînent une production de CO et de CO₂. Ces deux éléments expliquent l'observation faite sur les valeurs prises par les taux de production de CO₂, de CO et d'hydrocarbures.

Les rapports T_{CO}/T_{CO_2} , $T_{Hydro.}/T_{CO_2}$ et $T_{Hydro.}/T_{CO}$ sont intéressants pour appréhender la différence entre les essais où il y a eu inflammation et les essais sans inflammation. Plus les valeurs prises par les rapports sont élevées et plus l'oxydation a été incomplète. En comparant les données obtenues sous 30 kW.m⁻² entre 0 et 21% d'O₂, les courbes de la figure 60 ainsi que le tableau 35 ont été obtenus :

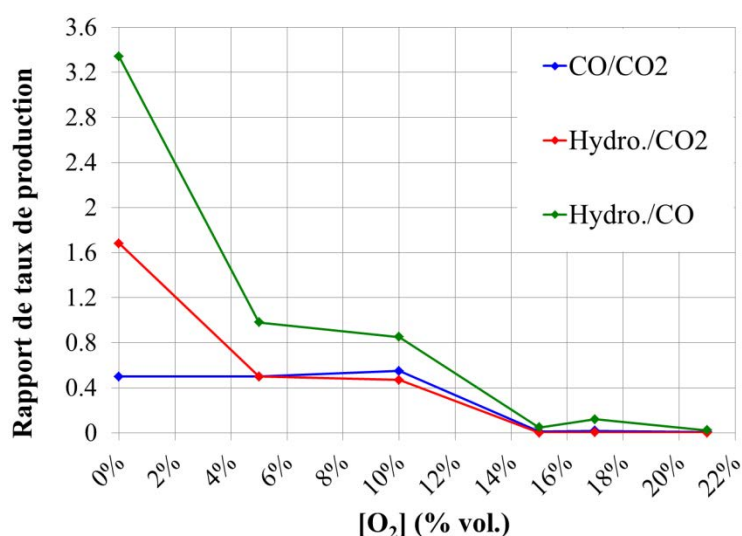


Figure 60: Evolutions sous 30 kW.m⁻² des rapports de taux de production sur l'ensemble de la dégradation entre 0 et 21% d'O₂

Essais sous 30 kW.m ⁻²	T _{CO} /T _{CO₂}	T _{Hydro.} /T _{CO₂}	T _{Hydro.} /T _{CO}
21% d'O ₂	6,8.10 ⁻³	1,5.10 ⁻⁴	2,2.10 ⁻²
17% d'O ₂	1,7.10 ⁻²	2,0.10 ⁻³	1,2.10 ⁻¹
15% d'O ₂	1,0.10 ⁻²	4,9.10 ⁻⁴	4,7.10 ⁻²
10% d'O ₂	5,5.10 ⁻¹	4,7.10 ⁻¹	8,5.10 ⁻¹
5% d'O ₂	5,0.10 ⁻¹	5,0.10 ⁻¹	9,8.10 ⁻¹
0% d'O ₂	5,0.10 ⁻¹	1,7	3,34

Tableau 35: Evolutions sous 30 kW.m⁻² des rapports de taux de production sur l'ensemble de la dégradation entre 0 et 21% d'O₂

Entre 15 et 21 % d'O₂, les taux de production d'hydrocarbures sont négligeables devant ceux de CO et de CO₂. De même les taux de CO sont négligeables devant ceux de CO₂. Donc, dans ces atmosphères, la quasi-totalité des gaz de pyrolyse issus de la dégradation du PEHD sont consommés dans une réaction d'oxydation complète.

En revanche, entre 0 et 10% d'O₂, cette observation n'est plus valide. L'absence de flamme se traduit par une oxydation lente et peu efficace des hydrocarbures en CO et CO₂. En outre, les quantités de CO et de CO₂ produits étant comparables, l'oxydation des hydrocarbures est dans ces conditions très incomplète.

La nature des différents hydrocarbures produits selon la concentration en oxygène entre 0% et 10% d'O₂ a été étudiée.

b. Nature des hydrocarbures mesurés

En absence de flamme, les composés majoritaires sont C₂H₄, C₃H₆ et C₃H₈. Puis, plus minoritairement, le C₂H₆ et le CH₄. Enfin, seules des traces de C₂H₂ sont présentes, ce qui tend bien à montrer que ce composé est un composé marginal résultant des réactions d'oxydation qui se produisent suite à l'apparition d'une flamme. Ceci explique que lorsque l'échantillon s'est enflammé, l'acétylène était présent et sa quantité décroissait avec la quantité d'oxygène introduite devant la quantité d'hydrocarbures totaux.

Pour décrire la composition massique du mélange d'hydrocarbures, les rapports entre les taux de production de chaque hydrocarbure analysé et le taux de production d'hydrocarbures totaux ont été tracés (figure 61). La période de temps considérée est l'ensemble de la

dégradation ; les mêmes rapports ayant été calculés sur le palier de MLR il n'ont pas été représentés dans la suite.

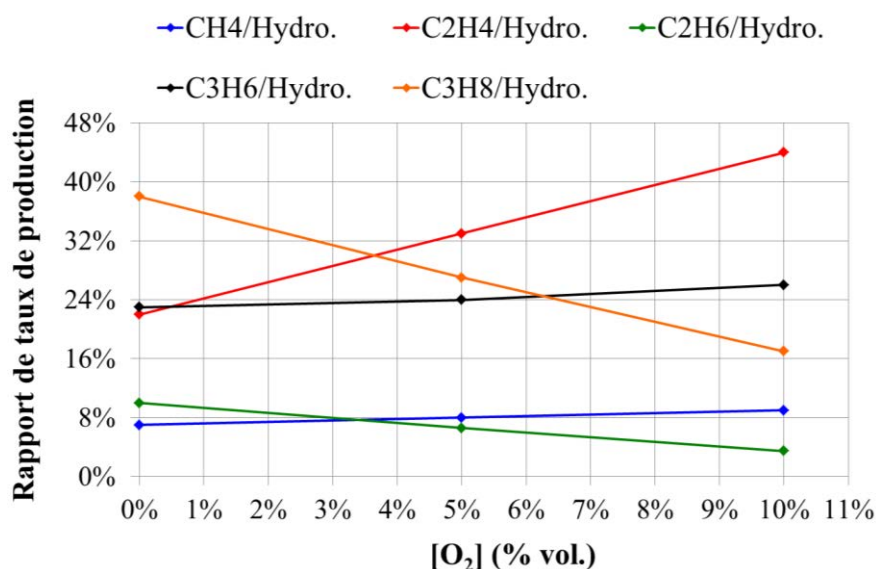


Figure 61: Composition massique du mélange d'hydrocarbures pendant l'ensemble de la dégradation du PEHD sous 30 kW.m^{-2} entre 0% et 10% d'O₂

Au regard des figures précédentes, l'éthylène, qui est le composé à l'origine du monomère, est majoritaire. Le C₃H₆ et le C₃H₈ sont très présents également. Ceci est à relier à des analyses thermo-gravimétriques réalisées par Bockhorn et al. [38] qui montrent que sous azote, les hydrocarbures linéaires à trois atomes de carbone sont majoritaires.

Enfin, en comparant les compositions des mélanges d'hydrocarbures (figure 62) dans les cas sans flamme et avec flamme sous 30 kW.m^{-2} , la principale différence réside dans la prépondérance ou l'absence du C₂H₂ suivant les cas. Lorsque le mélange s'est enflammé, il représente près de 50% du mélange d'hydrocarbures, le reste étant essentiellement du C₂H₄ et du C₃H₈ sous 15% d'O₂ ou du C₂H₄ et du CH₄ sous 21% d'O₂. En revanche, lorsque l'échantillon ne s'est pas enflammé, le C₂H₂ est absent. Ceci prouve bien que ce gaz est un produit intermédiaire de l'oxydation des gaz de pyrolyse. En outre, la part importante du C₂H₄ dans le mélange d'hydrocarbures s'explique par le fait que ce composé est le monomère à l'origine du polyéthylène. Le retrouver dans les produits de la dégradation du polyéthylène est donc logique.

De plus, au regard de la figure 62, lorsqu'il y a une flamme, les plus gros hydrocarbures sont minoritaires. Ceci laisse à penser que ceux-ci sont issus de la fragmentation des longues chaînes de polymères issus du PEHD, dégradé et sont consommés au cours de la combustion.

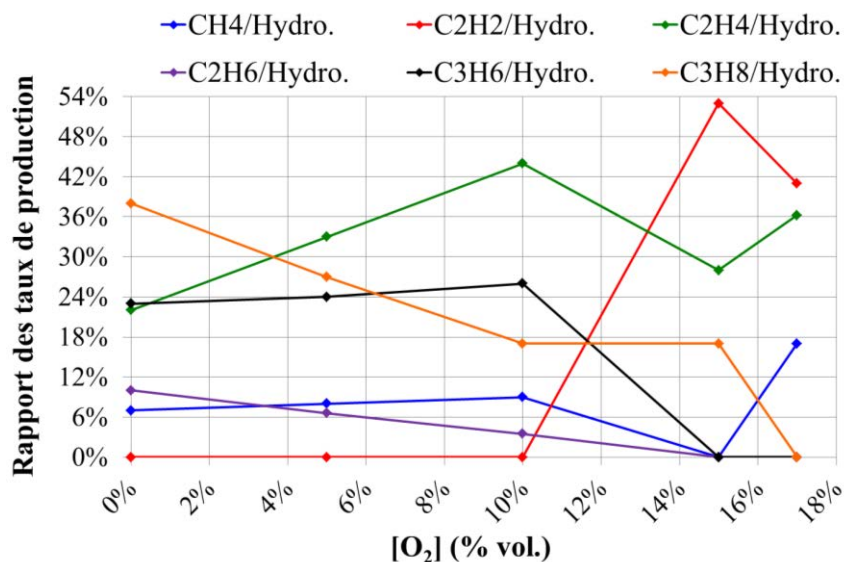


Figure 62: Composition massique du mélange d'hydrocarbures pendant l'ensemble de la dégradation du PEHD sous 30 kW.m^{-2} entre 0% et 21% d'O₂

Seuls les rendements de production calculés sur la totalité de la dégradation ont été représentés car ceux-ci sont égaux aux taux de production calculés sur les paliers de MLR.

Sur la figure 62 ci-dessus si les parts de CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ et C₃H₈ augmentent avec la sous-ventilation, il n'en est rien de la quantité de C₂H₂. Au contraire même, plus il y a d'oxygène présent, plus du C₂H₂ se retrouve parmi les hydrocarbures. Cela signifie que celui-ci est probablement un produit intermédiaire de la combustion mais produit et consommé dans les dernières réactions élémentaires du mécanisme d'oxydation des gaz de pyrolyse. Une autre possibilité est que celui-ci soit produit durant cette même réaction chimique.

A contrario, l'apparition de C₃H₆ et de C₃H₈ lors des essais sous 17% et 15% d'O₂ ainsi que l'augmentation de la proportion de C₂H₄ ou de CH₄ avec la sous-ventilation dans le mélange d'hydrocarbures laisse à penser que ceux-ci sont produits dans les premières étapes de l'oxydation, voire même pendant la pyrolyse de l'échantillon et donc sont consommés au cours de l'oxydation. Par conséquent, plus la sous-ventilation sera forte, plus ils seront présents dans le mélange final car non oxydés.

II.2.3.3. Résultats sous 50 kW.m⁻²

Afin de confirmer les résultats concernant l'influence de la sous-ventilation sur la cinétique de décomposition thermique et sur les émissions gazeuses, sont analysés au sein de cette partie les essais réalisés à un flux de chaleur de 50 kW.m⁻². Comme indiqué précédemment, la cinétique de dégradation sous 10% d'O₂ et 50 kW.m⁻² est répétable d'un essai à l'autre puisque les inflammations qui surviennent dans la cheminée ont lieu loin de la surface de l'échantillon. Donc pour les trois essais décrits comme répétables, il est possible de calculer sous 10% d'O₂ les mêmes paramètres caractéristiques de la cinétique de dégradation que sous 5% et 0% d'O₂.

		10% d'O ₂	5% d'O ₂	0% d'O ₂
Palier de MLR	Durée du palier de la MLR (s)	710 ± 160	720	700 ± 18
	MLR _{max} (g.s ⁻¹)	1,0.10 ⁻¹ ± 3,8.10 ⁻³	9,7.10 ⁻²	1,1.10 ⁻¹ ± 7,0.10 ⁻³
	$\overline{\text{MLR}}$ (g.s ⁻¹)	9,8.10 ⁻² ± 5,7.10 ⁻³	9,0.10 ⁻²	9,7.10 ⁻² ± 5,2.10 ⁻³
Ensemble de la dégradation	Durée de la dégradation (s)	1805 ± 127	1260	1768 ± 146
	m (g)	127 ± 2,0	103	117 ± 2,0
	Pourcentage de PEHD consommé	94% ± 2%	79%	88% ± 2%

Tableau 36: Cinétique de dégradation dans 10%, 5% et 0% d'O₂ et sous 50 kW.m⁻²

En comparant les cinétiques de dégradation sous 50 kW.m⁻², il est facile d'en déduire que, tout comme sous 30 kW.m⁻², celle-ci n'est pas affectée par la quantité d'oxygène dans laquelle s'est déroulée la dégradation. Ceci signifie que les flammes surviennent aléatoirement et loin de l'échantillon puisqu'elles n'ont pas d'influence sur la MLR tant au niveau des valeurs caractéristiques de cette dernière qu'au niveau des durées des différentes étapes (palier de MLR et de la dégradation).

La vitesse de la dégradation, et donc le comportement de l'échantillon solide se dégradant, dépendent donc essentiellement de la densité surfacique de flux incident.

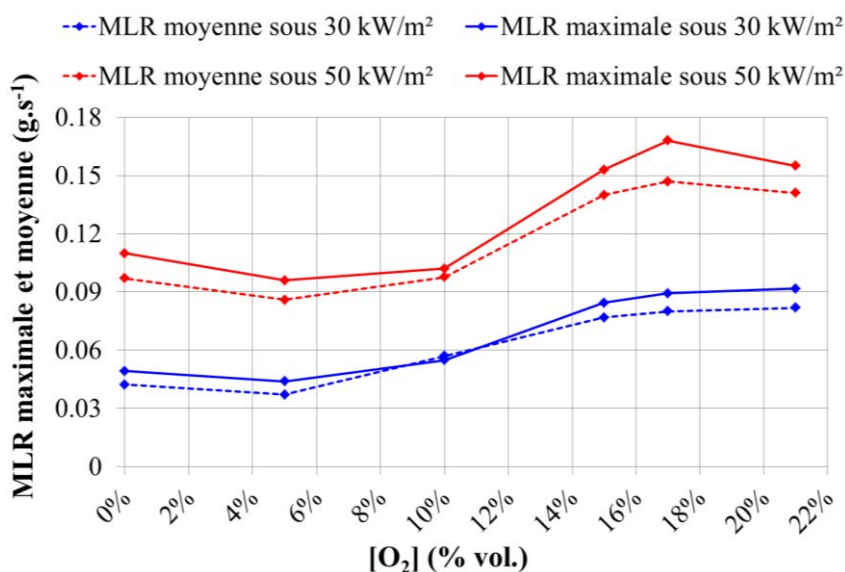


Figure 63: MLR maximales et moyennes sous 30 et 50 kW.m⁻² entre 0% et 21% d'O₂

Néanmoins, concernant les productions gazeuses, en raison de l'absence de répétabilité des essais, il semble peu aisé dans un premier temps d'effectuer des comparaisons entre les essais réalisés sous 10% d'O₂ et sous 0 et 5% d'O₂. Par conséquent, dans la suite, dans un premier temps, seuls les essais sous 5% et 0% d'O₂ seuls seront présentés.

a. Productions gazeuses sans prendre en compte les essais effectués sous 10% d'O₂

Les tableaux 37 et 38 comparent les productions de CO, de CO₂ et d'hydrocarbures totaux sous 50 kW.m⁻² dans 5 et 0% d'O₂.

	Gaz	Grandeur mesurée	5% d'O ₂	0% d'O ₂
Palier de MLR	Hydro.	$\overline{\tau_{\text{Hydro.}}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	90	65 ± 3,7
Ensemble de la dégradation	CO ₂	$T_{\text{CO}_2} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	10	8,2 ± 1,9
	CO	$T_{\text{CO}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	7,7	2,8 ± 0,24
	Hydro.	$T_{\text{Hydro.}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	90	62 ± 2,7

Tableau 37: Valeurs caractérisant les productions gazeuses dans 5% et 0% d'O₂ et sous 50 kW.m⁻²

	Gaz	Grandeur mesurée	5% d'O ₂	0% d'O ₂
Ensemble de la dégradation	CO/CO ₂	T _{CO} /T _{CO₂}	7,2.10 ⁻¹	3,4.10 ⁻¹
	Hydro./CO ₂	T _{Hydro.} /T _{CO₂}	8,5	7,6
	Hydro./CO	T _{Hydro.} /T _{CO}	11	22

Tableau 38: Rapports entre les quantités de CO, d'hydrocarbures et de CO₂ dans 5% et 0% d'O₂ et sous 50 kW.m⁻²

Le tableau 39, quant à lui, décrit, entre 21% et 0% d'O₂, l'évolution des rapports des taux de production des gaz issus de la dégradation du PEHD sous 50 kW.m⁻².

Essais sous 50 kW.m ⁻²	T _{CO} /T _{CO₂}	T _{Hydro.} /T _{CO₂}	T _{Hydro.} /T _{CO}
21% d'O ₂	1,1.10 ⁻²	1,0.10 ⁻³	4,8.10 ⁻²
17% d'O ₂	2,7.10 ⁻²	8,0.10 ⁻³	3,0.10 ⁻¹
15% d'O ₂	4,0.10 ⁻²	1,2.10 ⁻²	3,0.10 ⁻¹
5% d'O ₂	7,2.10 ⁻¹	8,5	11
0% d'O ₂	3,4.10 ⁻¹	7,6	22

Tableau 39: Evolutions sous 50 kW.m⁻² des rapports de taux de production sur l'ensemble de la dégradation entre 0 et 21% d'O₂

En l'absence d'inflammation à la surface de l'échantillon, sous 30 (cf. tableau 35) comme sous 50 kW.m⁻² (cf. tableau 39), l'évolution des rapports de taux de production calculés sur l'ensemble de la dégradation montre que moins il y a d'oxygène disponible dans l'enceinte et moins l'oxydation des gaz de pyrolyse est efficace. Ainsi, sous 50 kW.m⁻², ces rapports T_{CO}/T_{CO₂}, T_{Hydro.}/T_{CO₂} et T_{Hydro.}/T_{CO} sous 5% d'O₂ valent respectivement 18, 708 et 36 fois ceux obtenus sous 15% d'O₂. Sous 30 kW.m⁻², le tableau 35 montre que les valeurs de T_{CO}/T_{CO₂}, T_{Hydro.}/T_{CO₂} et T_{Hydro.}/T_{CO} obtenues sous 5% d'O₂ valent respectivement 50, 1020 et 20 fois celles calculées sous 15% d'O₂, ce qui est donc du même ordre de grandeur que sous 50 kW.m⁻²

Concernant les productions d'hydrocarbures, les tableaux 28 et 31 ont montré que pour les essais réalisés dans 0 et 5% d'O₂, les compositions des mélanges d'hydrocarbures sont les

mêmes sous 30 et sous 50 kW.m^{-2} . Pour cette-dernière densité surfacique de flux incident, il est donc possible de tirer exactement la même conclusion que sous 30 kW.m^{-2} , à savoir que le C_2H_4 , le C_3H_8 et le C_3H_6 sont des composés majoritaires dans 0% et 5% d' O_2 .

En outre, entre 0% et 21% d' O_2 , tout comme sous 30 kW.m^{-2} , les parts de CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 et C_3H_8 dans le mélange d'hydrocarbures augmentent avec la sous-ventilation, ce qui n'est pas le cas du C_2H_2 . Ceci est particulièrement visible sur la figure 64 :

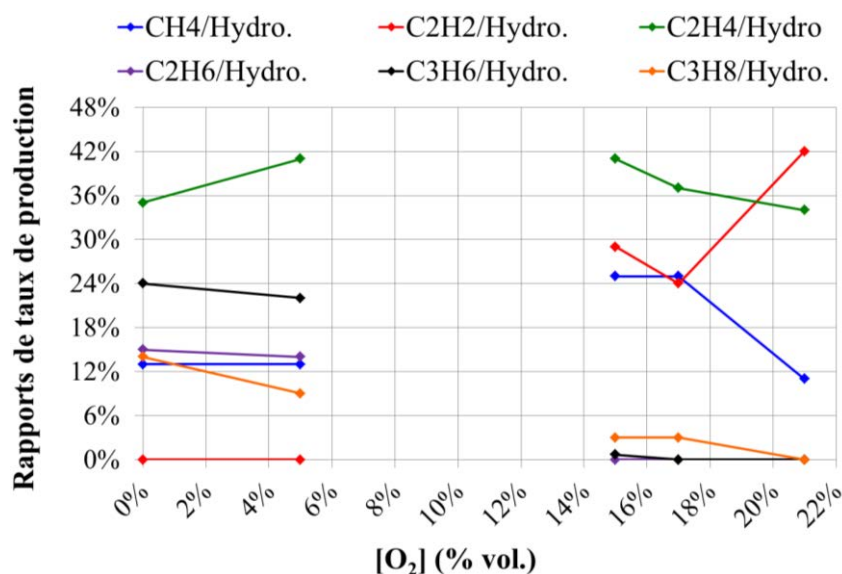


Figure 64: Composition massique du mélange d'hydrocarbures pendant l'ensemble de la dégradation du PEHD entre 0% et 5% puis entre 15% et 21% d' O_2 sous 50 kW.m^{-2}

b. Prise en compte les essais effectués sous 10% d' O_2

Sous 10% d' O_2 et 50 kW.m^{-2} , trois essais ont pu être considérés comme répétables. Les résultats obtenus sur ces trois essais sont intéressants pour comprendre l'effet des combustions aléatoires sur les productions gazeuses. Les évolutions des rapports $T_{\text{CO}}/T_{\text{CO}_2}$, $T_{\text{Hydro.}}/T_{\text{CO}_2}$ et $T_{\text{Hydro.}}/T_{\text{CO}}$ entre 0 et 21% d' O_2 sous 50 kW.m^{-2} sont présentées sur la figure 65.

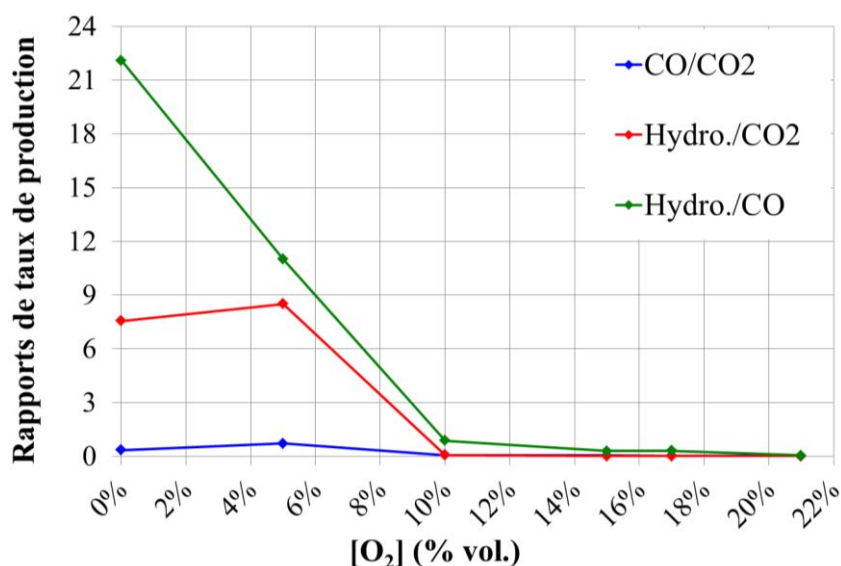


Figure 65: Evolutions sous 50 kW.m^{-2} des rapports de taux de production sur l'ensemble de la dégradation entre 0 et 21% d' O_2

Sous 50 kW.m^{-2} , les valeurs des rapports $m_{\text{CO}}/m_{\text{CO}_2}$ et $m_{\text{Hydro.}}/m_{\text{CO}_2}$ dans 10% d' O_2 sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans 15% d' O_2 (mais sous 10% d' O_2 elles sont 2-3 fois plus fortes que celles calculées sous 15% d' O_2). Et ces mêmes valeurs sont cent fois plus faibles que celles obtenue sous 5% d' O_2 . A titre de comparaison, sous 30 kW.m^{-2} , dans 10% et 5% d' O_2 , les valeurs des rapports $m_{\text{CO}}/m_{\text{CO}_2}$ et $m_{\text{Hydro.}}/m_{\text{CO}_2}$ sont du même ordre de grandeur et sont respectivement 55 et 1000 fois supérieures à celles obtenues sous 15% d' O_2 .

Donc ces écarts montrent que les inflammations aléatoires dans les cheminées impliquent des oxydations plus efficaces que les oxydations lentes. En revanche, ces oxydations dans 10% d' O_2 et sous 50 kW.m^{-2} sont moins efficaces que celles se produisant sous la même densité surfacique de flux incident mais où l'échantillon s'est enflammé, comme il est possible de le constater sur les figures 66 (masse d'oxygène consommée par gramme de solide dégradé sous 30 et sous 50 kW.m^{-2}) et 67 (taux de production de CO_2 , de CO et d'hydrocarbures totaux sous 50 kW.m^{-2}).

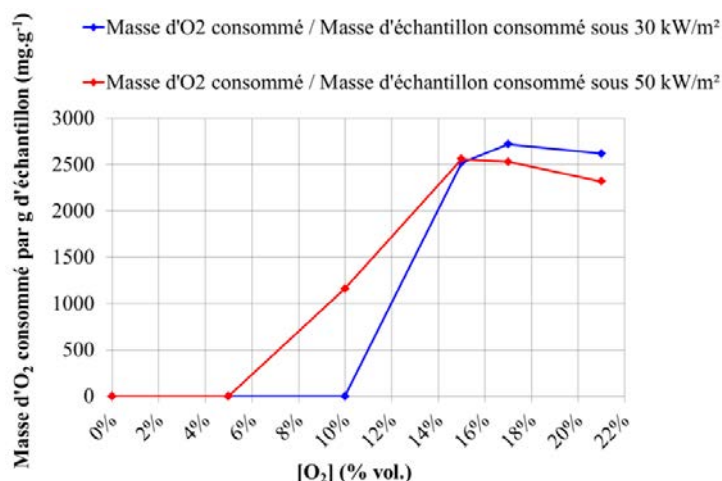


Figure 66: Evolution sous 30 et 50 kW.m^{-2} de la masse d' O_2 consommé par gramme d'échantillon sur l'ensemble de la dégradation du PEHD entre 0 et 21% d' O_2

Dans 10% d' O_2 et sous 30 kW.m^{-2} et dans 5 et 0 % d' O_2 , quelle que soit la densité surfacique de flux incident, la masse d'oxygène consommée est nulle. En revanche, sous 10% d' O_2 et 50 kW.m^{-2} , les inflammations aléatoires ont entraîné une consommation significative de l'oxygène. Néanmoins, pour cette dernière condition expérimentale, la quantité d'oxygène consommée dans l'absolu et par gramme d'échantillon (calculé sur l'ensemble de l'essai) est près de deux fois inférieure à celle consommée lors des essais où l'échantillon s'est enflammé. Ceci est significatif du fait que cette inflammation n'est pas généralisée mais bien localisée en un point du trajet des gaz et ne concerne qu'une partie du mélange.

Cette analyse est confirmée par les taux de production de CO_2 , CO et d'hydrocarbures totaux sur l'ensemble de l'essai.

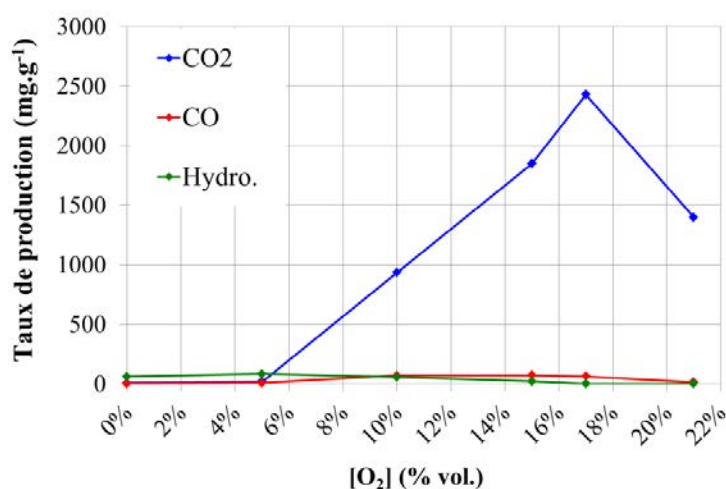


Figure 67: Evolution sous 50 kW.m^{-2} des taux de productions des principaux gaz sur l'ensemble de la dégradation du PEHD entre 0 et 21% d' O_2

Sous 30 kW.m^{-2} , les rendements de production obtenus sous 10%, 5% et 0% d' O_2 sont très faibles devant ceux calculés sous 21%, 17% et 15% d' O_2 . En revanche, le rendement de production du CO_2 (calculé sur l'ensemble de l'essai) obtenu sous 50 kW.m^{-2} et dans 10% d' O_2 est non négligeable devant ceux calculés sous 15%, 17% et 21% d' O_2 (cas où il y a eu une inflammation du matériau). Néanmoins, sous 50 kW.m^{-2} , il y a un réel décalage entre les valeurs obtenues dans 10% d' O_2 et les valeurs obtenues sous 15, 17 et 21% d' O_2 . Ceci est significatif du fait qu'il y a une inflammation localisée en un point du conduit d'évacuation des gaz et qui survient aléatoirement.

Enfin, concernant la production d'hydrocarbures, le graphique suivant permet de comparer les effets des inflammations aléatoires dans 10% d' O_2 sous 50 kW.m^{-2} .

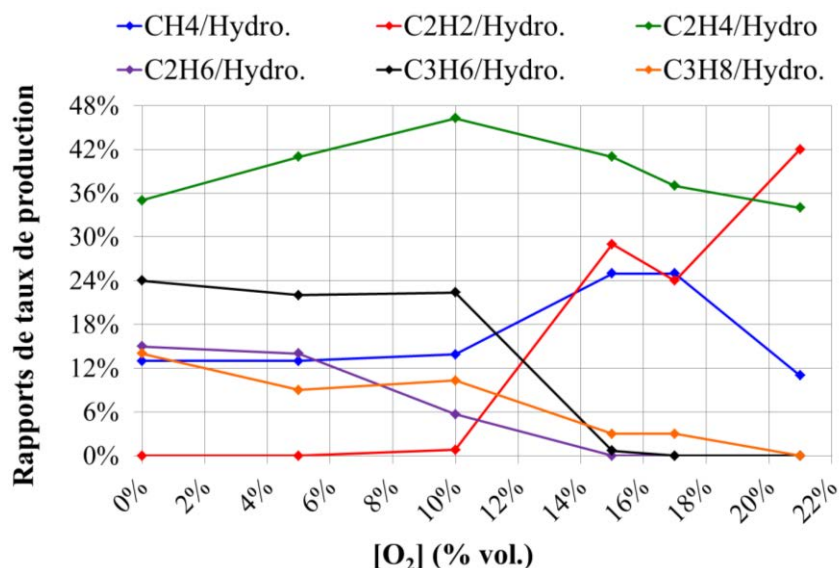


Figure 68: Composition massique du mélange d'hydrocarbures pendant l'ensemble de la dégradation du PEHD en présence ou en absence d'inflammation sous 50 kW.m^{-2}

Sous 10% d' O_2 et 50 kW.m^{-2} il y a 1% de C_2H_2 (en fraction massique) dans le mélange final d'hydrocarbures. La présence de ce composé est particulièrement intéressante en terme de sécurité incendie puisque son domaine d'inflammabilité en terme de concentration est très vaste (de 2% à quasiment 100%).

En outre, plus particulièrement, dans ce cas de figure, la composition massique du mélange d'hydrocarbures produits est plus proche des valeurs obtenues sous 0% que sous 21% d' O_2 donc est plus représentative d'une oxydation sans flamme que d'une oxydation avec flamme. Néanmoins, la présence de C_2H_2 dans le mélange final dans 10% d' O_2 sous 50 kW.m^{-2} est

caractéristique d'une oxydation avec flamme. Donc la composition du mélange final sous cette condition d'essai montre bien qu'il n'y a pas eu d'inflammation à la surface du matériau mais que certains gaz s'enflamment aléatoirement en un point du trajet lorsque les conditions de mélange nécessaires à l'inflammation sont localement atteintes.

Enfin, les compositions (massiques) des mélanges sont les suivantes :

Proportion d'O ₂	10 %		5 %		0 %	
Flux incident (kW.m ⁻²)	30	50	30	50	30	50
CO ₂	51 %	81 %	53 %	16 %	37 %	14 %
CO	26 %	9,0 %	24 %	7 %	15 %	3 %
CH ₄	2,1 %	1,3 %	1,9 %	10,8 %	3,4 %	10,8 %
C ₂ H ₂	0 %	0,10 %	0 %	0 %	0 %	0 %
C ₂ H ₄	10,4 %	4,6 %	7,8 %	31,6 %	10,1 %	28,2 %
C ₂ H ₆	0,92 %	0,56 %	1,7 %	10,8 %	5,8 %	12,5 %
C ₃ H ₆	6,0 %	2,2 %	5,6 %	16,9 %	11,4 %	19,9 %
C ₃ H ₈	3,9 %	1,0 %	6,4 %	7,7 %	17,8 %	12,5 %
Hydrocarbures totaux	23 %	9,8 %	24 %	77 %	48 %	83 %

Tableau 40: Composition massique du mélange CO/CO₂/Hydrocarbures pour les essais où l'échantillon de PEHD ne s'est pas enflammé

III. Conclusion du chapitre et perspectives

Ce chapitre a permis de mettre en évidence de façon détaillée l'effet de la sous-ventilation d'une part et celui de l'énergie apportée d'autre part sur la cinétique de décomposition thermique du PEHD, ainsi que sur les émissions gazeuses. Concernant les résultats expérimentaux obtenus, certains d'entre eux ont pu être expliqués logiquement. Cependant, d'autres interpellent. Parmi ceux-ci, les productions gazeuses obtenues sous 17% d'O₂ interpellent. En l'état actuel des choses, ils sont difficiles à expliquer. Des essais supplémentaires pour comprendre ce phénomène sont à effectuer. Ceux-ci pour des raisons de temps et de complexité à mettre en œuvre n'ont pu être réalisés pendant la thèse. La première étape sera de systématiser l'étude réalisée en effectuant des essais sous d'autres densités surfaciques de flux et d'autres concentrations d'oxygène. Ainsi cela permettrait de voir si quelle que soit la densité surfacique de flux incident, l'évolution des rapports T_{CO}/T_{CO_2} , $T_{Hydro.}/T_{CO_2}$ et $T_{Hydro.}/T_{CO}$ en fonction de la concentration d'oxygène introduit est uniformément décroissante ou au contraire s'il y a des extrema locaux qui apparaissent. Pour revenir aux essais réalisés sous 17% d'O₂, l'hypothèse que localement au niveau de la flamme de diffusion, la stoechiométrie était atteinte. Les autres essais à réaliser viseront à déterminer plus précisément la quantité de gaz de pyrolyse produite sous l'influence de la flamme. Pour cela, il faudrait mesurer le rayonnement reçu par la surface de l'échantillon lorsque la flamme est fixée à la surface. Puis, reproduire ce rayonnement lors d'essais effectués sous 0% d'O₂. Afin d'éviter que les gaz de pyrolyse se recondensent contre les parois avant d'avoir atteint l'anneau de prélèvement, placer ce-dernier dans la cheminée verticale serait également à faire.

Plus généralement, la présence de cet anneau dans la cheminée verticale permettra d'analyser précisément les quantités de gaz de pyrolyse produits en l'absence de flamme. Ceci améliorera les bilans de quantités de carbone (quantité libérés dans les gaz de pyrolyse comparée à la quantité retrouvée dans les gaz analysés) effectués qui sont extrêmement bas. De même des mesures de suies ont été effectuées au cours de la thèse. La prise en compte de cette quantification permettra également d'affiner le bilan de quantité de carbone en présence de flamme. Enfin, en absence de flamme, la réalisation d'analyses de gaz en chromatographie (analyses en discontinue contrairement aux essais en IRTF) permettra d'affiner encore les connaissances fournies par ce travail sur la pyrolyse du PEHD.

Reste maintenant à déterminer si les mélanges obtenus au cours de la dégradation du PEHD peuvent s'enflammer à la rencontre d'air frais. Ceci fait l'objet du troisième chapitre

de ce mémoire. Celui-ci se basera entièrement sur les compositions de mélanges gazeux obtenus dans le deuxième chapitre. Dans un premier temps, en s'appuyant sur l'étude bibliographique, et la formule reliant δ_C à la composition et aux paramètres de mélange déterminée dans le chapitre précédent, les grandeurs intéressantes pour étudier l'inflammation d'un mélange gazeux seront déterminées. Dans un second temps, les limites inférieures et supérieures d'inflammabilité seront d'abord étudiées théoriquement : les paramètres dont elles dépendent seront mis en évidence. Les possibilités d'auto-inflammation des mélanges obtenus dans cette partie seront alors évaluées : les mélanges plus susceptibles de s'enflammer seront ainsi mis en évidence ainsi que les conditions nécessaires à leur auto-inflammation calculées.

Chapitre 3 :

Auto-inflammation des gaz du mélange.

Sommaire du chapitre

I. Exploitation du paramètre δ_{Cr}.....	164
I.1. Adaptation du paramètre δ à la problématique de la thèse	164
I.2. Détermination des critères d'inflammabilité.....	169
I.3. Limites supérieure et inférieure d'inflammabilité.	174
II. Calcul des rayons critiques d'auto-inflammation, $\mathcal{R}_0$.	179
II.2. Evaluation de $\mathcal{R}_0$ sur un mélange issu du CCAC.	183
II.2.1. Détermination des paramètres nécessaires au calcul de $\mathcal{R}_0$	183
II.2.1.1. Domaine d'inflammabilité.....	183
II.2.1.2. Conductivité thermique du mélange.....	186
II.2.2. Calcul de $\mathcal{R}_0$ pour des mélanges issus de pyrolyse.	187
II.2.2.1. Présentation de la démarche	188
II.2.2.2. Influence de la densité surfacique de flux incident.	194
II.2.2.3. Influence du confinement pendant la pyrolyse.....	196
II.2.3. Influence de la présence de C_2H_2 sur l'auto-inflammation.....	199
II.3. Impact de la prise en compte de la consommation des réactifs.	204
III. Conclusion du chapitre.....	205

A l'issue du déclenchement d'un incendie dans un local, les ventilations dans celui-ci sont coupées et ses issues peuvent être fermées afin que le feu s'éteigne par manque d'oxygène. Néanmoins, malgré l'extinction, les matériaux présents, sous l'effet de l'énergie fournie par le foyer, continuent de se dégrader. Les productions gazeuses en résultant ont été étudiées dans le chapitre précédent. Or, certains de ces gaz sont des hydrocarbures ; portés à haute température, ils sont susceptibles d'être réactifs. En cas de rupture des confinements, la rencontre avec l'air extérieur peut entraîner des accidents thermiques. Comme indiqué dans le premier chapitre, ceux-ci sont de deux grands types qui sont à considérer dans le cadre de la problématique de la thèse. Soit les gaz passent en gaine de ventilation et s'auto-enflamment, soit les gaz restent dans l'enceinte mais une ouverture y est pratiquée, volontairement (intervention des pompiers) ou involontairement (rupture d'un confinement sous l'effet de la température par exemple). Dans le premier cas, lors de la rencontre dans les gaines de dilution avec de l'air de la ventilation un mélange « Air/Imbrûlés » se produit. Un point du mélange ainsi constitué subit une auto-inflammation et la flamme peut se propager à l'ensemble des zones où se trouvent des imbrûlés. Dans le second cas, les différences de température entre l'air extérieur et les imbrûlés dans l'enceinte entraînent une circulation des gaz. Les gaz de pyrolyse chauds vont sortir par le haut de l'ouverture de l'enceinte, tandis que de l'air froid y entre par le bas [3-5]. Cette circulation s'explique par la surpression de l'enceinte suite à l'incendie (augmentation de la température et de la quantité de gaz pour un volume constant) ainsi que par les différences de densités dues aux écarts de température. Au niveau de l'interface entre ces gaz un mélange « Gaz de pyrolyse/Air » peut se former, s'auto-enflammer et la flamme se propager à l'ensemble des fumées en train d'être évacuées : c'est le phénomène d'explosion de fumées ou *backdraft*.

L'hypothèse prise est que l'auto-inflammation d'un ou plusieurs volumes de mélanges « Air/Gaz de pyrolyse » est à l'origine de l'accident thermique. Dans le premier chapitre ont été étudiés en détail deux modèles d'auto-inflammation : Semenov et Frank-Kamenetskii. Ceux-ci s'appuient sur des bilans d'énergie du système en considérant l'énergie produite par l'oxydation (exothermique) et les pertes d'énergie (convection vers l'extérieur, conduction).

Pour déterminer les conditions d'auto-inflammation, ces modèles se basent sur le fait qu'en son absence (oxydation lente) l'évolution de température est stationnaire ; dans le cas contraire, la température augmente extrêmement vite, de façon asymptotique. Semenov, lui, considère la température au sein du volume uniforme et donc des pertes d'énergie uniquement par convection (les températures des faces interne et externe de la paroi sont identiques mais sont supérieures à la température extérieure). Frank-Kamenetskii, quant à lui, considère une

distribution parabolique de la température au sein du volume et une évolution du système adiabatique : les parois en face extérieure et intérieure sont à la même température, qui est la température extérieure. Le choix d'un système adiabatique se comprend en se rappelant que le calcul de la température de flamme est effectué en considérant une évolution de ce type.

Les deux modèles sont arrivés à la conclusion que l'auto-inflammation d'un mélange allait dépendre de trois paramètres :

- La température du mélange et la température extérieure. L'écart relatif entre la température extérieure et celle du mélange est, au maximum, de l'ordre de 10% (en K). De plus, la situation d'accident thermique considérée est la suivante : un point d'un mélange « Air/Imbrûlés » atteint localement les conditions nécessaires pour s'auto-enflammer et la flamme se propage au mélange. Dans cette configuration, la température extérieure est donc la température du mélange (qui peut être mesurée via un réseau de thermocouples comme dans le cadre des essais de Julie Lassus [1]) dont un point s'est auto-enflammé. Donc, assimiler la température d'auto-inflammation à la température extérieure est une hypothèse admissible.
- La géométrie à travers le rapport « Volume/Surface ». L'établissement de ce rapport correspond à la mise en place d'une dimension caractéristique. Boddington [27] introduit ainsi le rayon de Semenov : $\mathcal{R}_S = 3V/S$.
- La composition du mélange via la cinétique de l'oxydation et les grandeurs qui la caractérisent (enthalpie d'oxydation, facteur préexponentiel, ordre de la réaction, énergie d'activation) et les concentrations mises en jeu.

En revanche, la façon dont ces paramètres interagissent entre eux diffère d'une approche à l'autre. Le modèle de Frank-Kamenetskii a été corroboré expérimentalement ([19], [28]) notamment pour la distribution de la température et est plus précis que celui de Semenov qui considèrerait la température du mélange uniforme (ce qui est plus une hypothèse mathématique qu'une constatation physique). C'est donc celui-ci qui sera retenu pour l'étude de l'auto-inflammation. Les grandeurs dont dépend l'auto-inflammation sont réunies dans le paramètre δ donné par l'équation (Eq.67) (chapitre 1, paragraphe II.2.2).

Quand $\delta \rightarrow 0$ le système est stable thermiquement puisque les pertes d'énergie par conduction sont très grandes devant l'énergie fournie par l'oxydation (régime quasi-permanent). En revanche, quand $\delta \rightarrow +\infty$, la quantité d'énergie consommée par la conduction est négligeable devant celle produite par l'oxydation et donc le système subit l'auto-

inflammation. Cela signifie qu'il existe une valeur critique, $\delta_{Cr.}$, telle que $\forall \delta \geq \delta_{Cr.}$, l'évolution de l'énergie du système n'est plus en régime permanent. Pour une sphère, la valeur de $\delta_{Cr.}$ est 3,32. Or, dans la problématique d'accident thermique, suivant l'aérodynamique, la configuration des enceintes, canalisations etc, les volumes pouvant s'auto-enflammer ne sont pas nécessairement des sphères mais peuvent être de tous types. Néanmoins, tout volume stellaire peut être assimilé à une sphère [28]. Donc cette valeur critique de 3,32 pourra être utilisée pour déterminer si un mélange peut s'auto-enflammer.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'exploitation de ce paramètre $\delta_{Cr.}$ afin d'en retirer un critère d'auto-inflammabilité adapté à la problématique de la thèse. Puis ce critère sera appliqué aux mélanges gazeux obtenus dans le deuxième chapitre afin d'étudier leurs capacités à s'auto-enflammer. Suite à cela l'influence des conditions d'obtention des mélanges en CCAC (concentration d'oxygène, densité surfacique de flux incident) sur l'auto-inflammabilité des gaz seront étudiées. Les résultats obtenus seront commentés, et, dans une conclusion, les investigations à mener à l'avenir seront détaillées.

I. Exploitation du paramètre δ_{Cr} .

L'objectif de ce chapitre peut être résumé ainsi : un mélange « Hydrocarbures/CO/CO₂ » de composition (nature et quantités) connue est obtenu en sortie du Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée (CCAC), peut-il s'enflammer au contact d'air frais ? Comme indiqué ci-dessus cela dépend de la température, de la composition du mélange et des dimensions considérées.

Cette étude va être divisée en trois parties. Tout d'abord la façon dont le paramètre δ peut être adapté à la problématique de la thèse va être présentée. Puis la détermination des critères d'inflammabilité sera effectuée. Enfin, le domaine d'inflammabilité, ainsi que des paramètres dont il dépend, sera défini.

I.1. Adaptation du paramètre δ à la problématique de la thèse

La température du mélange « Hydrocarbures/CO/CO₂/Air » est impossible à imposer *a priori* puisqu'elle dépend d'un grand nombre de paramètres inconnus : la puissance du feu, la durée de l'incendie, le comportement thermique des matériaux, la température de l'air introduit dans les gaines de ventilation etc. Il est juste possible d'affirmer qu'elle varie entre 400 et 1000 K (cette dernière température étant généralement d'un foyer dans une enceinte close).

Concernant la composition, pour un combustible donné, tous les mélanges « Air/Combustible » ne peuvent s'enflammer, et ce quelle que soit la température. Pour cela, il faut que la fraction volumique de combustible soit comprise entre sa LII (Limite Inférieure d'Inflammabilité) et sa LSI (Limite Supérieure d'Inflammabilité). Cela constitue le domaine d'inflammabilité. Or deux typologies d'accidents thermiques ont été envisagées : l'explosion de fumées ou la propagation de l'incendie via les circuits de ventilation.

Ainsi, lors d'un *backdraft*, comme décrit en introduction, les gaz de pyrolyse chauds sortent de l'enceinte et de l'air, froid, provenant de l'extérieur y entre. Le mélange entre l'air et les gaz de pyrolyse se constitue au niveau de leur interface à l'intérieur de l'enceinte. Dans cette configuration, il est probable que le combustible soit en excès par rapport à l'oxygène : l'auto-inflammation survient en milieu riche. Et donc la fraction volumique de l'hydrocarbure considéré est probablement comprise entre la LSI et celle correspondant à une richesse de 1.

Néanmoins, il n'est pas exclu que des zones localement pauvres subissent également une auto-inflammation.

L'autre possibilité d'accident thermique provient du passage des gaz de pyrolyse dans une gaine de ventilation et leur inflammation suite au mélange avec l'air des circuits de dilution. Alors, les hydrocarbures sont probablement minoritaires devant l'oxygène. Leur fraction volumique évolue donc entre la LII et celle correspondant à la stœchiométrie. Tout comme pour le *backdraft*, une auto-inflammation de zones localement riches est cependant possible.

La prise en compte de ces deux scenarii implique donc de considérer, pour une température donnée, l'intégralité du domaine d'inflammabilité (de la LII à la LSI). Si pour certains hydrocarbures les LII et LSI sont respectivement de l'ordre de 2% et 15% (suivant la température), pour d'autres, en revanche, les LSI sont de plus de 50% (voire 100% pour l'acétylène) [39]. Or le calcul de la densité volumique de puissance libérée par l'oxydation, $-\Delta H_C \times A \times \exp(-E_A/[R \times T_{Ext}]) \times ([Comb.])^n$, tel qu'il a été exploité par Frank-Kamenetskii et al. [8], [18-31] s'appuie sur l'hypothèse d'une concentration d'hydrocarbures négligeable devant celle d'oxygène (cette hypothèse se justifiant au regard de certains domaines d'inflammabilité). La quantité d'oxygène pouvait alors être considérée comme invariante au cours de l'oxydation et donc considérée comme un facteur constant au même titre que le facteur préexponentiel « A ». Cette hypothèse faite sur la prédominance de l'oxygène sur les hydrocarbures n'est donc pas valable dans les configurations d'accidents thermiques envisagées.

En supposant que l'oxydation peut être assimilée à une réaction élémentaire et que la vitesse de consommation du combustible suit la loi d'Arrhénius:

$$\frac{d[Comb.]}{dt} = -A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T}} \times ([Comb.])^a ([O_2])^b \quad (Eq.125)$$

[Comb.] : Concentration de combustible (en mol.m^{-3})

[O₂] : Concentration d'oxygène (mol.m^{-3}) qui est le comburant considéré ici

A: Facteur préexponentiel ($(\text{mol.m}^{-3})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$) considéré, en première approche, comme indépendant de la température.

E_A: Energie d'activation de la réaction d'oxydation (J.mol^{-1})

R : Constante d'état des gaz parfait ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : Température (K)

a: Ordre partiel de la réaction par rapport au combustible (sans unité)

b : Ordre partiel de la réaction par rapport à l'oxygène (sans unité)

Et le paramètre δ devient alors :

$$\delta = \frac{-\Delta H_C \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T}} \times ([Comb.])^a ([O_2])^b}{\lambda_{Mélange}} \times \mathcal{R}_0^2 \times \frac{E_A}{R \times T^2} \quad (\text{Eq.126})$$

Dans le cadre de cette étude, le combustible considéré est issu d'un mélange « Hydrocarbures/CO/CO₂ » dont la composition a été établie lors des essais en cône calorimètre à atmosphère contrôlée (Chapitre 2). Les valeurs des paramètres cinétiques définies par Westbrook et Dryer [11] seront retenues dans la suite. Ces données sont présentées dans le tableau 41 :

Hydrocarbure	A en (mol. m ⁻³) ^{1-(a+b)} . s ⁻¹	E _A en J.mol ⁻¹	a	b
CH ₄	1,3. 10 ⁸ s ⁻¹	2,01. 10 ⁵	-0,3	1,3
C ₂ H ₂	2,0. 10 ⁸ (mol. m ⁻³) ^{-0,75} . s ⁻¹	1,24. 10 ⁵	0,5	1,25
C ₂ H ₄	6,3. 10 ⁷ (mol. m ⁻³) ^{-0,75} . s ⁻¹	1,24. 10 ⁵	0,1	1,65
C ₂ H ₆	3,5. 10 ⁷ (mol. m ⁻³) ^{-0,75} . s ⁻¹	1,24. 10 ⁵	0,1	1,65
C ₃ H ₆	1,3. 10 ⁷ (mol. m ⁻³) ^{-0,75} . s ⁻¹	1,24. 10 ⁵	-0,1	1,85
C ₃ H ₈	2,7. 10 ⁷ (mol. m ⁻³) ^{-0,75} . s ⁻¹	1,24. 10 ⁵	0,1	1,65

Tableau 41: Constantes cinétiques relatives à l'oxydation des hydrocarbures analysés pendant les essais en CCAC. Tiré de [11].

Or, la seule indication concernant les quantités d'oxygène et de combustible est que la fraction volumique des hydrocarbures doit varier entre la LII et la LSI. Pour avoir plus d'informations, en cas d'inflammation dans les conduites, il faudrait connaître les débits dans les gaines de dilution, de ventilation des enceintes, etc. En cas de *backdraft*, l'aéraulique, les températures devraient être connues pour pouvoir raisonner quantités absolues d'oxygène ou de combustibles. Donc, l'ensemble du raisonnement à suivre va être basé sur cette connaissance de l'ensemble de définition de la fraction volumique .

En notant Φ la fraction volumique (ou molaire) du composé considéré, les concentrations de combustible et d' O_2 vérifient, suivant la loi d'état des gaz parfaits :

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Comb.}] = \frac{n(\text{Comb.})}{V} = \frac{\Phi(\text{Comb.}) \times P}{RT} \\ [O_2] = \frac{n(O_2)}{V} = \frac{\Phi(O_2) \times P}{RT} = \frac{0,21 \times \Phi(\text{Air}) \times P}{RT} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (\text{Eq.127}) \\ (\text{Eq.128}) \end{array}$$

$n(\text{Comb.})$: Quantité de combustible (mol)

$n(O_2)$: Quantité d'oxygène (mol)

$\Phi(\text{Comb.})$: Fraction volumique de combustible dans le mélange « Air/Comb. » susceptible de s'auto-enflammer

$\Phi(O_2)$: Fraction volumique d' O_2

$\Phi(\text{Air})$: Fraction volumique d'air dans le mélange « Air/Comb. » susceptible de s'auto-enflammer

V : Volume de la boule de gaz s'auto-enflammant (m^3)

P : Pression à l'intérieur du volume s'auto-enflammant ou pression ambiante (Pa)

Donc le paramètre δ devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta = \frac{-\Delta H_C \times A e^{-\frac{E_A}{RT}}}{\lambda_{\text{Mélange}}} \times \frac{E_A}{RT^2} \times \mathcal{R}_0^2 \times \Phi(\text{Comb.})^a \times (0,21 \times \Phi(\text{Air}))^b \times \left(\frac{P}{RT}\right)^{a+b} \\ 1 = \Phi(\text{Air}) + \Phi(\text{Comb.}) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (\text{Eq.129}) \\ (\text{Eq.130}) \end{array}$$

En assimilant la température T du système à la température environnante du mélange, T_{Ext} , la relation suivante est obtenue :

$$\delta = -\Delta H_C \times \Phi(\text{Comb.})^a \times (0,21 \times [1 - \Phi(\text{Comb.})])^b \times \frac{P^{a+b} \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{\text{Ext}}}} \times \mathcal{R}_0^2 \times E_A}{\lambda_{\text{Mélange}} \times R^{1+a+b} \times T_{\text{Ext}}^{2+a+b}} \quad (\text{Eq.131})$$

Dans le cas de figure de cette étude, le combustible considéré est un mélange « CO/ CO_2 /Hydrocarbures » obtenu en sortie du CCAC. Ce mélange est noté « mél » dans la suite. Les hydrocarbures présents sont le CH_4 , le C_2H_2 , le C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 . Ces gaz,

avec le CO et le CO₂, peuvent être à l'origine de l'auto-inflammation. Or, si le domaine d'inflammabilité d'un mélange a déjà été étudié, son auto-inflammation non. Et appréhender la façon dont les oxydations des différents hydrocarbures vont interagir entre elles est impossible dans le cadre de l'étude qui est en train d'être réalisée. Par conséquent au lieu d'étudier l'auto-inflammation du mélange d'hydrocarbures dans son ensemble, c'est l'auto-inflammation de chaque hydrocarbure du mélange « mél » qui va être étudiée. Le lien avec le fait que chaque hydrocarbure C_nH_m est dans un mélange « mél. » est effectué via l'introduction d'une grandeur $\alpha_{C_nH_m}$ qui correspond à la fraction volumique de C_nH_m dans « mél. ».

Donc dans l'équation (Eq.131), $\Phi(\text{Comb.})$ devient la fraction volumique d'un hydrocarbure C_nH_m : $\Phi(C_nH_m)$. Et $\Phi(C_nH_m)$ dans le mélange qui se forme avec l'air doit être compris entre la LII et la LSI de l'hydrocarbure considéré pour qu'une auto-inflammation soit susceptible de se produire. Or l'hydrocarbure C_nH_m correspond à une fraction volumique $\alpha_{C_nH_m}$ de « mél. »:

$$n(C_nH_m) = \alpha_{C_nH_m} \times n(\text{mél.}) \quad (\text{Eq.132})$$

$$\Rightarrow \Phi(C_nH_m) = \frac{n(C_nH_m)}{n(\text{Air}) + n(\text{mél.})} = \frac{\alpha_{C_nH_m} \times n(\text{mél.})}{n(\text{Air}) + n(\text{mél.})} = \alpha_{C_nH_m} \times \Phi(\text{mél.}) \quad (\text{Eq.133})$$

$n(C_nH_m)$: Quantité de C_nH_m, hydrocarbure dont l'auto-inflammation est étudiée (mol)

$\alpha_{C_nH_m}$: Fraction volumique de C_nH_m dans le mélange « Hydrocarbures/CO/CO₂ » issu du CCAC

$n(\text{mél.})$: Quantité de mélange (mol)

$n(\text{Air})$: Quantité d'air (mol)

$\Phi(\text{mél.})$: Fraction volumique de « mél. » (soit « Hydrocarbures/CO/CO₂ ») dans le mélange « Air/Hydrocarbures/CO/CO₂ ».

De plus, par définition du mélange « Air/mél. »:

$$\Phi(\text{Air}) + \Phi(\text{mél.}) = 1 \quad (\text{Eq.134})$$

$$\Leftrightarrow \Phi(\text{Air}) = 1 - \Phi(\text{mél.}) = 1 - \frac{\Phi(C_nH_m)}{\alpha_{C_nH_m}} \quad (\text{Eq.135})$$

Donc le paramètre δ devient:

$$\delta = -\Delta H_C \times \Phi(C_n H_m)^a \times \left(0,21 \times \left[1 - \frac{\Phi(C_n H_m)}{\alpha_{C_n H_m}} \right] \right)^b \times \frac{P^{a+b} \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times \mathcal{R}_0^2 \times E_A}{\lambda_{Mélange} \times R^{1+a+b} \times T_{Ext}^{2+a+b}} \quad (\text{Eq.136})$$

I.2. Détermination des critères d'inflammabilité.

A l'auto-inflammation $\delta = \delta_{Cr} = 3,32$. Donc l'équation (Eq.136) relie à la possibilité d'auto-inflammation:

- la composition du mélange via la fraction volumique $\Phi(C_n H_m)$ et $\alpha_{C_n H_m}$
- la température ambiante à travers T_{Ext} et la pression au sein du mélange (= ambiante) P .
- la cinétique de l'oxydation représentée par A , E_A , a et b et l'énergie libérée par celle-ci avec $-\Delta H_C$.
- les propriétés thermiques du mélange « Air/CO/CO₂/Hydrocarbures », c'est-à-dire sa conductivité thermique $\lambda_{Mélange}$
- les dimensions du volume s'auto-enflammant, représentées par $\mathcal{R}_0^2$.

L'objectif de ces paragraphes va être de déterminer quelles valeurs peuvent être imposées, et quels paramètres sont liés entre eux.

Tout d'abord, considérant que le mélange se réalise suite à une ouverture de porte, une circulation ou autre, il est légitime de considérer que la pression P qui règne au niveau de la couche de mélange juste avant l'auto-inflammation est de l'ordre de 1 bar, soit 10^5 Pa. En outre, A , E_A , a et b sont fournies par la bibliographie [11].

De plus, la conductivité thermique dépend de la température et de la composition du système. En effet, la conductivité d'un mélange est donnée par la relation suivante [40]:

$$\lambda_{Mélange} = \frac{\sum \Phi_i \lambda_i M_i^{\frac{1}{3}}}{\sum \Phi_i M_i^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{Eq.137})$$

Φ_i : Fraction volumique du gaz « i » dans le mélange « Air/Hydrocarbures/CO/CO₂ »

λ_i : Conductivité thermique du gaz « i » ($J.s^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$). λ_i dépend de la température

M_i : Masse molaire ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Or, si l'hydrocarbure considéré est C_nH_m , la fraction volumique d'air est donnée par l'équation (Eq.135). De plus, en notant « i » tout gaz du mélange « mél. » issu du CCAC (i désigne CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8), α_i la fraction volumique de « i » dans « mél. », alors sa fraction volumique Φ_i dans « Air/mél. » est donnée par la formule suivante :

$$\Phi_i = (\Phi(C_nH_m) / \alpha_{C_nH_m}) \times \alpha_i$$

Donc en notant λ_i la conductivité thermique et M_i la masse molaire de ce composé « i », la conductivité du mélange « Air/Hydrocarbures/ CO/CO_2 » est donnée la relation suivante :

$$\lambda_{\text{Mélange}} = \frac{\left[1 - \frac{\Phi(C_nH_m)}{\alpha_{C_nH_m}}\right] \lambda_{\text{Air}} M_{\text{Air}}^{\frac{1}{3}} + \sum_{i \in \text{mél.}} \frac{\Phi(C_nH_m)}{\alpha_{C_nH_m}} \alpha_i \lambda_i M_i^{\frac{1}{3}}}{\left[1 - \frac{\Phi(C_nH_m)}{\alpha_{C_nH_m}}\right] M_{\text{Air}}^{\frac{1}{3}} + \sum_{i \in \text{mél.}} \frac{\Phi(C_nH_m)}{\alpha_{C_nH_m}} \alpha_i M_i^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{Eq.138})$$

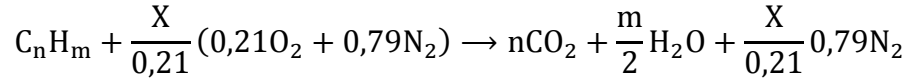
Donc la conductivité du mélange dépend de $\Phi(C_nH_m)$ et de la composition du mélange testé en sortie du CCAC (dont C_nH_m représente une fraction volumique $\alpha_{C_nH_m}$). Sachant que la conductivité thermique d'un gaz dépend de la température, $\lambda_{\text{Mélange}}$ dépend également de la température du mélange T_{Ext} .

Enfin ΔH_C , l'enthalpie de combustion, dépend de la température (puisque les enthalpies de formation en dépendent) et de la composition du mélange « Air/Hydrocarbures/ CO/CO_2 ». Pour chaque hydrocarbure C_nH_m dont l'auto-inflammation est étudiée, en raison des deux scénarii d'accidents thermiques envisagés, trois cas sont à considérer : mélange pauvre, mélange à la stœchiométrie et mélange riche.

L'enthalpie de combustion étant définie comme l'énergie libérée par l'oxydation d'une mole de combustible, il a été nécessaire d'introduire une grandeur X correspondant au rapport entre la quantité d'hydrocarbure C_nH_m dont l'auto-inflammation est étudiée et la quantité d'oxygène dans l'air qui se mélange avec les gaz de pyrolyse. Donc :

$$X = \frac{n(O_2)}{n(C_nH_m)} = \frac{\phi(O_2)}{\phi(C_nH_m)} = \frac{0,21 \times \phi(\text{Air})}{\phi(C_nH_m)} = \frac{0,21}{\phi(C_nH_m)} - \frac{0,21}{\alpha} \quad (\text{Eq.139})$$

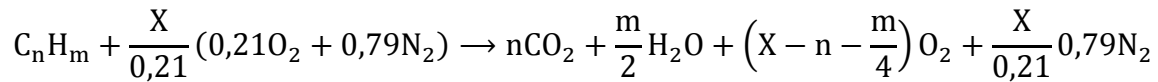
Et donc ΔH_C est l'enthalpie associée à la réaction d'une mole de C_nH_m avec X moles d' O_2 . Or le comburant considéré ici est de l'air. Donc X moles d' O_2 correspondent à $X/0,21$ moles d'air. Enfin, à la stœchiométrie, la réaction est la suivante :



Donc à la stœchiométrie, $X = n + \frac{m}{4}$. Les équations-bilan correspondant aux cas de mélange pauvre ($X < n + \frac{m}{4}$), mélange stœchiométrique ($X = n + \frac{m}{4}$) et mélange riche ($X > n + \frac{m}{4}$) vont être détaillées ci-dessous. Les calculs d'enthalpie d'oxydation seront également présentés

i. Cas d'un mélange pauvre :

Si C_nH_m est en défaut par rapport à la quantité d'oxygène présent, les produits de réaction sont le CO_2 et le H_2O . Il reste également de l' O_2 non consommé.



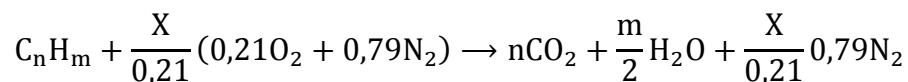
Donc l'énergie libérée par l'oxydation est :

$$-\Delta H_C = \Delta H_f(C_nH_m) + \left(n + \frac{m}{4}\right) \Delta H_f(O_2) - n\Delta H_f(CO_2) - \frac{m}{2} \Delta H_f(H_2O) \quad (\text{Eq.140})$$

$\Delta H_f(\text{Gaz})$: Enthalpie de formation du gaz considéré ($J.mol^{-1}$)

ii. Cas de la stœchiométrie :

A la stœchiométrie, les produits de réaction sont le CO_2 et le H_2O :



Donc l'énergie libérée par l'oxydation est donnée par la relation ci-après:

$$-\Delta H_C = \Delta H_f(C_n H_m) + \left(n + \frac{m}{4}\right) \Delta H_f(O_2) - n \Delta H_f(CO_2) - \frac{m}{2} \Delta H_f(H_2O) \quad (\text{Eq.141})$$

iii. Cas d'un mélange riche :

Dans le cas d'un mélange riche, les produits de réaction sont le CO_2 , le CO , le H_2O et le H_2 . Pour simuler les réactions de combustion dans cette condition, le logiciel GASEQ [41] est utilisé. A de fortes richesses, des suies peuvent également être produites, ainsi que du CH_4 , du C_2H_2 et du C_2H_4 .

L'énergie libérée par la combustion d'une mole de réactif est donnée par la formule :

$$\begin{aligned} -\Delta H_C = & \Delta H_f(C_n H_m) + X \Delta H_f(O_2) - a \Delta H_f(CO_2) - b \Delta H_f(CO) - c \Delta H_f(H_2O) \quad (\text{Eq.142}) \\ & - d \Delta H_f(H_2) - n(CH_4) \Delta H_f(CH_4) - n(C_2H_2) \Delta H_f(C_2H_2) \\ & - n(C_2H_4) \Delta H_f(C_2H_4) - n(\text{Suies}) \Delta H_f(\text{Suies}) \end{aligned}$$

Les enthalpies de formation dépendant de la température. Donc, les relations ci-dessus ((Eq.138) à (Eq.142)) montrent que, pour un mélange obtenu en sortie du CCAC, la température, la fraction volumique ainsi que le rayon de la sphère contenant le mélange permettent bien, à eux seuls, de définir les paramètres d'auto-inflammation de chacun des hydrocarbures présents. Or, si la température et la fraction volumique peuvent être aisément tabulées, il n'y a aucun indice pour le rayon $\mathcal{R}_0$ quelle que soit la typologie d'accident thermique envisagée. Or, il a été démontré au sein du chapitre 1, que cette dimension a une importance dans le calcul des autres paramètres d'auto-inflammation. Et considérer, par exemple, que les dimensions des conduites sont les dimensions caractéristiques du mélange s'auto-enflammant est une grossière erreur.

Il est alors possible de déterminer un volume critique nécessaire à l'inflammation en imposant la température et la composition de mélange donnée. La température sera prise dans l'ensemble suivant : {400K; 500K; 600K; 700K; 800K; 900K; 1000K} et la fraction volumique de chaque hydrocarbure entre sa LII et sa LSI. Ainsi pour une température extérieure fixée, la relation entre le rayon caractéristique $\mathcal{R}_0$, et la fraction volumique s'écrit:

$$\mathcal{R}_0 = \sqrt{\frac{\delta_{Cr.} \times \lambda_{Mélange} \times R^{1+a+b} \times T_{Ext}^{2+a+b}}{-\Delta H_C \times P^{a+b} \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times E_A} \times \frac{1}{\left(0,21 \times \left[1 - \frac{\Phi(C_n H_m)}{\alpha_{C_n H_m}}\right]\right)^b} \times \frac{1}{\Phi(C_n H_m)^a}} \quad (\text{Eq.143})$$

$\mathcal{R}_0$ devient une dimension critique d'auto-inflammation. Or $C_n H_m$ représente une fraction volumique $\alpha_{C_n H_m}$ du mélange « mél » qui contient d'autres hydrocarbures susceptibles de s'auto-enflammer. Or sans connaissance précise de la façon dont les espèces susceptibles de s'auto-enflammer vont interagir entre elles (notamment pendant l'oxydation d'un ou plusieurs hydrocarbures), il a semblé cohérent d'assimiler l'auto-inflammation du mélange à celle de chacun des gaz du mélange. Cependant, si le rayon critique $\mathcal{R}_0$ est exprimé en fonction de la fraction volumique de chaque hydrocarbure étudié, il va être difficile de relier entre elles les auto-inflammations des différents hydrocarbures. Or :

$$\Phi(C_n H_m) = \alpha_{C_n H_m} \Phi(\text{mél.}) = \frac{\alpha_{C_n H_m} n(\text{mél.})}{n(\text{Air}) + n(\text{mél.})} \Leftrightarrow \frac{n(\text{mél.})}{n(\text{Air})} = \frac{\Phi(C_n H_m)}{\alpha_{C_n H_m} - \Phi(C_n H_m)} \quad (\text{Eq.144})$$

Et donc, il est possible d'exprimer $\mathcal{R}_0$ en fonction du rapport $n(\text{mél.})/n(\text{Air})$ qui représente la composition du mélange s'auto-enflammant.

$$\mathcal{R}_0 = \sqrt{\frac{\delta_{Cr.} \times \lambda_{Mélange} \times R^{1+a+b} \times T_{Ext}^{2+a+b}}{-\Delta H_C \times P^{a+b} \times A \times e^{-\frac{E_A}{R \times T_{Ext}}} \times E_A} \times \frac{1}{\left(0,21 \times \left[1 - \frac{\frac{n(\text{mél.})}{n(\text{Air})}}{1 + \frac{n(\text{mél.})}{n(\text{Air})}}\right]\right)^b} \times \frac{1}{\left(\frac{\alpha_{C_n H_m} \frac{n(\text{mél.})}{n(\text{Air})}}{1 + \frac{n(\text{mél.})}{n(\text{Air})}}\right)^a}} \quad (\text{Eq.145})$$

Ainsi il est possible d'étudier les rayons critiques d'auto-inflammation des différents hydrocarbures du mélange en fonction d'une même grandeur, $n(\text{mél.})/n(\text{Air})$.

Par extension, il est possible de considérer que ce rapport compare les quantités de mélange « $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{Hydrocarbures}$ » au niveau de la couche de mélange entre l'air et les imbrûlés, voire que ce rapport compare les quantités d'air et de « $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{Hydrocarbures}$ » mises en présence. Ce dernier point est néanmoins une approximation très forte et nécessiterait d'être vérifié en étudiant la dynamique des écoulements précédant l'accident thermique étudié.

Remarque : Au vu de la relation précédente, on peut en déduire que, tous les autres « paramètres » étant fixés :

$$\frac{d\mathcal{R}_0}{\mathcal{R}_0} = \frac{a + b}{2} \frac{dP}{P} \quad (\text{Eq.146})$$

Donc, sachant que $a + b$ est de l'ordre de 2, l'erreur relative sur la pression se retrouve sur l'évaluation du rayon. De même :

$$\frac{d\mathcal{R}_0}{\mathcal{R}_0} = \frac{1}{2} \frac{d\delta_{Cr.}}{\delta_{Cr.}} \quad (\text{Eq.147})$$

Ainsi, l'erreur relative faite sur la mesure du rayon est la moitié de celle faite sur l'évaluation de $\delta_{Cr.}$. Ceci est en accord avec les travaux d'Egeibans [28] concernant $\delta_{Cr.}$. Néanmoins, $\mathcal{R}_0$ est une fonction croissante de $\delta_{Cr.}$, donc si la valeur de $\delta_{Cr.}$ est sous-estimée (comme cela est le cas quand ne sont pris en compte ni les transferts thermiques par convection, ni la consommation du réactif) la valeur du rayon critique ou minimal d'auto-inflammation est également sous-estimée, ce qui d'un point de vue de la sécurité incendie est acceptable.

Il semble à ce stade important de rappeler la définition des limites supérieure et inférieure d'inflammabilité, comment elles sont déterminées et de quels paramètres elles dépendent. Ceci permettra par ailleurs de définir un critère d'inflammabilité pour un mélange : faut-il que tous les hydrocarbures du mélange soient dans des conditions favorables à leur auto-inflammation pour celle-ci survienne, ou au contraire un seul suffit-il ?

I.3. Limites supérieure et inférieure d'inflammabilité.

Comme précisé précédemment, pour un mélange « Comburant/Combustible », il existe des proportions minimale (LII) et maximale (LSI) de combustible pour que le mélange puisse s'enflammer sous l'effet d'un apport d'énergie extérieure. En 1965, Zabetakis [42] a réalisé une vaste revue des limites d'inflammabilité de différents combustibles liquides ou gazeux. Cette revue s'appuie sur des essais effectués sur un dispositif mis en place au sein du United

States Bureau of Mines¹⁰. Dans cet appareillage expérimental, les gaz remplissent un tube vertical de 1m50 de haut et 5 cm de diamètre. Un allumeur piézo-électrique (énergie fournie de quelques mJ) se trouve en bas de ce tube. Si une flamme apparaît et se propage sur plus de la moitié du tube, le mélange est considéré comme inflammable. Donc l'inflammabilité d'un mélange est définie comme sa capacité à propager une flamme qui apparaîtrait en un point du volume qu'il occupe.

La figure 69 ci-dessous définit l'évolution des limites d'inflammabilité en fonction de la température [42].

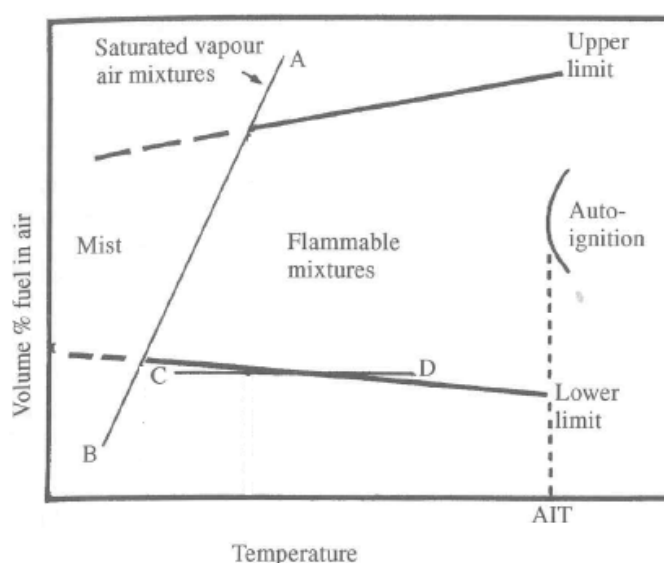


Figure 69: Mesure des limites d'inflammabilité en fonction de la température. Tiré de Drysdale [39].

Comme indiqué sur la figure 69, les limites d'inflammabilité « s'élargissent » avec l'augmentation de la température. Cette relation entre la température, la LII, la LSI, s'appuie sur des calculs de température adiabatique de flamme à partir d'une température initiale de 298 K. Les enthalpies étant des fonctions d'état, le calcul de l'enthalpie de l'inflammation d'une mole de mélange « Oxydant/Hydrocarbure » se divise en :

- Calcul de l'enthalpie de réaction à 298 K (à partir des enthalpies standards de formation). La fraction molaire d'hydrocarbures à 298 K valant $LII(298\text{ K})$, cette enthalpie d'oxydation vaut $LII(298\text{ K}) \times \Delta H_C^0(298\text{ K})$.

¹⁰ Agence gouvernementale américaine fondée en 1910 et disparue en 1995. Ses recherches portaient sur les façons de prospecter, extraire, utiliser et préserver les ressources minières. Une partie de ses résultats concernait la sécurité des mineurs et de ceux qui transformaient et utilisaient les matières premières.

- Calcul de la variation d'énergie liée à l'augmentation de température entre 298 K et la température de flamme (environ 1600 K)

$$LII(298\text{ K}) \times \Delta H_C^0(298\text{ K}) + C_P \times (T_F - 298\text{ K}) = 0 \quad (\text{Eq.148})$$

$\Delta H_C^0(298\text{ K})$: Enthalpie standard de combustion à 298 K (en J.mol⁻¹)

T_F : Température de flamme (K)

C_P : Capacité calorifique à pression constante (J.mol.K⁻¹)

Or les enthalpies standard de formation et les capacités calorifiques varient peu entre 298 K et 1600 K. C'est également le cas pour les températures de flamme avec la température initiale. Donc, en effectuant un calcul de température de flamme pour un système chimique de même composition (i.e. l'hydrocarbure est à LII) à une température $T > 298\text{ K}$, la relation (Eq.149) est obtenue :

$$LII(T) \times \Delta H_C^0(T) + C_P \times (T_F - T) = 0 \quad (\text{Eq.149})$$

Donc :

$$\frac{LII(T)}{LII(298\text{ K})} = \frac{T_F - T}{T_F - 298} = 1 - \frac{T - 298}{T_F - 298} \quad (\text{Eq.150})$$

En remplaçant, T_F par 1600 K :

$$LII(T) = LII(298\text{ K}) \times [1 - 7,8 \cdot 10^{-4}(T - 298)] \quad (\text{Eq.151})$$

Cette relation fait de grosses approximations sur ΔH_C et C_P , néanmoins les travaux expérimentaux de Burgess et Wheeler [43], antérieurs à ceux de Zabetakis [42], ont donné que :

$$LII(T) = LII(298\text{ K}) \times [1 - 7,2 \cdot 10^{-4}(T - 298)] \quad (\text{Eq.152})$$

Cette corrélation définit un domaine d'inflammabilité moins large que celui de Zabetakis : $LII(T)_{\text{Burgess-Wheeler}} > LII(T)_{\text{Zabetakis}}$. Ainsi, dans le cadre d'une approche de sécurité incendie, elle ne sera pas retenue. Par ailleurs, en ce qui concerne la limite supérieure d'inflammabilité, Burgess et Wheeler [43] ont établi qu'en l'absence de flamme froide (celle-ci apparaît pour la combustion d'alcane assez lourds tels que l'hexane, l'heptane et l'octane):

$$LSI(T) = LSI(298 \text{ K}) \times [1 + 7,2 \cdot 10^{-4}(T - 298)] \quad (\text{Eq.153})$$

Ces données, issues de corrélations, ont été vérifiées expérimentalement par Rollingson et al [44] ; un décalage de 4% a été observé rendant cette corrélation acceptable. Au regard des définitions précédentes, la démarche de détermination de l'auto-inflammabilité des mélanges « Air/mél. » peut être affinée. En effet, les températures de flamme sont de l'ordre de 1000-1600 K. Donc, si un des gaz combustibles du mélange s'auto-enflamme, la température du mélange va très nettement augmenter. Par conséquent, en supposant que deux gaz du mélange subissent une auto-inflammation, il est possible de considérer que l'augmentation de température est suffisante pour élargir le domaine d'inflammabilité des autres hydrocarbures présents. Ceci leur permettrait de s'enflammer à leur tour propageant ainsi la flamme aux autres imbrûlés et engendrant ainsi un accident thermique.

A noter que, concernant l'influence de la pression, Zabetakis [42], Jones et al., Hanna et al. [45,46] ont montré que :

$$LII(P) = LII(10^5 \text{ Pa}) - 0,31 \ln(P) \quad (\text{Eq.154})$$

$$LSI(P) = LSI(10^5 \text{ Pa}) + 8,90 \ln(P) \quad (\text{Eq.155})$$

Néanmoins, la pression étant supposée maintenue constante à 10^5 Pa , ces relations ne sont pas appliquées dans la suite.

Donc, la conductivité thermique, l'enthalpie de combustion mais également le domaine d'inflammabilité dépendent de la température. Donc, pour chaque hydrocarbure de « mél » dont l'auto-inflammation est étudiée, imposer une température T_{Ext} prise entre 400 K et 1000 K et étudier, pour chacun des hydrocarbures de « mél. », l'évolution de $\mathcal{R}_0$ en fonction de la fraction volumique ou du rapport $n(\text{mél})/n(\text{Air})$ est la solution la plus aisée à mettre en

œuvre. Pour déterminer les capacités d'un mélange « Air/mél. » à s'auto-enflammer à une température fixée, les courbes retraçant l'évolution des rayons critiques d'auto-inflammation de chacun des hydrocarbures de « mél. » seront tracées. Le critère défini à la page précédente permettra alors de définir un domaine d'auto-inflammabilité de « mél. » à cette température. Le rayon critique $\mathcal{R}_0$ d'auto-inflammation de « mél. » sera défini pour chaque valeur de $n(\text{mél})/n(\text{Air})$ comme le minimum des rayons critiques d'auto-inflammation de chacun des hydrocarbures de « mél. » calculés pour cette valeur de $n(\text{mél})/n(\text{Air})$.

Remarque : Le choix de considérer que l'auto-inflammation se déclenche lorsque les fractions volumiques de deux hydrocarbures sont dans leur domaine d'inflammabilité respectifs est une hypothèse forte. Néanmoins considérer seulement un gaz aurait permis d'affirmer qu'un mélange contenant essentiellement du CO_2 et des traces d'un autre hydrocarbure pourrait s'enflammer, ce qui est absurde. De même considérer plus de deux hydrocarbures de « mél. » serait devenu trop restrictif.

Dans la suite de ce chapitre vont être présentées les compositions molaires des mélanges obtenus en CCAC et pouvant s'auto-enflammer. Puis, après explication des calculs intermédiaires permettant la détermination de $\mathcal{R}_0$, ceux-ci seront calculés afin de définir les capacités des mélanges « Air/ CO_2 /CO/Hydrocarbures » à s'auto-enflammer.

II. Calcul des rayons critiques d'auto-inflammation, $\mathcal{R}_0$.

Les essais présentés dans le chapitre précédent ont permis d'obtenir des mélanges « Hydrocarbures/CO/CO₂ » lors de la dégradation d'échantillons de PEHD dans les conditions suivantes :

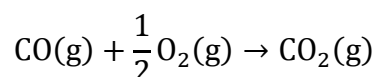
- 21% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻² : inflammation de l'échantillon
- 17% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻² : inflammation de l'échantillon
- 15% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻² : inflammation de l'échantillon
- 10% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻² : pas inflammation de l'échantillon, mais inflammations aléatoires des fumées dans les cheminées pour les essais réalisés sous 50 kW.m⁻²
- 5% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻² : pas inflammation de l'échantillon
- 0% d'O₂ sous 30 et 50 kW.m⁻² : pas inflammation de l'échantillon

Suite à une inflammation des gaz de pyrolyse à la surface de l'échantillon, le CO₂ représente au moins 92% (composition molaire) du mélange final. Les hydrocarbures totaux, eux, représentent au plus 2%, comme cela peut se voir sur le tableau 42.

Proportion d'O ₂ dans Air/Azote introduit	21 %		17 %		15 %	
Densité surfacique de flux incident (kW.m ⁻²)	30	50	30	50	30	50
CO ₂	98,4 %	98,0 %	97,8 %	95,3 %	98,5 %	92,1 %
CO	1,6 %	1,6 %	1,9 %	3,1 %	1,4 %	6,1 %
CH ₄	0,0 %	0,1 %	0,1 %	0,6 %	0,0 %	0,7 %
C ₂ H ₂	0,0 %	0,2 %	0,1 %	0,4 %	0,1 %	0,5 %
C ₂ H ₄	0,0 %	0,2 %	0,1 %	0,6 %	0,0 %	0,6 %
C ₂ H ₆	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
C ₃ H ₆	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
C ₃ H ₈	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Hydrocarbures totaux	0,0 %	0,4 %	0,3 %	1,6 %	0,1 %	1,8 %

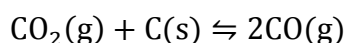
Tableau 42: Composition volumique du mélange CO/CO₂/Hydrocarbures pour les essais où l'échantillon de PEHD s'est enflammé

Donc « mél » est constitué de traces d'hydrocarbures, de CO (entre 1,5% et 6%) et de CO₂ en très grande majorité. La dilution des hydrocarbures dans le CO₂ est telle qu'il est logique de considérer que ceux-ci ne peuvent engendrer d'auto-inflammation. Donc le seul combustible susceptible de s'auto-enflammer est le CO. Sa réaction d'oxydation est la suivante :



Néanmoins, en l'absence de catalyseur, en atmosphère sèche, comme cela a été considéré ici, à une pression d'1 bar, l'inflammation du CO ne peut survenir qu'à une température supérieure à 1000 K d'après Glassman [47]. Ceci s'explique par le mécanisme de cette réaction dont l'initiation est cinétiquement lente aux températures mises en jeu dans le cadre de cette étude. Pour cette raison, cette réaction ne sera pas considérée dans la suite comme pouvant engendrer une auto-inflammation de « Air/mél. » lorsque « mél » a été produit suite à la combustion du PEHD en CCAC (pour des informations plus complètes, le lecteur est invité à se référer à [47]).

A noter que des suies, assimilables à du carbone solide C(s), sont également produites pendant la dégradation avec inflammation du PEHD en CCAC. Par conséquent, le CO₂ qui fait office d'inerte dans les réactions d'oxydation peut néanmoins intervenir dans l'équilibre de Boudouard:



Dont la constante d'équilibre vaut :

$$K_B = \exp\left(-\frac{1,72 \cdot 10^{-1} - 1,76 \cdot 10^{-4} \times T}{RT}\right) \quad (\text{Eq.156})$$

Donc K_B prend les valeurs suivantes :

Température	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K	1000 K
K _B	5,39.10 ⁻¹⁴	1,68.10 ⁻⁹	1,66.10 ⁻⁶	2,28.10 ⁻⁴	9,18.10 ⁻³	1,62.10 ⁻¹	1,62

Tableau 43: Valeurs de la constante de l'équilibre de Boudouard entre 400 et 1000 K

Jusqu'à une température de 900 K, la réaction est fortement orientée dans le sens de la dismutation du CO en CO₂ et C(s). Cependant, le CO est métastable (il n'est pas stable thermodynamiquement mais cinétiquement) : la dismutation du CO en CO₂ et C(s) est donc tellement lente qu'elle peut être négligée. Donc jusqu'à 900 K, la réaction n'est pas en prendre compte. A partir de 1000 K, la formation de CO à partir de CO₂ et de C(s) pourrait être à considérer, ces trois composés pouvant coexister suivant les lois de la thermodynamique. Néanmoins, cette réaction est endothermique (ce qui peut se constater à partir du logiciel GASEQ notamment). Donc si elle survient, elle va conduire à la diminution de la température du mélange « mél. » ce qui est donc défavorable à l'auto-inflammation.

Par conséquent, seuls les mélanges obtenus sous 10%, 5% et 0% d'O₂ ont été étudiés dans la suite, puisque ceux produits sous 15%, 17% et 21% d'O₂ ne peuvent mener à une auto-inflammation.

Proportion d'O ₂ dans Air/Azote introduit	10 %		5 %		0 %	
Densité surfacique de flux incident (kW.m ⁻²)	30	50	30	50	30	50
CO ₂	40,7 %	74,4 %	43,5 %	10,8 %	30,0 %	9,7 %
CO	32,6 %	11,4 %	30,3 %	7,5 %	19,1 %	3,3 %
CH ₄	4,5 %	3,7 %	4,2 %	20,1 %	7,5 %	20,6 %
C ₂ H ₂	0,0 %	0,15 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
C ₂ H ₄	13,0 %	6,7 %	10,0 %	33,6 %	12,8 %	30,7 %
C ₂ H ₆	1,1 %	0,8 %	2,0 %	10,7 %	6,8 %	12,7 %
C ₃ H ₆	5,0 %	2,1 %	4,8 %	12,0 %	9,4 %	14,5 %
C ₃ H ₈	3,1 %	0,7 %	5,2 %	5,2 %	14,4 %	8,6 %
Hydrocarbures totaux	26.7%	14.2%	26.3%	81.7%	50.9%	87.0%

Tableau 44: Composition volumique du mélange CO/CO₂/Hydrocarbures pour les essais où l'échantillon de PEHD ne s'est pas enflammé

Comme cela peut être constaté dans le tableau 43, les mélanges obtenus pour une densité surfacique de flux incident de 30 kW.m⁻² et des atmosphères de 10% et 5% d'O₂ sont quasi-identiques. Donc l'auto-inflammabilité d'un mélange « Air/mél. », avec « mél. » produit sous

30 kW.m^{-2} , serait inchangée que l'atmosphère ait contenu 10% ou 5% d' O_2 . Il en est de même pour les productions gazeuses obtenues lors d'essais réalisés sous 50 kW.m^{-2} dans 5% et 0% d' O_2 . Par conséquent, seuls les résultats des dégradations du PEHD dans 0% et 10% d' O_2 , sous 30 et 50 kW.m^{-2} , ont été étudiés dans la suite de l'étude.

Les hydrocarbures étant présents en quantités non négligeables cette fois-ci, ils seront considérés avec le CO comme de potentiels combustibles pour une auto-inflammation. Or Glassman [47] indique qu'à la pression et aux températures considérées, l'oxydation du CO est en compétition avec l'oxydation des hydrocarbures. Cette dernière réaction est bien plus rapide : par conséquent, l'oxydation du CO est presque empêchée par celle des hydrocarbures et ne pourra survenir qu'une fois celle-ci achevée. Donc, la réaction $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ ne sera pas considérée comme pouvant engendrer une auto-inflammation de « Air/mél. ». Les gaz susceptibles de déclencher cette auto-inflammation de « Air/mél. » seront donc uniquement les hydrocarbures de « mél. ».

Remarque : Cette compétition entre l'oxydation du CO et des hydrocarbures explique que, comme cela a été indiqué au chapitre 2, le mécanisme de combustion des hydrocarbures est présenté comme aboutissant à la formation d'eau et de CO, celui-ci étant oxydé en CO_2 aidé par la présence d'eau et de radicaux $\text{HO}\cdot$.

Dans la suite de ce chapitre va maintenant être défini comment déterminer le domaine d'auto-inflammabilité de chacun des hydrocarbures de « mél. » quelle que soit la température puisque leur intersection définit le domaine d'auto-inflammabilité de « Air/mél. ».

II.2. Evaluation de $\mathcal{R}_0$ sur un mélange issu du CCAC.

II.2.1. Détermination des paramètres nécessaires au calcul de $\mathcal{R}_0$.

Afin de calculer les rayons critiques d'auto-inflammation $\mathcal{R}_0$ de chaque hydrocarbure de « mél. », les relations (Eq.144) et (Eq.145) sont utilisées. Ces équations relient $\mathcal{R}_0$ à la température ambiante, la fraction volumique du combustible dans le mélange « Air/CO₂/CO/Hydrocarbures », la conductivité thermique du mélange, l'enthalpie de combustion ainsi qu'à des constantes caractérisant la cinétique de l'oxydation. Tout d'abord le domaine d'inflammabilité du mélange va être défini. Puis le calcul de la conductivité thermique effectué. Ces deux étapes permettront d'appliquer les relations (Eq.144) et (Eq.145) aux productions gazeuses issues de la dégradation du PEHD en CCAC sous 10% et 0% d'O₂.

II.2.1.1. Domaine d'inflammabilité

Les LII et LSI des hydrocarbures susceptibles d'être à l'origine de l'auto-inflammation dépendent de la température. Les valeurs prises par ces grandeurs à 298 K sont données dans le tableau 45 [39]. Les équations (Eq.151) et (Eq.153) permettront de déterminer les valeurs prises par ces grandeurs, aux températures souhaitées à savoir 400, 500, 600, 700, 800, 900 ou 1000 K.

	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
LII	5,0 %	2,5 %	2,7 %	3,0 %	2,4 %	2,1 %
LSI	15,0 %	100 %	36,0 %	12,4 %	11,0 %	9,5 %

Tableau 45: LII et LSI des hydrocarbures de « mél. » à 298 K. Tiré de [39].

Les fractions volumiques à la stœchiométrie, elles, sont indépendantes de la température.

CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CO
9,5 %	7,7 %	6,5 %	5,7 %	4,5 %	4,0 %	30 %

Tableau 46: Fractions volumiques, dans l'air, à la stœchiométrie, (en % volumique) des gaz produits lors des essais en CCAC

Les grandeurs présentées (LII, fraction volumique à la stoechiométrie, LSI) correspondent au cas d'un mélange « C_nH_m / Air ». Notées respectivement $LII_{C_nH_m}$, $\phi(C_nH_m)_{St.}$ et $LSI_{C_nH_m}$, elles sont données par les formules ci-après :

$$\left\{ \begin{array}{l} LII_{C_nH_m} = \left(\frac{n(C_nH_m)}{n(C_nH_m) + n(Air)} \right)_{LII_{C_nH_m}} \quad (Eq.157) \\ \phi(C_nH_m)_{St.} = \left(\frac{n(C_nH_m)}{n(C_nH_m) + n(Air)} \right)_{St.} = \frac{1}{1 + \frac{n + \frac{m}{4}}{0,21}} \quad (Eq.158) \\ LSI_{C_nH_m} = \left(\frac{n(C_nH_m)}{n(C_nH_m) + n(Air)} \right)_{LSI_{C_nH_m}} \quad (Eq.159) \end{array} \right.$$

- $LII_{C_nH_m}$: Limite inférieure d'inflammabilité du C_nH_m dans le mélange « C_nH_m /Air »
 $LSI_{C_nH_m}$: Limite supérieure d'inflammabilité du C_nH_m dans le mélange « C_nH_m /Air »
 $\phi(C_nH_m)_{St.}$: Fraction volumique à la stoechiométrie du C_nH_m dans le mélange « C_nH_m /Air »
 $n(C_nH_m)$: Quantité de C_nH_m (mol)
 $n(Air)$: Quantité d'air (mol)

Les rapports « Quantité d'air/Quantité de C_nH_m » à la LII, la LSI et la stoechiométrie sont données par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{n(Air)}{n(C_nH_m)} \right)_{LII_{C_nH_m}} = \frac{1}{LII_{Comb.}} - 1 \quad (Eq.160) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{n(Air)}{n(C_nH_m)} \right)_{St.} = \frac{1}{\phi(C_nH_m)_{St.}} - 1 = \frac{n + \frac{m}{4}}{0,21} \quad (Eq.161) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{n(Air)}{n(C_nH_m)} \right)_{LSI_{C_nH_m}} = \frac{1}{LSI_{Comb.}} - 1 \quad (Eq.162) \end{array} \right.$$

Or, dans le cadre de cette étude, l'hydrocarbure combustible C_nH_m est mélangé avec d'autres gaz (CO_2 , CO et hydrocarbures). Sa fraction volumique dans ce mélange « mél » est notée $\alpha_{C_nH_m}$, la fraction volumique de C_nH_m dans le mélange « Air/mél. » est :

$$\frac{n(C_nH_m)}{n(\text{mél.}) + n(\text{Air})} = \frac{n(C_nH_m)}{\frac{n(C_nH_m)}{\alpha_{C_nH_m}} + n(\text{Air})} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{C_nH_m}} + \frac{n(\text{Air})}{n(C_nH_m)}} \quad (\text{Eq.163})$$

Or les autres hydrocarbures de « mél. » sont considérés comme n'intervenant pas dans l'auto-inflammation de C_nH_m . Les rapports calculés aux équations (Eq.160), (Eq.161) et (Eq.162) sont donc toujours valables en cas d'auto-inflammation du C_nH_m , que celui-ci soit mélangé avec d'autres gaz ou non.

Donc, si maintenant le C_nH_m représente une fraction volumique $\alpha_{C_nH_m}$ du mélange « mél. » issu du CCAC, la LII, la fraction volumique à la stœchiométrie et la LSI du C_nH_m dans le mélange « mél. » vont être données par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} LII = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{C_nH_m}} + \left(\frac{n(\text{Air})}{n(C_nH_m)} \right)_{LII_{C_nH_m}}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{C_nH_m}} + \frac{1}{LII_{C_nH_m}} - 1} \end{array} \right. \quad (\text{Eq.164})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_{St.} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{C_nH_m}} + \left(\frac{n(\text{Air})}{n(C_nH_m)} \right)_{St.}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{C_nH_m}} + \frac{n + \frac{m}{4}}{0,21}} \end{array} \right. \quad (\text{Eq.165})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} LSI = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{C_nH_m}} + \left(\frac{n(\text{Air})}{n(C_nH_m)} \right)_{LSI_{C_nH_m}}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{C_nH_m}} + \frac{1}{LSI_{C_nH_m}} - 1} \end{array} \right. \quad (\text{Eq.166})$$

Donc, pour chaque mélange « $CO_2/CO/$ Hydrocarbures » obtenu en sortie du CCAC et testé, les LII, LSI et $\phi_{St.}$ des hydrocarbures le composant seront, pour chaque température, calculées à partir des données des tableaux 45 et 46 ainsi que des relations (Eq.152) et (Eq.153) puis être recalculées grâce aux relations (Eq.164), (Eq.165) et (Eq.166).

Ceci permet de définir les intervalles sur lesquelles sont définies les calculs de rayons critiques d'auto-inflammation de chacun des hydrocarbures. Ainsi, à température ambiante T_{Ext} fixée, la relation (Eq.143) reliant ce rayon critique à la fraction volumique de C_nH_m est définie :

$$\forall \Phi(C_nH_m) \in \left[\frac{1}{\frac{1}{\alpha_{C_nH_m}} + \frac{1}{LII_{C_nH_m}} - 1} ; \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{C_nH_m}} + \frac{1}{LSI_{C_nH_m}} - 1} \right]$$

D'après l'équation (Eq.144), $n(\text{mél})/n(\text{Air}) = \Phi(C_nH_m)/[\alpha_{C_nH_m} - \Phi(C_nH_m)]$. Donc l'équation (Eq.145) qui exprime l'évolution du rayon critique de chaque hydrocarbure en fonction de $n(\text{mél})/n(\text{Air})$ est définie :

$$\forall \frac{n(\text{mél})}{n(\text{Air})} \in \left[\frac{LII_{C_nH_m}}{\alpha_{C_nH_m} - \alpha_{C_nH_m} \times LII_{C_nH_m}}; \frac{LSI_{C_nH_m}}{\alpha_{C_nH_m} - \alpha_{C_nH_m} \times LSI_{C_nH_m}} \right]$$

Ces intervalles constituent le domaine d'auto-inflammabilité de C_nH_m dans le mélange « Air/mél. »

II.2.1.2. Conductivité thermique du mélange

La conductivité thermique du mélange « Air/mél. » dépend du gaz combustible dont l'auto-inflammation est étudiée. C'est ce qui ressort de la relation donnée par l'équation (Eq.138) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_{\text{Mélange}} = \frac{\left[1 - \frac{\Phi(C_nH_m)}{\alpha_{C_nH_m}} \right] \lambda_{\text{Air}} M_{\text{Air}}^{\frac{1}{3}} + \sum_{i \in \text{mél.}} \frac{\Phi(C_nH_m)}{\alpha_{C_nH_m}} \alpha_i \lambda_i M_i^{\frac{1}{3}}}{\left[1 - \frac{\Phi(C_nH_m)}{\alpha_{C_nH_m}} \right] M_{\text{Air}}^{\frac{1}{3}} + \sum_{i \in \text{mél.}} \frac{\Phi(C_nH_m)}{\alpha_{C_nH_m}} \alpha_i M_i^{\frac{1}{3}}} \\ \forall \Phi(C_nH_m) \in \left[\frac{1}{\frac{1}{\alpha_{C_nH_m}} + \frac{1}{LII_{C_nH_m}} - 1}; \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{C_nH_m}} + \frac{1}{LSI_{C_nH_m}} - 1} \right] \end{array} \right.$$

Or, les conductivités dépendent de la température. Les corrélations dans le tableau 47 sont tirées de [40].

Gaz	λ_i (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Air	$-9,5.10^{-4} + 1,2.10^{-4} \times T - 2,4.10^{-7} \times T^2 + 8,4.10^{-10} \times T^3 - 1,7.10^{-12} \times T^4 + 1,9.10^{-15} \times T^5 - 1,0.10^{-18} \times T^6 + 2,2.10^{-22} \times T^7$
CO ₂	$-3,4.10^{-4} + 3,1.10^{-5} \times T + 1,2.10^{-7} \times T^2 - 1,3.10^{-10} \times T^3 + 5,8.10^{-14} \times T^4 - 9,7.10^{-18} \times T^5$
CO	$-4,3.10^{-4} + 1,0.10^{-4} \times T - 6,0.10^{-8} \times T^2 + 3,8.10^{-11} \times T^3 - 1,4.10^{-14} \times T^4 + 2,6.10^{-18} \times T^5$
CH ₄	$5,7.10^{-3} + 4,0.10^{-5} \times T + 2,1.10^{-7} \times T^2 - 8,3.10^{-11} \times T^3$
C ₂ H ₂	$-4,0.10^{-3} + 5,6.10^{-5} \times T + 1,3.10^{-7} \times T^2 - 9,3.10^{-11} \times T^3$
C ₂ H ₄	$-1,3.10^{-3} + 3,6.10^{-5} \times T + 1,3.10^{-7} \times T^2$
C ₂ H ₆	$6,3.10^{-3} - 4,2.10^{-5} \times T + 3,7.10^{-7} \times T^2 - 1,9.10^{-10} \times T^3$
C ₃ H ₆	$-1,0.10^{-3} + 7,8.10^{-7} \times T + 2,5.10^{-7} \times T^2 - 1,5.10^{-10} \times T^3$
C ₃ H ₈	$-3,1.10^{-3} + 2,9.10^{-5} \times T + 1,6.10^{-7} \times T^2 - 5,1.10^{-11} \times T^3$

Tableau 47: Relations entre les conductivités thermiques des gaz produits lors de la pyrolyse et la température.

Les conductivités thermiques des différents gaz intervenant dans le mélange « Air/mél » peuvent donc être calculées par le biais des corrélations précédentes. Donc, que ce soit en mélange pauvre, à la stœchiométrie, ou en mélange riche, l'ensemble des données nécessaires au calcul du rayon critique d'auto-inflammation sont connues (le code GASEQ rendant possible la détermination de $-\Delta H_C$).

II.2.2. Calcul de $\mathcal{R}_0$ pour des mélanges issus de pyrolyse.

Les mélanges « mél. » étudiés sont ceux obtenus lors des essais réalisés dans des atmosphères contenant 10% et 0% d'O₂ pour des densités surfaciques de flux incident de 30 et 50 kW.m⁻². Les compositions de ces mélanges sont données dans le tableau 43. Leur auto-inflammation est étudiée aux températures mentionnées précédemment. Pour chacun des gaz présents dans le « mél. », pour chaque température, le rapport « Quantité de mélange/Quantité d'air entrant » évolue de telle façon que la fraction volumique du gaz considéré évolue dans le domaine d'inflammabilité défini dans le chapitre 3, paragraphe II.2.1.1.

L'étude de l'auto-inflammation de ces mélanges se fera en plusieurs parties. Tout d'abord, afin d'exposer le raisonnement permettant de conclure à l'auto-inflammabilité ou non d'un mélange, le cas des gaz produits lors de la dégradation du PEHD en CCAC sous 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻² sera détaillé. Puis cette étude sera généralisée aux autres mélanges produits par la dégradation.

Ensuite, dans le chapitre précédent, a été mise en évidence l'influence (en termes de cinétique et de productions gazeuses) de l'énergie reçue par l'échantillon et de la sous-ventilation (concentration de dioxygène) sur la dégradation. Dans cette partie, l'impact de ces mêmes paramètres sur l'auto-inflammabilité des gaz résultant de ces essais va être déterminé. Enfin, en raison de la présence de C₂H₂ parmi les produits de dégradation du PEHD lorsque celle-ci est réalisée dans 10% d'O₂ et sous 50 kW.m⁻², l'auto-inflammabilité du mélange obtenu dans ces conditions sera évoquée à part.

II.2.2.1. Présentation de la démarche

La démarche est présentée pour les gaz obtenus réalisés sous 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻². La relation (Eq.145) est exploitée pour tracer, à une température donnée, l'évolution pour chaque hydrocarbure de « mél. » du rayon critique d'auto-inflammation de chacun des hydrocarbures en fonction du rapport $n_{\text{mél.}}/n_{\text{Air}}$. Etant donné que l'acétylène est absent des produits, le rayon critique d'auto-inflammation associé à ce gaz n'est pas représenté. Pour les températures de 400 K, 500K, 600K, 700K, 800K, 900K et 1000K, les courbes ci-après ont été obtenues.

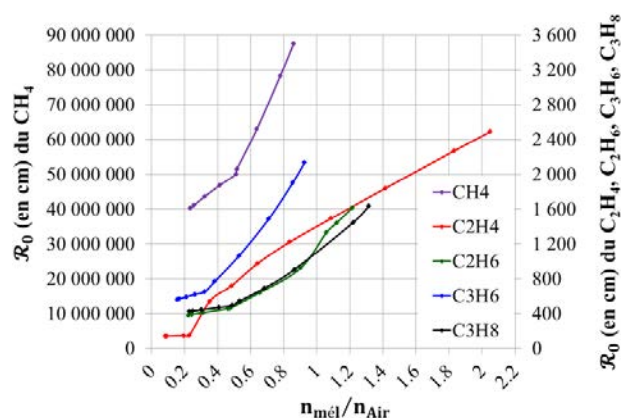


Figure 70: A 400 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

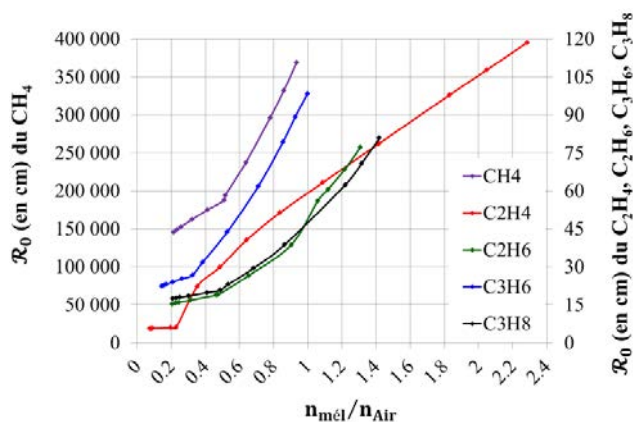


Figure 71: A 500 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

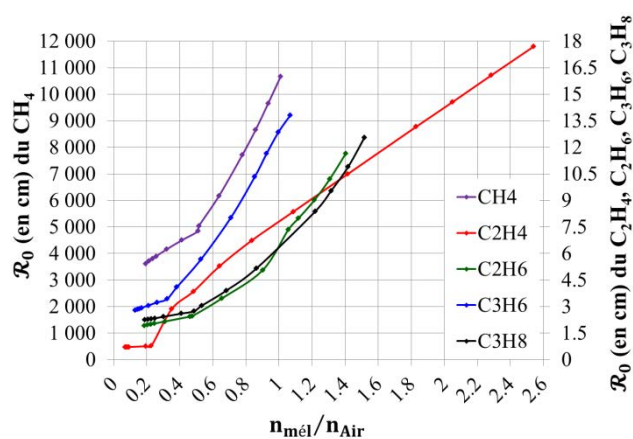


Figure 72: A 600 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

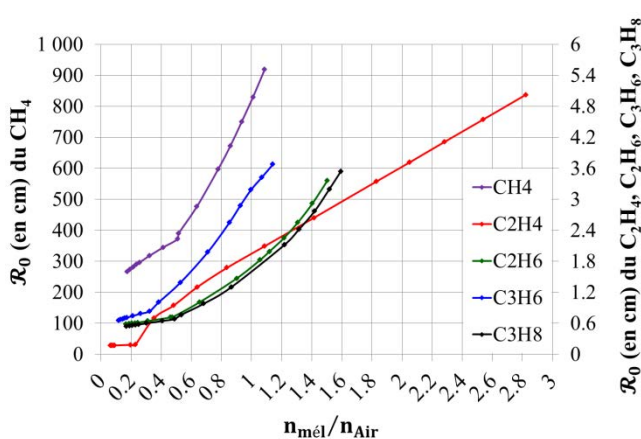


Figure 73: A 700 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

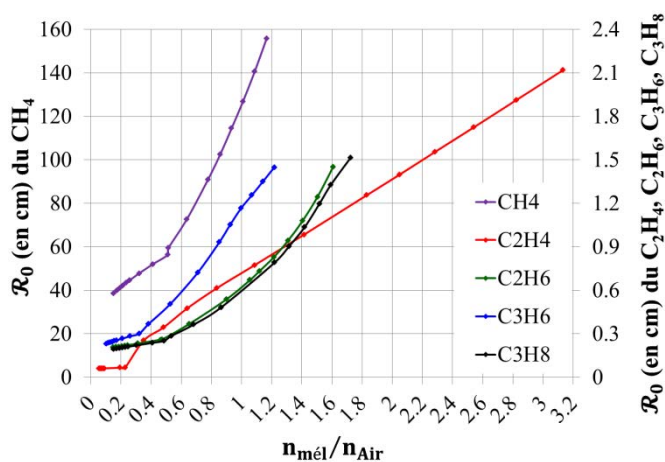


Figure 74: A 800 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

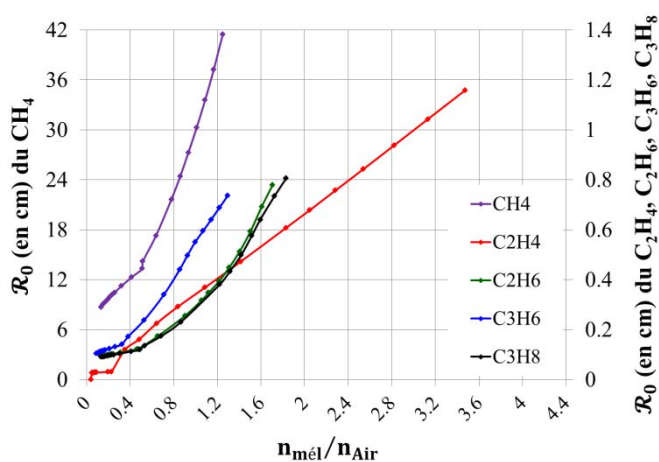


Figure 75: A 900 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

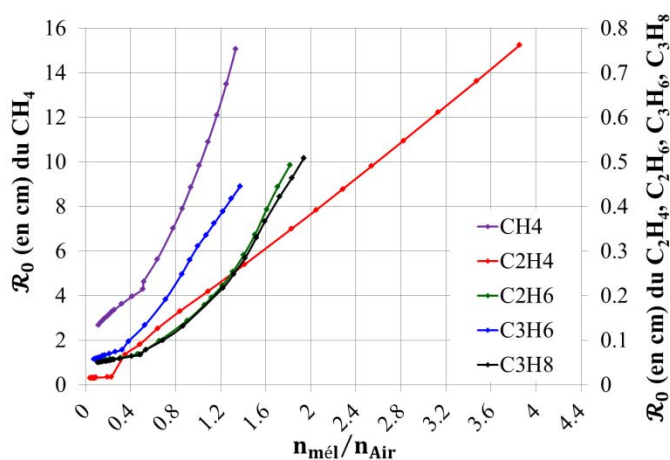


Figure 76: A 1000 K, rayon critique des gaz produits sous 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

Sur toutes les courbes présentées ci-dessus, des ruptures de pente sont observables. Ces ruptures correspondent aux valeurs de $n_{\text{mél}}/n_{\text{Air}}$ telles que la fraction volumique du gaz étudié correspond à la stœchiométrie.

Les figures 70 à 76 montrent que les domaines d'inflammabilité des hydrocarbures de « mél. » se recourent.

Au regard des courbes présentées (figures 70 à 76), quelle que soit la température, le CH_4 ne déclenchera jamais l'auto-inflammation du mélange : son rayon critique est au moins dix fois supérieur à celui des autres hydrocarbures de « mél. ». Ceci s'explique par le mécanisme d'oxydation du méthane [47]. La température a une influence très grande sur la possibilité ou non d'auto-inflammation des gaz. Ainsi, sous 400 K, les rayons minima d'auto-inflammation sont tellement élevés qu'il est impossible qu'une sphère se forme soit dans l'enceinte soit dans une canalisation pour que les gaz s'auto-enflamment.

Le tableau 48 décrit l'évolution du rayon critique d'auto-inflammation du mélange « Air/mél. », sur son domaine d'inflammabilité en distinguant les gaz déclenchant l'auto-inflammation (noté « Gaz »), c'est-à-dire, le gaz ayant le plus petit rayon critique d'auto-inflammation. Le domaine d'inflammabilité est défini via $n_{\text{mél}}/n_{\text{Air}}$ (lecture graphique) et via la fraction volumique de mélange « mél. », $\Phi_{\text{mél}}$, dans « Air/mél. » (cf. relation (Eq.9), chapitre 3 paragraphe I.1.).

Température	$n_{\text{mél}}/n_{\text{Air}}$	$\Phi_{\text{mél}}$	R_0 (cm)	Gaz
400 K	[0,16; 0,31]	[14%; 24%]	[150; 411]	C_2H_4
	[0,31; 0,56]	[24%; 36%]	[411; 493]	C_2H_4
	[0,56; 0,95]	[36%; 49%]	[493; 1050]	C_3H_8 et C_2H_6
	[0,95; 1,3]	[49%; 57%]	[1050; 1640]	C_3H_8
Bilan sous 400K	[0,31; 1,3]	[24%; 57%]	[150; 1640]	C_2H_4 , C_3H_8 , C_2H_6

Tableau 48: Sous 400 K, domaine d'inflammabilité et bornes du rayon critique d'auto-inflammation du mélange produit dans 0% d' O_2 et sous 50 kW.m^{-2}

Sous 500 K et 600K, l'auto-inflammation de « Air/mél. » semble possible mais deux restrictions s'imposent. Tout d'abord, sous 500 K, les dimensions des sphères mises en jeu deviennent vite grandes devant les dimensions d'une canalisation ou d'une salle. Par conséquent le domaine d'inflammabilité va être extrêmement restreint. En outre, sous 500 et

600 K, les rayons des sphères (à plus forte raison sous 500 K) impliquent que les hypothèses prises sur la thermique (les dissipations thermiques s'effectuent par conduction uniquement et pas par convection naturelle) risquent de ne plus être valables. Pour cela, un calcul du nombre de Grashoff doit être effectué dans les modélisations ultérieures. Comme cela a été indiqué dans la bibliographie [20], ce nombre permet de caractériser la présence ou non de convection naturelle. Or il fait notamment intervenir la viscosité du mélange. Cette donnée est impossible à appréhender « *a priori* » (sans avoir de plus amples informations sur les vitesses d'écoulement, les températures) et doit faire l'objet d'une investigation particulière dans le cadre d'un modèle permettant de simuler l'aérodynamique en vue d'une auto-inflammation.

Température	$n_{\text{mél}}/n_{\text{Air}}$	$\Phi_{\text{mél}}$	$\mathcal{R}_0$ (cm)	Gaz
500 K	[0,14; 0,31]	[12%; 24%]	[5,0; 17]	C ₂ H ₄
	[0,31; 0,95]	[24%; 49%]	[16,8; 45,0]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[0,95; 1,35]	[49%; 57%]	[45,0; 77,0]	C ₃ H ₈
	[1,35; 1,42]	[57%; 59%]	[77,0; 78,6]	C ₂ H ₄
Bilan sous 500 K	[0,14; 1,42]	[12%; 59%]	[5,0; 78,6]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈
600 K	[0,13; 0,31]	[11%; 24%]	[0,70; 2,15]	C ₂ H ₄
	[0,31; 1,00]	[24%; 50%]	[2,15; 6,50]	C ₂ H ₆
	[1,00; 1,41]	[50%; 59%]	[6,50; 10,5]	C ₃ H ₈
	[1,41; 1,52]	[59%; 60%]	[10,5; 11,0]	C ₂ H ₄
Bilan sous 600 K	[0,25; 1,52]	[11%; 60%]	[0,70; 11,0]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈

Tableau 49: Sous 500 et 600 K, domaine d'inflammabilité et bornes du rayon critique d'auto-inflammation du mélange produit dans 0% d'O₂ et sous 50 kW.m⁻²

Enfin, à partir d'une température de 700K, l'inflammation semble possible quasiment sans restriction. Le mélange « Air/mél. » peut s'enflammer lorsque la fraction volumique de « mél. », $\Phi_{\text{mél}}$, est comprise entre 11% et 61%. Entre 11% et 25% le gaz qui aura le plus petit rayon d'auto-inflammation (compris entre 2 et 6 mm) sera le C₂H₄. Entre 25% et 58% c'est au tour du C₂H₆ et le C₃H₈ (rayon critique compris entre 6 mm et 2,5 cm) de provoquer l'auto-inflammation du mélange. Enfin, entre 58% et 61% c'est à nouveau le C₂H₄ (rayon critique évoluant de 2,5 à 3 cm). Ce sont donc ces trois gaz qui déclenchent l'auto-inflammation.

A 800 K, ce sont exactement les mêmes gaz qui seront responsables de l'inflammation mais le domaine d'inflammabilité (en terme de fraction volumique) sera compris entre 9% et

63% et les rayons critiques seront compris entre moins d'1 mm et 1,2 cm. A 900 K, le domaine d'inflammabilité est compris 8,1% et 65%, tandis que le rayon critique, varie entre 0,2 mm et 6 mm. Enfin, à 1000 K, le rayon minimal d'auto-inflammation sera compris entre 0,4 mm et 5 mm pour un domaine d'inflammabilité compris entre 7,1% et 66%.

Tout ceci est reproduit dans le tableau 50 :

Température	$n_{\text{mél}}/n_{\text{Air}}$	$\Phi_{\text{mél}}$	R_0 (cm)	Gaz
700 K	[0,12; 0,33]	[11%; 25%]	[0,19; 0,60]	C ₂ H ₄
	[0,33; 1,4]	[25%; 58%]	[0,60; 2,5]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[1,4; 1,6]	[58%; 61%]	[2,5; 3,0]	C ₂ H ₄
Bilan sous 700 K	[0,12; 1,6]	[11%; 61%]	[0,19; 3,0]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈
800 K	[0,10; 0,34]	[9,0%; 23%]	[0,060; 0,22]	C ₂ H ₄
	[0,34; 1,3]	[23%; 57%]	[0,22; 0,90]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[1,3; 1,7]	[57%; 63%]	[0,86; 1,2]	C ₂ H ₄
Bilan sous 800 K	[0,10; 1,7]	[9,0%; 63%]	[0,060; 1,2]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈
900 K	[0,089; 0,35]	[8,1%; 26%]	[0,028; 0,11]	C ₂ H ₄
	[0,35; 1,4]	[26%; 57%]	[0,11; 0,45]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[1,4; 1,8]	[57%; 65%]	[0,45; 0,61]	C ₂ H ₄
Bilan sous 900 K	[0,089; 1,8]	[8,1%; 65%]	[0,028; 0,61]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈
1000 K	[0,076; 0,30]	[7,1%; 23%]	[0,016; 0,059]	C ₂ H ₄
	[0,30; 1,3]	[23%; 57%]	[0,059; 0,25]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[1,3; 1,9]	[57%; 66%]	[0,25; 0,39]	C ₂ H ₄
Bilan sous 1000 K	[0,076; 1,9]	[7,1%; 66%]	[0,016; 0,39]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈

Tableau 50: Entre 700 et 1000 K, domaine d'inflammabilité et bornes du rayon critique d'auto-inflammation du mélange produit dans 0% d'O₂ et sous 50 kW.m⁻²

Cette forte dépendance du rayon critique d'auto-inflammation vis-à-vis de la température ambiante s'explique par la proportionnalité de cette grandeur vis-à-vis de $1/\sqrt{T_{\text{Ext}}}$. Donc le rayon d'auto-inflammation décroît avec la croissance de la température ambiante. En outre, l'accroissement de la température augmente le domaine d'inflammabilité du gaz. Ces deux observations s'expliquent logiquement : une température plus élevée implique une énergie apportée plus importante et donc favorise l'inflammation.

Les courbes décrivant l'évolution des rayons critiques d'auto-inflammations des mélanges « Air/mél. », où « mél » aurait été produit sous 30 kW.m^{-2} dans 0 et 10% d' O_2 , sont similaires à celles décrites dans la partie précédente. Les valeurs caractérisant les domaines d'inflammabilité et les volumes critiques d'auto-inflammation seront présentées dans les tableaux 63 et 64 en annexe n°4. Que les gaz testés soient issus d'essais réalisés sous 10% ou 0% d' O_2 , le CH_4 ne peut déclencher l'auto-inflammation. De plus, pour une température ambiante de 400 K l'importance des dimensions critiques exclut la possibilité d'auto-inflammation des gaz produits.

Pour les gaz obtenus dans 0% d' O_2 et sous 30 kW.m^{-2} , à 500 K, pour une fraction volumique de « mél. » comprise entre 15% et 38%, l'auto-inflammation peut survenir. Ceci est également le cas à 600 K pour tout mélange « Air/mél. » où la fraction volumique de « mél. » est comprise entre 14% et 72%. Néanmoins, dans ces deux cas de figure, l'importance du rayon nécessaire (sous 500 K, $\mathcal{R}_0 \in [6,06; 17,8]$ et sous 600 K $\mathcal{R}_0 \in [0,76; 13,5]$) rend nécessaire le calcul du nombre de Grashoff afin de s'assurer de la validité du modèle. A partir de 700 K, l'auto-inflammation du mélange « Air/mél. » devient possible sans restriction (i.e. quelle que soit la valeur de $\Phi_{\text{mél}}$). Quelle que soit la température considérée, les hydrocarbures à l'origine de l'auto-inflammation sont le C_2H_4 et le C_2H_6 .

Concernant les gaz obtenus dans 10% d' O_2 et sous 30 kW.m^{-2} , sous 500 K, l'auto-inflammation est rendue possible par le C_2H_4 et par le C_2H_6 lorsque la fraction volumique de « mél » est respectivement comprise entre 29% et 37% et entre 71% et 84%. Ici aussi les dimensions mises en jeu impliquent le calcul du nombre de Grashoff. A 600 K, enfin, elle semble possible quasiment sans restriction. Les gaz déclenchant l'auto-inflammation sont le C_2H_4 , le C_3H_8 et le C_2H_6 , mais l'écart de comportement entre ce-dernier gaz et les autres implique que ce résultat doit être pris avec circonspection et plus comme une « sécurité ».

Suite à cette première étude, il semble important d'étudier l'influence du flux de chaleur initial sur l'inflammabilité du mélange gazeux résiduel. Pour cela, sont comparés dans le paragraphe suivant les résultats obtenus pour des essais effectués sous 0% et 50 kW.m^{-2} et ceux obtenus pour des essais effectués sous 0% d' O_2 et 30 kW.m^{-2} . Puis l'influence de la concentration d'oxygène lors de la pyrolyse des échantillons de PE sera également considérée. La principale différence entre les résultats des essais dont les productions gazeuses sont comparées réside dans la répartition des gaz produits puisque, pour une même atmosphère, la pyrolyse du PEHD a engendré plus de CO et de CO_2 sous 30 kW.m^{-2} que sous 50 kW.m^{-2} .

Pour une même densité surfacique de flux incident, la même observation peut être faite en ce qui concerne la répartition des gaz pour les dégradations de PEHD réalisées sous 10% d'O₂ par rapport à celles effectuées sous 0% d'O₂

II.2.2.2. Influence de la densité surfacique de flux incident.

La comparaison des domaines d'inflammabilité (à partir de la fraction volumique) donne les résultats suivants :

Température (K)	Domaine d'inflammabilité des gaz produits sous 0% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²	Domaine d'inflammabilité des gaz produits sous 0% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²
500	[15%; 71%]	[12%; 59%]
600	[14%; 72%]	[11%; 60%]
700	[13%; 74%]	[11%; 61%]
800	[12%; 75%]	[9,0%; 63%]
900	[10%; 69%]	[8,1%; 65%]
1000	[8,9%; 77%]	[7,1%; 66%]

Tableau 51: Domaines d'inflammabilité des gaz produits sous 0% d'O₂ et 30 kW.m⁻² et 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻²

Les domaines d'inflammabilité de « mél » lorsque celui-ci est produit sous 30 kW.m⁻² sont légèrement plus larges que pour celui résultant des essais réalisés sous 50 kW.m⁻². Ainsi, l'inflammabilité du mélange produit sous 30 kW.m⁻² semble favorisée par rapport à celui produit sous 50 kW.m⁻². Ceci va de pair avec le fait que les LII et les LSI de chacun des hydrocarbures du mélange « mél. » résultant des essais effectués sous 30 kW.m⁻² sont d'environ 20% supérieures à celles calculées suite aux essais réalisés sous 50 kW.m⁻². Or, les gaz produits lors des essais réalisés dans 0% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻² sont à 30 % du CO₂, à 19% du CO et à 51% des hydrocarbures. En revanche, ceux-ci représentent 87% du mélange pour les essais réalisés dans 0% d'O₂ et sous 50 kW.m⁻²; le CO₂ et le CO constituant respectivement 9,7% et 3,3% de « mél ».

Donc en raison de la dilution plus élevée des hydrocarbures dans du CO ou du CO₂, les quantités de « mél » produit sous 30 kW.m⁻² à mélanger avec de l'air pour atteindre les LII et

LSI de ces hydrocarbures sont plus importantes ; ceci élargit donc le domaine d'inflammabilité.

Avant de conclure il faut également comparer les rayons critiques d'auto-inflammation $\mathcal{R}_0$.

Température (K)	$\mathcal{R}_0$ (en cm) minima et maxima sous 0% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²	$\mathcal{R}_0$ (en cm) minima et maxima sous 0% d'O ₂ et 50 kW.m ⁻²
500	[6,06; 92,0]	[5,0; 78,6]
600	[0,76; 13,5]	[0,70; 11,0]
700	[0,18; 3,50]	[0,17; 2,95]
800	[0,065; 1,40]	[0,060; 1,20]
900	[0,030; 0,70]	[0,028; 0,61]
1000	[0,016; 0,42]	[0,016; 0,38]

Tableau 52: Rayons d'auto-inflammation des gaz produits sous 0% d'O₂ et 30 kW.m⁻² et 0% d'O₂ et 50 kW.m⁻²

Les rayons critiques d'auto-inflammation des mélanges produits sous 30 kW.m⁻² sont tous légèrement supérieurs à ceux calculés pour les mélanges produits sous 50 kW.m⁻². Ceci tend à indiquer que l'auto-inflammation est favorisée pour les productions gazeuses obtenues sous 50 kW.m⁻² par rapport à celles obtenues sous 30 kW.m⁻². Néanmoins cette différence est assez faible. Donc, d'une densité surfacique de flux incident à l'autre, si la concentration d'oxygène dans laquelle s'est déroulée la dégradation est inchangée, les conditions d'auto-inflammation des gaz de pyrolyse produits sont donc identiques *a priori*.

L'impact de l'atmosphère dans laquelle s'est réalisée la pyrolyse sur l'auto-inflammation des gaz produits va maintenant être étudié.

II.2.2.3. Influence du confinement pendant la pyrolyse.

Dans, cette partie, sont présentés les résultats des calculs des rayons critiques d'auto-inflammation de gaz produits dans 10% et 0% d'O₂ sous 30 kW.m⁻². La comparaison des possibilités d'auto-inflammation de ces mélanges « mél. » a été effectuée via les domaines d'inflammabilité et les rayons d'auto-inflammation:

Température (K)	Domaine d'inflammabilité des gaz produits sous 10% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²	Domaine d'inflammabilité des gaz produits sous 0% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²
500	[29%; 84%]	[15%; 71%]
600	[27%; 86%]	[14%; 72%]
700	[25%; 87%]	[13%; 74%]
800	[22%; 88%]	[12%; 75%]
900	[21%; 89%]	[10%; 76%]
1000	[18%; 91%]	[8,9%; 77%]

Tableau 53: Domaines d'inflammabilité des gaz produits sous 10% d'O₂ et 30 kW.m⁻² et 0% d'O₂ et 30 kW.m⁻²

Température (K)	$\mathcal{R}_0$ (en cm) minima et maxima sous 10% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²	$\mathcal{R}_0$ (en cm) minima et maxima sous 0% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²
500	[6,02; 59,8]	[6,06; 92,0]
600	[0,54; 6,00]	[0,76; 13,5]
700	[0,18; 3,62]	[0,18; 3,50]
800	[0,070; 1,50]	[0,065; 1,40]
900	[0,030; 0,81]	[0,030; 0,70]
1000	[0,019; 0,55]	[0,016; 0,42]

Tableau 54: Rayons d'auto-inflammation des gaz produits sous 10% d'O₂ et 30 kW.m⁻² et 0% d'O₂ et 30 kW.m⁻²

Tout comme précédemment, en raison de la plus forte dilution des hydrocarbures dans le CO et le CO₂ dans le mélange « mél. » produit sous 10% d'O₂ que sous 0% d'O₂, les valeurs des fractions volumiques de « mél. » pour atteindre les limites inférieures et supérieures d'inflammabilité sont nécessairement plus importantes. Par conséquent le domaine

d'inflammabilité du mélange est « déplacé » vers de plus grandes valeurs de fractions volumiques de « mél. » et est plus « étendu » pour les gaz produits sous 10% d'O₂ que 0% d'O₂.

Par ailleurs, tout comme cela avait été observé dans la partie II.2.2.2, les domaines dans lesquels évoluent les rayons critiques sont extrêmement proches ; ils sont juste légèrement supérieurs pour le mélange « CO₂/CO/Hydrocarbures » produit sous 10% d'O₂ que sous 0% d'O₂. L'auto-inflammation du mélange « mél. » produit sous 0% d'O₂ est donc légèrement facilitée par rapport à celui produit sous 10% d'O₂.

Néanmoins, cette faible différence de comportement peut paraître illogique compte-tenu des écarts bien plus conséquents obtenus pour les domaines d'inflammabilité et rayons critiques. Cela peut être constaté, par exemple, pour le C₂H₆ et le C₃H₈ sur les tableaux 55 et 56 :

	10% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²		0% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²	
$\alpha_{C_2H_6}$	1%		7%	
Température (K)	Domaine d'inflammabilité	R_0 (en cm)	Domaine d'inflammabilité	R_0 (en cm)
400	[73%; 93,4%]	[357; 8390]	[29,3%; 69,1%]	[401; 2180]
500	[70,7%; 93,9%]	[14,7; 408]	[27,5%; 70,7%]	[16,0; 105]
600	[68,5%; 94,3%]	[1,88; 62,4]	[25,5%; 72,1%]	[2,01; 15,9]
700	[66,1%; 94,5%]	[1,36; 18,2]	[23,5%; 73,5%]	[0,64; 4,55]
800	[63,3%; 94,9%]	[0,46; 7,92]	[21,3%; 74,8%]	[0,23; 1,99]
900	[60,0%; 95,2%]	[0,20; 4,29]	[19,1%; 75,9%]	[0,10; 1,07]
1000	[56,1%; 95,5%]	[0,10; 2,71]	[16,8%; 77,0%]	[0,056; 0,67]

Tableau 55: Comparaison des domaines d'auto-inflammabilité et des rayons critiques minimaux et maximaux pour le C₂H₆ selon la concentration d'oxygène

	10% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²		0% d'O ₂ et 30 kW.m ⁻²	
$\alpha_{C_3H_8}$	3%		14%	
Température (K)	Domaine d'inflammabilité	$\mathcal{R}_0$ (en cm)	Domaine d'inflammabilité	$\mathcal{R}_0$ (en cm)
400	[38,7%; 78,5%]	[543; 3020]	[12,0%; 44,1%]	[391; 859,7]
500	[36,6%; 79,7%]	[22,0; 149]	[11,1%; 45,9%]	[16,1; 59,3]
600	[34,3%; 80,7%]	[2,78; 22,9]	[10,2%; 47,6%]	[2,06; 8,87]
700	[31,9%; 81,7%]	[0,66; 6,76]	[9,24%; 49,3%]	[0,50; 2,55]
800	[29,3%; 82,7%]	[0,24; 2,78]	[8,27%; 50,8%]	[0,18; 1,03]
900	[26,5%; 83,5%]	[0,11; 1,47]	[7,23%; 52,3%]	[0,084; 0,54]
1000	[23,5%; 84,3%]	[0,058; 0,92]	[6,25%; 53,7%]	[0,040; 0,33]

Tableau 56: Comparaison des domaines d'auto-inflammabilité et des rayons critiques minimaux et maximaux pour le C₃H₈ selon la concentration d'oxygène.

Plus l'hydrocarbure est « dilué » (i.e. plus sa quantité est faible par rapport à celles de CO₂ ou de CO) plus son domaine d'inflammabilité va être déplacé vers des valeurs importantes de $\Phi_{mél}$. Ceci tend à favoriser le *backdraft* puisque celui-ci se produit « plutôt » en milieu riche. Néanmoins, à la LII ou la LSI, plus la dilution est élevée, plus la taille de la sphère qui va s'enflammer est grande. Cela entraîne probablement une cinétique des phénomènes plus lente, une thermique différente etc, ce qui donc va défavoriser l'apparition d'un *backdraft*. En outre, plus les gaz de pyrolyse sont dilués dans du CO et du CO₂, plus les domaines d'inflammabilité sont « éloignés » les uns des autres ce qui diminue la possibilité d'intersection des domaines d'auto-inflammabilité des différents gaz.

Néanmoins, le combustible étudié est le mélange de gaz « mél. »: le mélange est considéré comme susceptible de s'auto-enflammer lorsque deux gaz du mélange le sont. Par ailleurs le rayon critique d'auto-inflammation considéré alors est le plus petit des deux rayons critiques mesurés (ceci fournissant une sécurité). Or, que « mél » ait été produit suite à une pyrolyse dans 10% ou dans 0% d'O₂, la fraction volumique du C₂H₄ dans « mél. » est la même (13%). Par ailleurs C₂H₄ est, pour les deux mélanges testés, considéré comme susceptible d'entraîner l'auto-inflammation du mélange « Air/mél. ». Ceci explique que les domaines d'inflammabilité et rayons critiques d'auto-inflammation du mélange « Air/mél » sont très proches, que « mél. » ait été produit suite à une pyrolyse dans 0% d'O₂ ou dans 10% d'O₂.

En raison du domaine d'inflammabilité très vaste du C_2H_2 , l'influence de la présence de ce-dernier gaz dans le mélange d'imbrûlés issu de la pyrolyse du PEHD sur l'auto-inflammation de « Air/mél. » va être maintenant étudiée. Pour cela, l'auto-inflammation des produits gazeux de l'essai effectué sous 10% d' O_2 et 50 kW.m^{-2} vont être étudiés. Cet essai est le seul où durant lequel les gaz se sont partiellement enflammés en certains endroits de la cheminée. C'est cette inflammation très partielle qui est à l'origine de la présence de C_2H_2 .

II.2.3. Influence de la présence de C_2H_2 sur l'auto-inflammation.

Dans, cette partie, sont présentés les résultats des calculs des rayons critiques d'auto-inflammation de gaz produits sous 10% d' O_2 et 50 kW.m^{-2} sous 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 K. La composition du mélange obtenu alors est : 74% de CO_2 , 11% de CO , 4% de CH_4 , 0,2% de C_2H_2 , 6,7% de C_2H_4 , 0,8% de C_2H_6 , 2% de C_3H_6 , 0,7% de C_3H_8 . Les courbes ci-après indiquent le comportement du mélange vis-à-vis de la possibilité d'auto-inflammation.

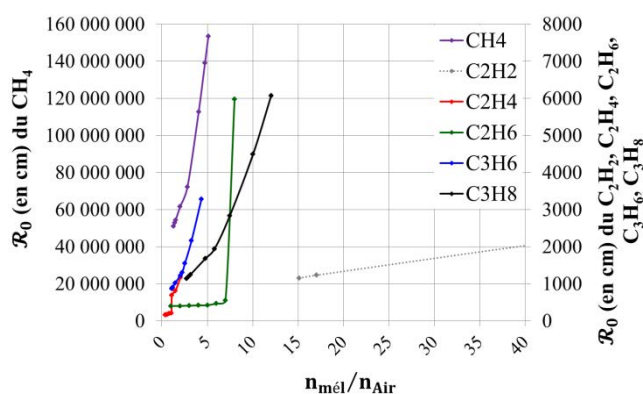


Figure 77: A 400 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d' O_2 et 50 kW.m^{-2} .

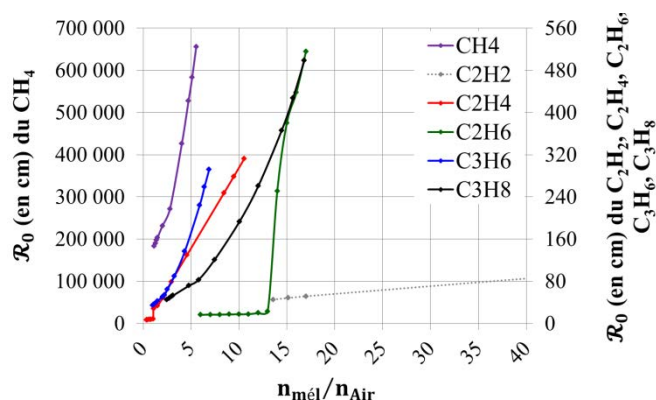


Figure 78: A 500 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d' O_2 et 50 kW.m^{-2} .

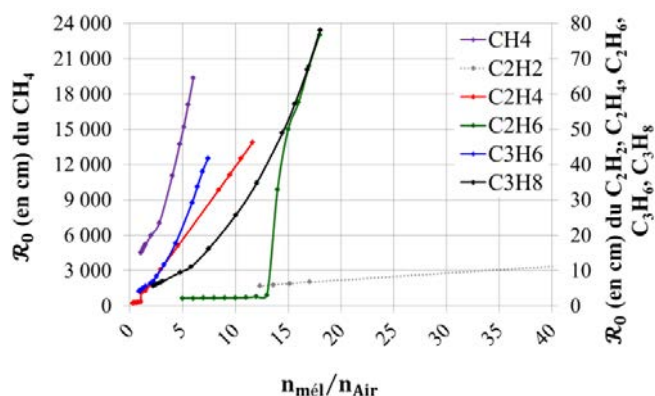


Figure 79: A 600 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

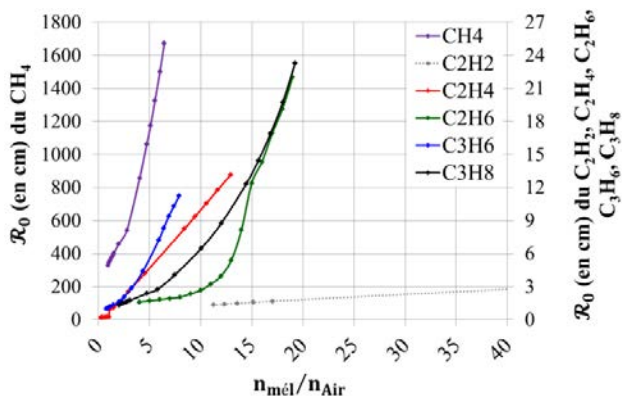


Figure 80: A 700 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

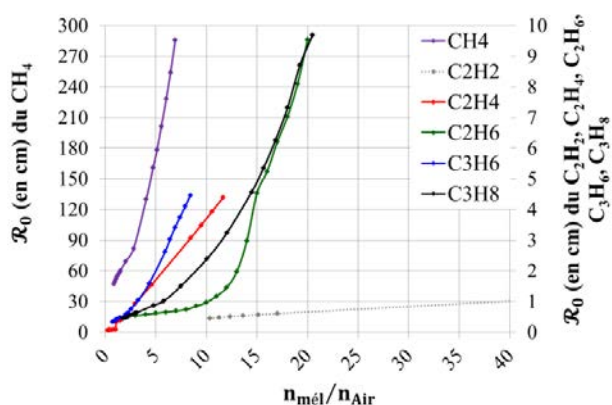


Figure 81: A 800 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

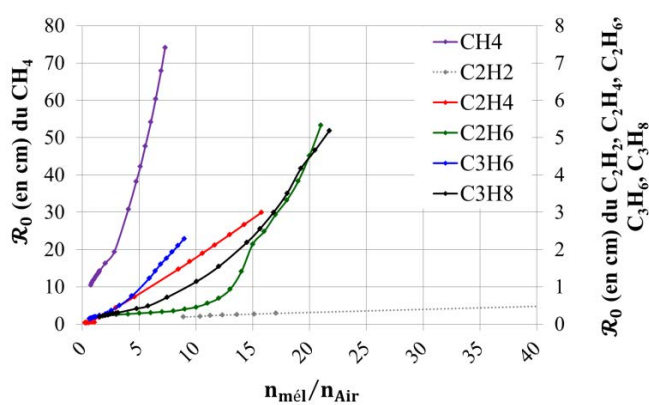


Figure 82: A 900 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

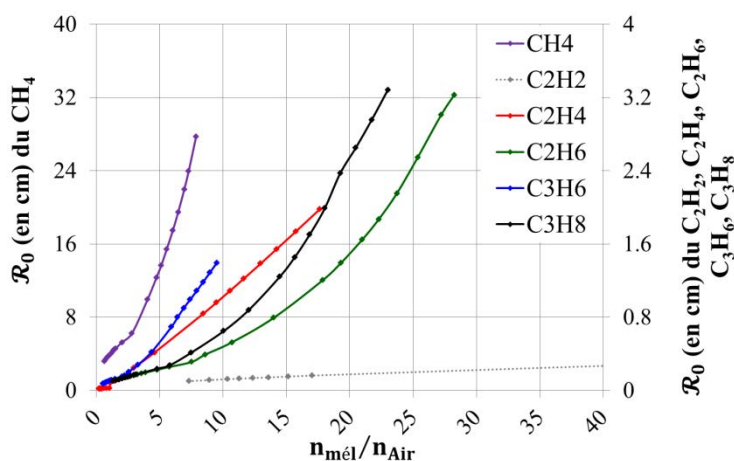


Figure 83: A 1000 K, rayon critique des gaz produits sous 10% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

Le C₂H₂ a un comportement différent des autres gaz en ce qui concerne la possibilité d'auto-inflammation. Ceci s'explique notamment par son domaine d'inflammabilité étendu,

sa LII étant comprise entre 1 et 2% suivant la température et sa LSI étant de 100% quelle que soit la température. Une fois le mélange avec les autres gaz de « mél » considéré, la LII du C_2H_2 varie entre 0,144% (400 K) et 0,135% (1000 K). La LSI, quant à elle, est de 0,154% quelle que soit la température. Ce domaine d'inflammabilité est donc bien plus restreint que pour les autres hydrocarbures.

L'intersection des domaines d'inflammabilité du C_2H_2 et des autres gaz présents est également non nulle. Donc, le C_2H_2 a une influence sur l'inflammation du mélange. Afin de l'étudier, les tableaux 57 et 58 comparent les domaines d'inflammabilité (à partir de la fraction volumique de « mél » dans « Air/mél ») et les rayons critiques d'auto-inflammation du mélange « Air/mél » produit sous 0% d' O_2 et 50 $kW.m^{-2}$; le tableau 56 présente les résultats obtenus sans tenir compte du C_2H_2 contrairement au tableau 57.

Le tableau 56 montre que, par rapport à l'étude menée sur les gaz issus des essais sous 10% d' O_2 et 30 $kW.m^{-2}$, les domaines d'inflammabilité du mélange « Air/mél. » où « mél » a été obtenu dans 10% d' O_2 et sous 50 $kW.m^{-2}$ sont déplacés vers des valeurs importantes de $\frac{n_{mél}}{n_{mél}+n_{Air}}$ avec des LII et LSI de « mél » dans l'air qui sont deux-trois fois supérieures. Ceci s'accompagne d'une augmentation des rayons critiques d'auto-inflammation associés : les valeurs maximales et minimales de R_0 associées au mélange « mél » obtenu dans 0% d' O_2 et sous 50 $kW.m^{-2}$ sont deux fois supérieures à celles correspondant au mélange obtenu sous 30 $kW.m^{-2}$. Ceci s'explique par la composition du mélange « mél ». Dans celui produit sous 10% et 50 $kW.m^{-2}$, le CO_2 et le CO représentent respectivement 74,4% et 11,4% de « mél. », la part des hydrocarbures étant donc de 14,2%. Dans le mélange « $CO_2/CO/$ Hydrocarbures » produit pendant la dégradation du PEHD dans 10% d' O_2 et sous 30 $kW.m^{-2}$, la proportion d'hydrocarbures est de 26,7% ; ceux-ci sont « moins » dilués dans le CO et le CO_2 .

En revanche, le tableau 57 correspond à la même étude mais, réalisée en tenant compte de la présence de C_2H_2 . Celui entraîne une légère augmentation du domaine d'auto-inflammabilité du mélange mais surtout l'abaissement du rayon d'inflammation pour d'importantes valeurs de $\frac{n_{mél}}{n_{mél}+n_{Air}}$. Ce gaz, même présent en quantités minimales, peut donc être un déclencheur d'accidents thermiques, et plus spécifiquement de backdrafts (qui se produisent plutôt en milieu riche).

Température	$n_{\text{mél}}/n_{\text{Air}}$	$\Phi_{\text{mél}}$	R_0 (cm)	Gaz
500 K	[0,99; 2,03]	[49,7%; 67,0%]	[1,05; 50,8]	C ₂ H ₄
	[2,03; 2,48]	[67,0%; 71,2%]	[50,8; 60,0]	C ₃ H ₆ et C ₂ H ₄
	[2,48; 3,24]	[71,2%; 76,4%]	[45,6; 51,0]	C ₃ H ₈
	[3,24; 16,8]	[76,4%; 94,3%]	[51,0; 340]	C ₂ H ₆
Bilan sous 500 K	[0,99; 16,8]	[49,7%; 94,3%]	[1,05; 340]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆
600	[0,89; 2,25]	[47,2%; 69,2%]	[0,310; 6,00]	C ₂ H ₄
	[2,25; 5,00]	[69,2%; 83,3%]	[4,00; 10,0]	C ₃ H ₈
	[5,00; 18,0]	[83,3%; 94,7%]	[2,13; 78,1]	C ₂ H ₆
Bilan sous 600 K	[0,89; 18,0]	[47,2%; 94,3%]	[0,31; 78,1]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆
700 K	[0,80; 2,02]	[44,4%; 66,9%]	[0,25; 1,32]	C ₂ H ₄
	[2,02; 2,60]	[66,9%; 72,2%]	[1,32; 1,60]	C ₃ H ₈
	[2,6; 4,77]	[72,2%; 82,7%]	[1,60; 2,37]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[4,77; 19,0]	[82,7%; 95,0%]	[1,60; 14,3]	C ₂ H ₆
Bilan sous 700 K	[0,80; 19,0]	[44,4%; 95,0%]	[0,25; 14,3]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆
800 K	[0,70; 1,78]	[41,1%; 64,0%]	[0,090; 0,450]	C ₂ H ₄
	[1,78; 2,30]	[64,0%; 69,7%]	[0,450; 0,540]	C ₃ H ₈
	[2,30; 3,25]	[69,7%; 76,5%]	[0,540; 0,650]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[3,25; 20,0]	[76,5%; 95,3%]	[0,650; 6,00]	C ₂ H ₆
Bilan sous 800 K	[0,70; 20,5]	[41,1%; 95,2%]	[0,090; 6,00]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆
900 K	[0,60; 1,60]	[37,5%; 61,5%]	[0,040; 0,20]	C ₂ H ₄
	[1,60; 2,01]	[61,5%; 66,8%]	[0,20; 0,23]	C ₃ H ₈
	[2,01; 3,20]	[66,8%; 76,1%]	[0,23; 0,48]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[3,20; 21,5]	[76,1%; 95,6%]	[0,48; 3,25]	C ₂ H ₆
Bilan sous 900 K	[0,60; 21,5]	[37,5%; 95,6%]	[0,040; 3,25]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆
1000 K	[0,50; 1,78]	[33,3%; 64,0%]	[0,02; 0,120]	C ₂ H ₄
	[1,78; 2,71]	[64,0%; 73,0%]	[0,120; 0,139]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[2,71; 23,7]	[73,0%; 96,0]	[0,139; 2,15]	C ₂ H ₆
Bilan sous 1000 K	[0,50; 23,7]	[33,3%; 96,0%]	[0,020; 2,15]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆

Tableau 57: Entre 400 et 1000 K, domaines d'inflammabilité et rayons critiques d'auto-inflammation pour un mélange de gaz de pyrolyse, sauf C₂H₂, produit sous 10% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

Température	$n_{\text{mél}}/n_{\text{Air}}$	$\Phi_{\text{mél}}$	R_0 (cm)	Gaz
500 K	[0,987; 2,03]	[49,7%; 67,0%]	[1,05; 50,8]	C ₂ H ₄
	[2,03; 2,48]	[67,0%; 71,2%]	[50,8; 60]	C ₃ H ₆ et C ₂ H ₄
	[2,48; 3,24]	[71,2%; 76,4%]	[45,6; 51]	C ₃ H ₈
	[3,24; 13,6]	[76,4%; 93,1%]	[51; 125]	C ₂ H ₆
	[13,6; 17,0]	[93,1%; 94,4%]	[45,6; 51,8]	C ₂ H ₂
Bilan à 500 K	[0,987; 17,0]	[49,7%; 94,4%]	[1,05; 125]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂
600 K	[0,894; 2,25]	[47,2%; 69,2%]	[0,314; 6,00]	C ₂ H ₄
	[2,25; 5,00]	[69,2%; 83,3%]	[4,00; 10,0]	C ₃ H ₈
	[5,00; 13,2]	[83,3%; 93,0%]	[2,13; 5,95]	C ₂ H ₆
	[13,2 ; 18,0]	[93,0%; 94,7%]	[5,95; 6,80]	C ₂ H ₂
Bilan à 600 K	[0,894; 18,0]	[47,2%; 94,7%]	[0,314; 6,80]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂
700 K	[0,801; 2,02]	[44,4%; 66,9%]	[0,250; 1,32]	C ₂ H ₄
	[2,02; 2,60]	[66,9%; 72,2%]	[1,32; 1,60]	C ₃ H ₈
	[2,6; 4,77]	[72,2%; 82,7%]	[1,60; 2,37]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[4,77; 11,3]	[82,7%; 91,9%]	[1,60; 3,50]	C ₂ H ₆
	[11,3; 19,2]	[91,9%; 95,0%]	[1,32; 2,00]	C ₂ H ₂
Bilan à 700 K	[0,801; 19,2]	[44,4%; 95,0%]	[0,250; 3,50]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂
800 K	[0,700; 1,78]	[41,1%; 64,0%]	[0,09; 0,450]	C ₂ H ₄
	[1,78; 2,30]	[64,0%; 69,7%]	[0,450; 0,540]	C ₃ H ₈
	[2,30; 3,25]	[69,7%; 76,5%]	[0,540; 0,650]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[3,25; 10,4]	[76,5%; 91,2%]	[0,650; 1,00]	C ₂ H ₆
	[10,4; 20,5]	[91,2%; 95,5%]	[0,452; 0,600]	C ₂ H ₂
Bilan à 800 K	[0,801; 19,2]	[41,1%; 95,5%]	[0,250; 1,00]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂
900 K	[0,600; 1,60]	[37,5%; 61,5%]	[0,0400; 0,200]	C ₂ H ₄
	[1,60; 2,01]	[61,5%; 66,8%]	[0,200; 0,230]	C ₃ H ₈
	[2,01; 3,20]	[66,8%; 76,1%]	[0,230; 0,300]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[3,20; 8,89]	[76,1%; 89,9%]	[0,300; 0,400]	C ₂ H ₆
	[8,89; 21,7]	[89,9%; 95,6%]	[0,192; 0,300]	C ₂ H ₂
Bilan à 900 K	[0,600; 21,7]	[37,5%; 95,6%]	[0,0400; 0,400]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂
1000 K	[0,500; 1,78]	[33,3%; 64,0%]	[0,0200; 0,120]	C ₂ H ₄
	[1,78; 2,71]	[64,0%; 73,0%]	[0,120; 0,157]	C ₃ H ₈ et C ₂ H ₆
	[2,71; 7,29]	[73,0%; 87,9%]	[0,157; 0,300]	C ₂ H ₆
	[7,29; 28,3]	[87,9%; 96,6%]	[0,100; 0,200]	C ₂ H ₂
Bilan à 1000 K	[0,500; 28,3]	[33,3%; 96,6%]	[0,0200; 0,300]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂

Tableau 58: Entre 400 et 1000 K, domaines d'inflammabilité et rayons critiques d'auto-inflammation pour un mélange de gaz de pyrolyse produit sous 10% d'O₂ et 50 kW.m⁻².

Remarque : A 400 K, que le C_2H_2 soit présent ou non, étant donné les rayons d'inflammabilité considérés (cf. figure 77), l'auto-inflammation est impossible. Les tableaux se limiteront donc à présenter les résultats aux températures supérieures ou égales à 500 K.

Les tableaux présentés montrent les conséquences de la présence de C_2H_2 sur l'inflammabilité du mélange, bien qu'il soit très minoritaire. Ce gaz est également présent dans les mélanges produits lors des essais où l'échantillon s'est enflammé. Néanmoins, les compositions des mélanges produits sont telles que les hydrocarbures ne représentent pas plus de 1-1,5% du mélange. Donc, en appliquant la même démarche que précédemment, le C_2H_2 déclenche une auto-inflammation mais les rayons critiques mis en jeu deviennent très vite importants devant les dimensions caractéristiques de l'environnement dans lequel se déclenche la combustion. Par conséquent ces cas ne sont pas considérés.

II.3. Impact de la prise en compte de la consommation des réactifs.

Dans le premier chapitre, il a été mis en évidence que l'absence de prise en compte de la consommation du réactif dans le calcul du paramètre critique pouvait avoir un impact sur la valeur de ce-dernier. La valeur de $[Comb.]$ qui intervient dans la définition de δ est en principe la concentration du combustible à l'instant de l'inflammation, t_{lg} . Or la valeur prise pour les calculs est la concentration initiale, $[Comb.](0\text{ s})$. Ceci a conduit à introduire un terme correctif $B = \frac{-\Delta H_C}{\rho C_P \frac{RT_{Ext}^2}{E_A}}$ tel que la valeur corrigée et réelle de δ_C soit de :

$$\delta_{C)[Comb](t)} = \delta_{C)[Comb](0)} \times \left[1 + \left(\frac{2\pi^2 n^2}{B^2} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

Le test a été effectué sur les productions gazeuses obtenues pendant la dégradation du PEHD dans 0% d' O_2 et sous 30 kW.m^{-2} . Pour tous les gaz, l'erreur relative sur δ_C obtenue est alors inférieure à 1%. Or l'erreur relative sur δ_C vaut le double de celle commise sur le rayon critique. Par conséquent, cette erreur sur δ_C n'a aucune influence sur le rayon critique d'auto-inflammation.

III. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, le lien a été fait entre les renseignements donnés par le chapitre bibliographique sur l'auto-inflammation et les essais présentés dans le deuxième chapitre. L'exploitation du paramètre δ et de sa valeur critique de 3,32 a d'abord été explicitée. Il a ainsi été déterminé que le paramètre critique considéré dans l'étude est le rapport entre volume et surface ; celui-ci est représenté par le rayon minimal du mélange « Air/Combustible » susceptible de s'auto-enflammer. Ce paramètre a été relié aux autres grandeurs caractérisant un mélange s'auto-enflammant : composition et conductivité thermique du mélange, cinétique de la réaction d'oxydation, enthalpie de combustion, pression, température. Néanmoins celles-ci pouvaient être imposées ou dépendaient uniquement des proportions de combustibles et d'air, ainsi que de la température ambiante.

Les relations retirées ont été appliquées aux mélanges « CO/CO₂/Hydrocarbures », notés « mél. », et obtenus lors des essais de dégradation du PEHD en CCAC. Après avoir déterminé que seuls les hydrocarbures étaient susceptibles de s'auto-enflammer, les productions gazeuses obtenues lorsque l'échantillon s'est enflammé ont été écartées : seuls les essais réalisés sous 10% et 0% d'O₂ ont été considérés. Pour des raisons de commodité de calcul, l'auto-inflammation du mélange a été considérée à travers celle de chacun des hydrocarbures du mélange. Au regard des équations donnant les relations entre dimensions du mélange, température ambiante et proportion de combustible, il a été choisi d'imposer la température ambiante comme variant entre 400 K et 1000 K, sachant que la température de flamme est de l'ordre de 1600 K et que lorsqu'un incendie se déclenche dans une enceinte, la température pré-flashover est de l'ordre de 1000 K au niveau des fumées s'enflammant. Les deux configurations d'accident thermique retenues étant l'inflammation des imbrûlés dans les gaines de ventilation (qui survient en milieu pauvre en combustible) et le *backdraft* (milieu riche), la fraction volumique de « mél. » a, pour chaque température imposée, varié de telle façon que la proportion de chaque hydrocarbure évolue entre sa LII et sa LSI.

Pour chaque température, le domaine d'inflammabilité du mélange a été défini à partir de la fraction volumique « mél. » dans le mélange « Air/mél. » : pour qu'un mélange soit inflammable (et surtout que la flamme puisse se propager), il faut que deux gaz du mélange puissent s'enflammer. Pour chaque fraction volumique de « mél. », le rayon minimal nécessaire à l'auto-inflammation de « mél. » retenu a été le plus petit rayon des hydrocarbures s'auto-enflammant. Ceci introduit une sécurité en minimisant le rayon d'auto-inflammation.

Un tel raisonnement a démontré que l'auto-inflammation des gaz pouvait survenir à partir de 500 K en milieu pauvre, et à partir de 600 K sans aucune restriction autre qu'être dans le domaine d'inflammabilité de « mél. ». Les restrictions mentionnées proviennent de la valeur du rayon critique d'auto-inflammation, soit trop important pour que la thermique du modèle retenu soit valable, ou soit trop grand devant les dimensions des conduites, pièces, etc. A noter que lorsque Julie Lassus a constaté dans la gaine d'extraction [1] l'auto-inflammation des imbrûlés (les mêmes gaz que ceux considérés dans cette thèse) résultant de la combustion sous-ventilée d'heptane ou dodécane, la température minimale à laquelle survenait l'auto-inflammation dans les gaines d'extraction était de 450 K, sachant que la majorité des inflammations était survenue autour de 500-520 K. Si ceci ne valide pas le modèle présenté pour évaluer le risque d'auto-inflammation des imbrûlés dans le cas d'un incendie réel, ceci montre que, en dépit des fortes hypothèses faites (thermique, absence de la prise en compte de l'aéraulique), les résultats obtenus ne sont pas absurdes et peuvent servir de base à une recherche plus approfondie.

Par ailleurs, dans ce chapitre, l'impact des conditions de production des mélanges gazeux a été évalué. Ainsi la densité surfacique de flux incident à la surface du PEHD n'a eu que peu de conséquences sur l'auto-inflammation des imbrûlés ; en transposant cette observation à un incendie réel ceci peut signifier que le débit calorifique d'un feu a peu de conséquences (si les températures ne sont pas prises en compte) sur la possibilité d'accident thermique. En revanche, l'atmosphère dans laquelle a eu lieu la dégradation du PEHD a elle eu des conséquences. Plus la quantité d'oxygène introduite dans le mélange Air/Azote était importante, plus les proportions de CO et de CO₂ dans « mél. » augmentaient, au détriment des hydrocarbures. Par conséquent, le domaine d'inflammabilité des hydrocarbures était déplacé vers de plus hautes valeurs de fraction volumique de mélange et le rayon critique d'auto-inflammation augmenté. Ceci pouvait donc apparaître comme favorisant le *backdraft*, mais le rayon critique d'auto-inflammation s'avère plus important.

De plus, l'impact de la présence d'acétylène dans le mélange d'imbrûlés produits dans 10% d'O₂ et sous 50 kW.m⁻² a été évalué. Celui-ci résultait d'auto-inflammations des gaz de pyrolyse dans la cheminée pendant la dégradation du PEHD. Il apparaît que ce gaz augmente légèrement le domaine d'inflammabilité du mélange « Air/mél. » permettant l'auto-inflammation jusqu'à une fraction volumique de « mél. » de l'ordre de 96%. En revanche, sa principale influence a été l'abaissement du rayon critique d'auto-inflammation qui a été quasiment divisé par deux. Donc, le C₂H₂, aussi minoritaire soit-il dans le mélange d'hydrocarbures, a eu une influence non négligeable sur l'auto-inflammation.

Enfin, l'impact de l'absence de prise en compte de l'évolution de la concentration de combustible avant l'inflammation a été évalué. Les résultats ont montré que l'erreur introduite était négligeable.

Ce travail a donc abouti à la mise en place d'un modèle permettant d'étudier la possibilité d'auto-inflammation d'un mélange d'imbrûlés. Cette étude ne peut être définitive. D'autres doivent suivre pour étudier l'auto-inflammation du mélange. Celles-ci doivent notamment prendre en compte l'aéraulique des gaz imbrûlés et de l'air, la composition précise de la couche de mélange, le fait qu'il va y avoir des échanges thermiques par convection et non plus par conduction, les relations entre les temps de mélange, d'échange thermique, etc...

Conclusion et perspectives

Lors du déclenchement d'un incendie dans un local, le confinement de l'enceinte est une solution pour favoriser l'extinction du feu par défaut d'oxygène. Néanmoins, en raison du feu, les éléments (solides ou liquides) présents dans l'enceinte sont à une température élevée. Ainsi, ces matériaux peuvent continuer à se dégrader et produire des produits gazeux (dits imbrûlés) à haute température, qui, en raison du manque de comburant, sont partiellement dégradés et donc potentiellement réactifs. En présence d'oxygène, ces imbrûlés peuvent se réenflammer dans le cadre d'un éventuel accident thermique. Celui-ci peut survenir en cas de passage des imbrûlés dans les gaines de ventilation et rencontre avec l'air qui y est présent. Egalement, un mélange avec de l'air extérieur qui pénétrerait dans l'enceinte en cas de rupture du confinement peut conduire à une explosion de fumées (ou *backdraft*).

L'objet de cette étude a été d'appréhender la survenance de ces accidents thermiques. Pour cela un critère d'auto-inflammabilité des imbrûlés a été défini dans un premier temps. Puis, dans un second temps, les gaz issus d'une combustion sous-ventilée ont été caractérisés. Pour ce faire, le Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée a été employé ; le matériau dont la dégradation a été étudiée est le PEHD. Enfin, le critère précédemment défini a été appliqué aux gaz produits.

Le chapitre bibliographique a permis de définir la physique qui dirigeait l'auto-inflammation. Ainsi, le modèle retenu est un volume gazeux contenant un mélange « Air/Combustible », en évolution adiabatique, et au sein duquel les transferts thermiques se font par conduction. A partir de cette approche, un paramètre δ qui compare les dérivées en fonction de la température de l'énergie libérée par l'oxydation et de l'énergie dissipée par conduction a été défini. Lorsque le volume est une sphère et que ce paramètre dépasse une valeur critique de 3,32, l'auto-inflammation est déclarée possible. Cette valeur obtenue mathématiquement a été corroborée expérimentalement. Elle peut par ailleurs être appliquée à l'ensemble des volumes stellaires (et non pas seulement à la sphère).

Le paramètre δ réunit la composition du mélange (les concentrations des gaz produits), la cinétique et la thermodynamique de l'oxydation via le calcul de l'énergie libérée par celle-ci, le comportement thermique du mélange (via la conductivité) et les dimensions du système. Bien que confirmée par l'expérience, cette définition de δ , ainsi que son obtention et son exploitation, reposent sur des hypothèses fortes telles que négliger les transferts thermiques

par convection naturelle au sein du mélange, ou ne pas prendre en compte la consommation des réactifs dans une oxydation lente avant l'auto-inflammation. Concernant le premier point, dans le cadre de cette étude, l'erreur commise en négligeant la convection naturelle est tout à fait acceptable. En effet, dans la configuration de l'accident thermique, les gaz vont être en mouvement et donc des transferts par convection forcée vont nécessairement apparaître. Celle-ci ne pourra pas être appréhendée dans cette étude. Donc ne pas tenir compte de la convection naturelle (négligeable devant les effets de la convection forcée) est une erreur acceptable. Quant à l'absence de prise en compte de la concentration, l'impact de cette erreur a été évalué dans la suite ; il est apparu que celui-ci était nul.

Une fois ce modèle d'auto-inflammation retenu l'impact de la sous-ventilation sur la dégradation et les productions d'imbrûlés a été caractérisé. Les études de la dégradation du PEHD en Cône calorimètre à atmosphère contrôlée ont visé à cela. Ce matériau a été exposé à deux densités surfaciques de flux incidents, une qualifiée de faible (30 kW.m^{-2}) et une plus importante (50 kW.m^{-2}). Les atmosphères dans lesquelles se sont déroulées ces dégradations ont comporté 21%, 17%, 15%, 10%, 5% et 0% d'oxygène. Seules les trois premières concentrations d'oxygène ont occasionné une inflammation de l'échantillon.

La présence ou l'absence de flamme a radicalement influencé le comportement du solide et donc la cinétique de la dégradation et les productions gazeuses. En effet, sous 21%, 17% et 15% d'O₂, du CO₂ et du CO sont très majoritairement produits, la quantité de CO produite étant cent fois inférieure à celle de CO₂. Lorsque tout le solide frais (ou une très grande partie) est dégradé, le charbon résiduel formé se dégrade ; la flamme s'éteint par manque de combustible. La cinétique de la dégradation a été pilotée par l'énergie qui lui était apportée par la spirale radiative du CACC puis par la flamme. En effet, l'augmentation de la densité surfacique de flux incident a entraîné une plus grande production de gaz de pyrolyse dans les étapes précédant l'inflammation. Donc, celle-ci est survenue plus tôt avec une flamme qui a libéré plus d'énergie en raison de la plus grande quantité de combustible gazeux disponible. Par ailleurs, les taux de production de CO₂ et de CO sous 50 kW.m^{-2} ont été plus faibles que sous 30 kW.m^{-2} , ce qui a été caractéristique d'un temps de séjour insuffisant pour oxyder la totalité des gaz de pyrolyse produits. Les effets de la diminution de la concentration d'oxygène se sont traduits par une décroissance de l'efficacité de la combustion, les taux de production de CO et d'hydrocarbures augmentant devant celui de CO₂. En revanche, elle n'a eu aucun effet sur la cinétique de la dégradation.

Sous 10%, 5% et 0% d'oxygène, la vitesse de perte de masse atteinte est bien plus faible qu'en présence d'une flamme. La cinétique de la dégradation a été fonction de l'énergie apportée par la spirale, mais absolument pas de la concentration de dioxygène. Les gaz analysés lors de ces essais ont été très majoritairement des hydrocarbures de petite taille. Néanmoins, les analyseurs n'ont pas pu prendre en compte les longues chaînes de polymères qui se sont condensées le long des parois des cheminées, entraînant la formation de goudrons. Ces goudrons se sont à leur tour dégradés libérant des hydrocarbures de petite taille. Du CO_2 et du CO ont également été produits mais marginalement. Leur quantité a augmenté avec la concentration d'oxygène disponible.

De ces deux séries d'essais (avec ou sans flamme), il a été possible de retirer des tables donnant la composition (massique) des gaz suivant l'énergie apportée au solide et la concentration d'oxygène introduit dans l'enceinte. Ceci a permis de caractériser l'effet de la sous-ventilation sur la dégradation d'un solide.

Dans un dernier temps et suite à cette caractérisation expérimentale, nous avons caractérisé l'auto-inflammation d'un mélange gazeux issu d'une combustion sous-ventilée. Pour cela, les mélanges issus des essais où les échantillons se sont enflammés n'ont pas été considérés puisqu'ils comportaient uniquement du CO et du CO_2 . Pour modéliser l'auto-inflammation, la définition de δ et de sa valeur critique ont été reprises. Or aucune donnée sur le « contexte » de l'auto-inflammation (température, dimensions des ouvertures, matériaux combustibles, pressions) n'est connue. La démarche a alors été d'imposer une température ambiante prise entre 400 K et 1000 K. Puis, pour chaque température, il a été choisi de faire varier la composition du mélange « Air/mél. » où « mél. » était un des mélanges « $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{Hydrocarbures}$ » obtenu lors des essais portant sur la dégradation du PEHD en CACC. La composition de « Air/mél. » a été caractérisée par le rapport « $n(\text{Air})/n(\text{mél.})$ ». Cette grandeur a pris des valeurs telles que la fraction volumique de chaque hydrocarbure dans le mélange « Air/mél. » évolue entre la LII et sa LSI. Ainsi, pour chaque hydrocarbure du mélange « mél. », connaissant la relation entre δ ($=3,32$ à l'auto-inflammation), la composition du mélange et le rayon de la sphère contenant le mélange « Air/mél. », il a été possible de calculer le rayon critique d'auto-inflammation.

Ceci a permis, pour chaque température, d'obtenir des domaines d'inflammabilité de chaque hydrocarbure de « mél. » ainsi que des rayons critiques minimal et maximal. Or, l'intersection des domaines d'inflammabilité de chacun des hydrocarbures de « mél. » est non nulle. En se basant sur la définition de la LII et de la LSI, le domaine d'inflammabilité de

« mél. » dans l'air a été défini comme celui sur lequel au moins deux hydrocarbures peuvent s'auto-enflammer. En outre, pour une valeur de « $n(\text{Air})/n(\text{mél.})$ » donnée, le rayon critique d'auto-inflammation du mélange, quant à lui, a été défini comme le minimum des rayons critiques d'auto-inflammation de chacun des hydrocarbures pouvant s'auto-enflammer.

Ainsi, pour chaque mélange « $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{Hydrocarbures}$ » issu de la dégradation du PEHD en CCAC, il a été possible de définir, en fonction de la température, un domaine d'inflammabilité dans l'air et un rayon critique d'auto-inflammation. Ceci a permis d'observer que l'auto-inflammation, et donc la survenance d'un accident thermique, semblait impossible à des températures inférieures à 500K.

Au terme de cette étude, plusieurs objectifs ont été remplis. Tout d'abord, par rapport aux essais de Julie Lassus [1], l'impact du confinement sur la dégradation d'un matériau a été démontré et quantifié, que ce soit en termes de productions gazeuses que de cinétique de dégradation. Par ailleurs, l'auto-inflammation des mélanges gazeux issus de cette dégradation a été caractérisée : un outil a été mis en place à partir de la bibliographie et il a été appliqué aux productions gazeuses obtenues en CCAC. Ce travail présente des résultats peu éloignés de la réalité de l'accident thermique. En revanche, il ne peut être qu'une étude préliminaire. Ainsi, différentes perspectives font suite à ce travail.

Tout d'abord les productions gazeuses et les cinétiques de dégradation en CCAC ne sont pas, en l'état, transposables à l'échelle réelle et donc directement applicables à des modèles de simulation de comportement des matériaux en cas d'incendie. C'est un outil de caractérisation de l'effet, sur la dégradation d'un solide, de l'énergie qui lui est apportée et de l'atmosphère dans laquelle s'est déroulée cette dégradation. Des essais à échelle microscopique et surtout à échelle réelle doivent également être réalisés dans le futur. Ceux-ci permettront d'étudier l'effet du changement d'échelle (qui va jouer notamment sur les conditions de ventilation des échantillons) sur certains paramètres caractéristiques de la dégradation : cinétique de dégradation, débit calorifique, productions gazeuses. En outre, afin de simuler complètement la survenance d'un accident thermique, d'autres éléments sont à prendre en compte et notamment l'aéraulique. Ainsi la circulation des gaz, leur diffusion et leur mélange pourront être décrits, les transferts thermiques qui ont lieu au sein du mélange « Imbrûlés/Air » appréhendés, les temps caractéristiques (diffusion, échanges thermiques, chimie) pourront être comparés etc. Néanmoins, ceci nécessite d'avoir une connaissance plus fine des données physiques du problème : connaître par exemple la configuration de la pièce, sa ventilation, la quantité d'imbrûlés produits, leur répartition, les débits de ventilation etc.

L'ensemble de ces futures investigations permettra non seulement de valider ou invalider ce modèle, mais également de pouvoir prédire avec certitude la survenance de l'accident thermique.

Annexes

Sommaire des annexes

Annexe n°1: Calcul de la valeur critique de δ	216
Annexe n°2: Résolution de l'équation de Lane-Emden	228
Annexe n°3: Porte-échantillon en aluminium.....	240
Annexe n°4: Calcul du rayon critique d'auto-inflammation.	248

Annexe n°1: Calcul de la valeur critique de δ

L'équation qui décrit le bilan thermique dans un cube semi-infini, dans un cylindre semi-infini ou dans une sphère adiabatique est la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{1}{x} \times \frac{d\theta}{dx} = -\delta \times e^\theta \rightarrow \begin{cases} l = 0 \rightarrow \text{Cartésiennes} \\ l = 1 \rightarrow \text{Cylindriques.} \\ l = 2 \rightarrow \text{Sphériques.} \end{cases} \\ \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{x=0} = 0 \\ \theta(1) = 0 \\ x \in [-1; 1] \end{array} \right.$$

Avec $\theta = \frac{E_A}{R \times T_{\text{Ext}}^2} (T - T_{\text{Ext}})$.

a. Pour le cube semi-infini :

Le système à résoudre est:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2\theta}{dx^2} = -\delta \times e^\theta \\ \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{x=0} = 0 \\ \theta(1) = 0 \end{array} \right.$$

Le problème étant le même que travaux de Gray et Wake [24] (mis à part que dans la configuration de ces derniers, une couche limite est considérée autour du solide) la solution s'écrit sous la forme :

$$\boxed{\forall x \in [0; 1], \theta(x) = C - 2\ln(\text{ch}(Bx))}$$

où C et B sont deux constantes d'intégration. Cette écriture de θ vérifie la première condition aux limites.

Par ailleurs, si $\theta(1) = 0$ alors :

$$C = 2\ln(\text{ch}(B))$$

Et :

$$\theta(x) = 2\ln\left(\frac{\text{ch}(B)}{\text{ch}(Bx)}\right)$$

Trouver la valeur critique de δ revient à trouver la plus grande valeur que ce paramètre peut prendre pour que l'équation $\frac{d^2\theta}{dx^2} = -\delta \times e^\theta$ ait encore un sens mathématique. Or :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2\theta}{dx^2} = -2B^2 \times \frac{[\text{ch}(Bx)]^2 - [\text{sh}(Bx)]^2}{[\text{ch}(Bx)]^2} = \frac{-2B^2}{[\text{ch}(Bx)]^2} \\ -\delta \times e^\theta = -\delta \times \left(\frac{\text{ch}(B)}{\text{ch}(Bx)}\right)^2 \\ \frac{d^2\theta}{dx^2} = -\delta \times e^\theta \\ \Leftrightarrow 2B^2 = \delta \times [\text{ch}(B)]^2 \\ \Leftrightarrow \delta = \frac{2B^2}{[\text{ch}(B)]^2} \end{array} \right.$$

Donc, chercher le δ critique revient à chercher le B tel que δ soit maximal i.e tel que $\frac{d\delta}{dB} = 0$:

$$\frac{d\delta}{dB} = 2 \times \frac{B}{\text{ch}(B)} \times \frac{\text{ch}(B) - B\text{sh}(B)}{[\text{ch}(B)]^2} = 0 \Leftrightarrow \text{ch}(B) = B \times \text{sh}(B)$$

Donc la valeur critique de δ et B vérifient le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ch}(B) = B \times \text{sh}(B) \\ \delta = \frac{2B^2}{[\text{ch}(B)]^2} \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} B = 1,2 \\ \delta = 0,878 \end{array} \right.$$

Dans le cas du mur semi-infini, donc, la valeur critique de δ , δ_{cr} , est donc de 0,878.

b. En coordonnées cylindriques

L'équation à résoudre en coordonnées cylindriques est la suivante :

$$\begin{cases} \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\theta}{dx} = -\delta e^\theta \\ \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{x=0} = 0 \\ \theta(1) = 0 \end{cases}$$

Afin de se débarrasser de la non-linéarité introduite par e^θ , Chambré [22] a introduit les fonctions $\omega: x \rightarrow \omega(x)$ et $\eta: x \rightarrow \eta(x)$ définies sur $[0; 1]$ par :

$$\begin{cases} \omega(x) = x \frac{d\theta}{dx} \\ \eta(x) = x^2 e^{\theta(x)} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{d\omega}{dx} = x \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{d\theta}{dx} \\ \frac{d\eta}{dx} = e^\theta x \left[2 + x \frac{d\theta}{dx} \right] \end{cases}$$

Or $\frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\theta}{dx} = -\delta e^\theta \Leftrightarrow x \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{d\theta}{dx} = -x\delta e^\theta$. Donc ω et η vérifient $\forall x \in [0; 1]$:

$$\begin{cases} \frac{d\omega}{dx} = x \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{d\theta}{dx} \\ \frac{d\eta}{dx} = e^\theta x \left[2 + x \frac{d\theta}{dx} \right] \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{d\omega}{dx} = -x\delta e^\theta \\ \frac{d\eta}{dx} = -\frac{d\omega}{\delta} [2 + \omega(x)] \end{cases}$$

Par conséquent sur $[0; 1]$,

$$\begin{cases} \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\theta}{dx} = -\delta e^\theta \\ \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{x=0} = 0 \\ \theta(1) = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \boxed{\begin{cases} (2 + \omega) \frac{d\omega}{dx} = -\delta \frac{d\eta}{dx} \\ \left(\frac{d\omega}{dx} \right)_{x=0} = \left(\frac{d\eta}{dx} \right)_{x=0} = 0 \\ \eta(1) = 1 \text{ et } \omega(0) = \eta(0) = 0 \end{cases}}$$

En intégrant $\frac{d\omega}{dx} \times (2 + \omega) = -\delta \frac{d\eta}{dx}$ et respectant les conditions aux limites, le système obtenu ci-dessus devient, $\forall x \in [0; 1]$ équivalent à:

$$\begin{cases} (2 + \omega) \frac{d\omega}{dx} = -\delta \frac{d\eta}{dx} \\ \left(\frac{d\omega}{dx} \right)_{x=0} = \left(\frac{d\eta}{dx} \right)_{x=0} = 0 \\ \eta(1) = 1 \text{ et } \omega(0) = \eta(0) = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 2\omega(x) + \frac{1}{2}\omega^2(x) = -\delta\eta(x) \\ \eta(1) = 1 \text{ et } \omega(0) = \eta(0) = 0 \end{cases}$$

Et, en remplaçant $\omega(x)$ et $\eta(x)$ par leurs expressions en fonction de x et $\theta(x)$, $\forall x \in [0; 1]$:

$$2\omega(x) + \frac{1}{2}\omega^2(x) = -\delta\eta(x) \Leftrightarrow \frac{1}{2}x^2 \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + 2x \frac{d\theta}{dx} = -\delta x^2 e^{\theta(x)}$$

Or $\forall x \in [0; 1]$:

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\theta}{dx} = -\delta e^{\theta}$$

Donc $\forall x \in [0; 1]$:

$$\frac{1}{2}x^2 \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + 2x \frac{d\theta}{dx} = -\delta x^2 e^{\theta(x)} = x^2 \left(\frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\theta}{dx} \right) \Leftrightarrow x^2 \frac{d^2\theta}{dx^2} - x \frac{d\theta}{dx} - \frac{1}{2}x^2 \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 = 0$$

Par conséquent sur $[0; 1]$, le système d'équation de Poisson-Boltzmann devient le système ci-après :

$$\begin{cases} \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\theta}{dx} = -\delta e^{\theta} \\ \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{x=0} = 0 \\ \theta(1) = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \boxed{\begin{cases} x^2 \frac{d^2\theta}{dx^2} - x \frac{d\theta}{dx} - \frac{1}{2}x^2 \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 = 0 \\ \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{x=0} = 0 \\ \theta(1) = 0 \end{cases}}$$

Donc, $\forall x \in [0; 1]$, l'équation $x^2 \frac{d^2\theta}{dx^2} - x \frac{d\theta}{dx} - \frac{1}{2}x^2 \left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 = 0$ est équivalente à :

$$\begin{aligned} \frac{\frac{d^2\theta}{dx^2}}{\frac{d\theta}{dx}} &= \frac{1}{x} + \frac{1}{2} \frac{d\theta}{dx} \\ \Leftrightarrow \ln\left(\frac{d\theta}{dx}\right) &= \ln(x) + \frac{1}{2} \theta(x) + G \\ \Leftrightarrow \frac{d\theta}{dx} &= F \times x \times \exp\left(\frac{1}{2} \theta(x)\right) \\ \Leftrightarrow \frac{d\theta}{dx} \times \exp\left(-\frac{1}{2} \theta(x)\right) &= F \times x \\ \Leftrightarrow -2\exp\left(-\frac{1}{2} \theta(x)\right) &= F \times \frac{x^2}{2} + B \\ \Leftrightarrow \theta(x) &= -2\ln\left(-\frac{B}{2} - \frac{F}{4} \times x^2\right) \end{aligned}$$

Où F , B , G ($F = e^G$) sont des constantes d'intégration. Comme $\theta(1) = 0$, $B = -2 - \frac{F}{2}$ et $\theta(x) = -2\ln\left(1 + \frac{F}{4}[1 - x^2]\right)$. En réinjectant cette expression de θ dans l'équation de Poisson-Boltzmann, $\frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\theta}{dx} = -\delta e^\theta$, δ et F sont reliés par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} 2\delta + 4F + F^2 &= (F + 2)^2 + 2\delta - 4 = 0 \\ \Leftrightarrow (F + 2)^2 &= 4 - 2\delta \end{aligned}$$

Puisque $(F + 2)^2 > 0$, cette égalité n'a de sens si et seulement si $4 - 2\delta > 0$ (considérant que A est un réel). Donc si et seulement si, $\boxed{\delta \leq 2}$. La valeur critique de δ est donc 2 et dans ce cas $\theta(x) = -2\ln\left(\frac{1+x^2}{2}\right)$.

Remarque : La température au point « 0 » juste avant l'auto-inflammation vaut $\theta(0) \times \frac{R \times T_{\text{Ext}}^2}{E_A} + T_{\text{Ext}} = \ln(4) \times \frac{R \times T_{\text{Ext}}^2}{E_A} + T_{\text{Ext}}$, soit environ $T_{\text{Ext}} + 41\text{K}$. Sachant que T_{Ext} est de l'ordre de 450K, l'hypothèse que, le long d'un rayon, la différence de température entre la température en un point donné et la température de la paroi est faible devant la température aux parois (ou au centre) est bien vérifiée. Par conséquent, l'hypothèse de Semenov de

remplacer la température $T(x, t)$ par une température moyenne $\overline{T(t)}$ pour le calcul du temps d'inflammation n'est pas absurde.

c. En coordonnées sphériques

L'équation à résoudre en coordonnées sphériques est la suivante, $\forall x \in [0; 1]$:

$$\begin{cases} \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\theta}{dx} = -\delta e^\theta \\ \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{x=0} = 0 \\ \theta(1) = 0 \end{cases}$$

On peut écrire que :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{2}{x} \times \frac{d\theta}{dx} &= -\delta \times e^\theta \\ \Leftrightarrow x^2 \frac{d^2\theta}{dx^2} + 2x \frac{d\theta}{dx} &= -\delta x^2 \times e^\theta \\ \Leftrightarrow \frac{d \left(x^2 \frac{d\theta}{dx} \right)}{dx} &= -\delta x^2 \times e^\theta \end{aligned}$$

Afin de s'affranchir du terme en $x^2 \times e^{\theta(x)}$, P.L. Chambré [22] remplace, les fonctions x et $\theta(x)$ par :

$$\begin{cases} \eta(x) = x\sqrt{\delta e^{\theta_0}} \\ \psi(x) = \theta(x=0) - \theta(x) = \theta_0 - \theta(x) \\ \psi(0) = 0 \\ \psi(1) = \theta_0 \\ \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} = 0 \\ \eta(1) = \sqrt{\delta e^{\theta_0}} \end{cases}$$

A noter que si x prend toutes les valeurs entre 0 et 1, η prend toutes les valeurs entre 0 et $\sqrt{\delta e^{\theta_0}}$. En supposant que δ est de l'ordre de l'unité et que $\theta_0 = \frac{E_A}{R \times T_{Ext}^2} (T_0 - T_{Ext}) \approx \frac{10^5}{8 \times 600^2} \times 20 = 0,7$, $\sqrt{\delta e^{\theta_0}}$ est compris entre 1 et 3.

En effectuant le changement de variables, le système suivant est obtenu $\forall x \in [0; 1]$:

$$\begin{cases} dx = \frac{d\eta}{\sqrt{\delta e^{\theta_0}}} \\ \frac{d\psi}{dx} = \sqrt{\delta e^{\theta_0}} \times \frac{d\psi}{d\eta} \\ \frac{d\psi}{d\eta} = -\frac{d\theta}{d\eta} = -\frac{1}{\sqrt{\delta e^{\theta_0}}} \times \frac{d\theta}{dx} \end{cases}$$

Donc, $\forall x \in [0; 1]$, $x^2 \frac{d\theta}{dx} = -\frac{\eta^2}{\delta e^{\theta_0}} \times \sqrt{\delta e^{\theta_0}} \times \frac{d\psi}{d\eta}$, $\frac{d(x^2 \frac{d\theta}{dx})}{dx} = \sqrt{\delta e^{\theta_0}} \times \frac{d(-\frac{\eta^2}{\delta e^{\theta_0}} \times \sqrt{\delta e^{\theta_0}} \times \frac{d\psi}{d\eta})}{d\eta}$ et $x^2 \times e^{\theta} = \frac{\eta^2}{\delta e^{\theta_0}} e^{\theta_0 - \psi}$. Donc, $\forall x \in [0; 1]$, $\frac{d(x^2 \frac{d\theta}{dx})}{dx} = -\delta x^2 \times e^{\theta}$ devient:

$$\begin{aligned} \sqrt{\delta e^{\theta_0}} \times \frac{d\left(-\frac{\eta^2}{\delta e^{\theta_0}} \times \sqrt{\delta e^{\theta_0}} \times \frac{d\psi}{d\eta}\right)}{d\eta} &= \delta \frac{\eta^2 e^{\theta_0}}{\delta e^{\theta_0}} \times e^{-\psi} \\ \Leftrightarrow \frac{1}{\eta^2} \times \frac{d\left(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta}\right)}{d\eta} &= e^{-\psi} \end{aligned}$$

Alors, ψ et η sont la solution du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{1}{\eta^2} \times \frac{d\left(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta}\right)}{d\eta} = e^{-\psi} \\ \psi(0) = 0 \\ \left(\frac{d\psi}{d\eta}\right)_{\eta=0} = 0 \\ \psi\left(\sqrt{\delta e^{\theta_0}}\right) = \theta_0 \end{cases}$$

Cette dernière condition aux limites peut s'écrire ainsi :

$$\begin{cases} \psi(x=1) = \theta_0 \\ \eta(x=1) = \sqrt{\delta e^{\theta_0}} \end{cases}$$

Donc δ vérifie:

$$\boxed{\delta = \eta(x=1)^2 e^{-\psi(x=1)} = \eta(x=1)^2 e^{-\psi \circ \eta(x=1)}}$$

Donc, pour une expression de ψ trouvée en fonction de η , cette relation entre $\eta(1)$ et $\psi(x=1)$. Définir une valeur critique de $\delta = \eta(x=1)^2 e^{-\psi(x=1)}$ revient à déterminer le couple $(\eta(x=1), \psi \circ \eta(x=1))$ pour lequel δ est le plus grand possible. Donc, si δ atteint sa valeur critique, $\eta(x=1)$, $\psi \circ \eta(x=1)$ et δ vérifient :

$$\begin{aligned} \frac{d\delta}{d\eta(x=1)} &= 2\eta(x=1)e^{-\psi(x=1)} - \frac{d\psi(x=1)}{d\eta(x=1)} e^{-\psi(x=1)} = 0 \\ \Leftrightarrow \boxed{2 &= \eta(x=1) \times \frac{d\psi(x=1)}{d\eta(x=1)} = \sqrt{\delta e^{\theta_0}} \times \frac{d\psi}{d\eta} \Big|_{\eta=\sqrt{\delta e^{\theta_0}}}} \end{aligned}$$

En outre le système d'équations reliant η et ψ n'a pas de solution analytique, bien qu'étant de degré 2 et ayant deux conditions aux limites (la valeur de ψ en $\sqrt{\delta e^{\theta_0}}$ n'en est pas vraiment une car c'est justement δ qui est recherchée). En effet, S. Chandrasekhar [23] s'est attaché à la résoudre dans le domaine d'astrophysique (l'évolution de la masse volumique d'une boule de gaz isotherme est décrite par cette équation ; il s'agit d'une forme particulière de l'équation de Lane-Emden qui décrit l'évolution de la masse volumique d'une boule de gaz polytropique).

Il a ainsi prouvé (et la preuve est facile à obtenir) que si une solution du système d'équation $\psi: \eta \rightarrow \psi(\eta)$ existe, alors, $\forall A \in \mathbb{R}$, la fonction $\psi_A: \eta \rightarrow \psi_A(\eta) = \psi(A\eta) - 2\ln(A)$ est aussi une solution de cette équation. Par conséquent, $\forall \eta \in [0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$, $\psi(\eta) = \psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right) + 2\ln(A)$. Chandrasekhar [23] parle alors d'homologie.

Par conséquent, les conditions aux limites ne sont pas suffisantes puisque l'une d'elle va servir uniquement à déterminer A . Donc, l'enjeu va être de créer une équation du premier degré afin de se débarrasser de la nécessité de connaître ce A . Pour ce faire Chandrasekhar [23] introduit deux nouvelles variables u et v telle que $\forall \eta \in [0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$:

$$\bullet u(\eta) = \frac{\eta e^{-\psi(\eta)}}{\frac{d\psi}{d\eta}} = u \circ \psi(\eta)$$

$$\bullet v(\eta) = \eta \times \frac{d\psi}{d\eta} = v \circ \psi(\eta)$$

En outre Chandrasekhar [23] démontre (ce qui peut facilement se retrouver) que sur $[0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\eta^2} \times \frac{d\left(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta}\right)}{d\eta} = e^{-\psi} \\ \psi(0) = 0 \\ \frac{d\psi}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = 0 \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{u}{v} \times \frac{dv}{du} = \frac{u-1}{3-v-u} \\ u(0) = 0 \\ v(0) = 0 \end{array} \right.$$

Par ailleurs, ces variables u et v sont invariantes par homologie. C'est-à-dire que $\forall A \in \mathbb{R}$, $\forall \eta \in [0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$:

$$\left\{ \begin{array}{l} u = \frac{\eta e^{-\psi(\eta)}}{\frac{d\psi}{d\eta}} = u \circ \psi(\eta) = \frac{A \times \frac{\eta}{A} \times e^{-(\psi_A(\frac{\eta}{A}) + 2 \ln(A))}}{\frac{1}{A} \times \frac{d\left(\psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right) + 2 \ln(A)\right)}{d\frac{\eta}{A}}} = \frac{\frac{\eta}{A} \times e^{-\psi_A(\frac{\eta}{A})}}{\frac{d\psi_A}{d\frac{\eta}{A}}} = u \circ \psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right) \\ v = \eta \times \frac{d\psi}{d\eta} = v \circ \psi(\eta) = A \times \frac{\eta}{A} \times \frac{1}{A} \times \frac{d\left(\psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right) + 2 \ln(A)\right)}{d\frac{\eta}{A}} = \frac{\eta}{A} \times \frac{d\left(\psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right)\right)}{d\frac{\eta}{A}} = v \circ \psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right) \end{array} \right.$$

Donc la courbe représentative de $(v, u(v))$ dans le plan (u, v) passant par l'origine et représentative de la solution de l'équation $\frac{u}{v} \times \frac{dv}{du} = \frac{u-1}{3-v-u}$, regroupe l'ensemble des points $(\eta, \psi(\eta))$ et $\forall A \in \mathbb{R}$ $\left(\frac{\eta}{A}, \psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right)\right)$ et $(\eta, \psi(\eta))$ où ψ est une solution de l'équation différentielle ci-dessus sur $[0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$ (ce que Chandrasekhar démontre dans [23]). Ainsi, s'il est impossible de résoudre analytiquement l'équation $\frac{1}{\eta^2} \times \frac{d\left(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta}\right)}{d\eta} = e^{-\psi}$, il est possible de résoudre cette équation reliant $u = \frac{\eta e^{-\psi(\eta)}}{\frac{d\psi}{d\eta}}$ et $v = \eta \times \frac{d\psi}{d\eta}$ et de tracer à des tables reliant η (les valeurs de η sont imposées lors de la construction de la table), u , v , $\frac{d\psi}{d\eta}$ et $\psi(\eta)$.

Chandrasekhar et Wares [48] l'ont publiée en 1949 et elle est actuellement rendue disponible par NASA Astrophysical Data System.

Remarque : Suivant le problème rencontré il est possible de créer autant de variables invariantes par homologie que nécessaire. Par exemple, dans l'annexe n°2, les fonctions f et g définies sur $[0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$ par $g: \eta \rightarrow g(\eta) = -\psi(\eta) + 2\ln(\eta)$ et $f: \eta \rightarrow f(\eta) = \eta \frac{d\psi}{d\eta} + 2$ sont deux autres fonctions invariantes par homologie et $\forall \eta \in [0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\eta^2} \times \frac{d\left(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta}\right)}{d\eta} = e^{-\psi} \\ \psi(0) = 0 \\ \left(\frac{d\psi}{d\eta}\right)_{\eta=0} = 0 \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} g \times \frac{df}{dg} - f + e^g - 2 = 0 \\ g(0) = 0 \\ f(0) = 0 \end{array} \right.$$

Or en retournant au problème du bilan thermique effectué sur la sphère, il est aisé de constater que la variable v définie ci-dessus a la forme de $\eta(x=1) \times \frac{d\psi(x=1)}{d\eta(x=1)}$. Par conséquent sachant que la valeur critique de δ est atteinte lorsque $\eta(x=1) \times \frac{d\psi(x=1)}{d\eta(x=1)} = 2$, il suffit de relever dans les tables ci-mentionnées ci-dessus pour quelle valeur de η , $v = 2$. Sachant que $\eta(x=1) = \sqrt{\delta e^{\theta_0}}$ et que $\psi(x=1) = \psi \circ \eta(x=1) = \theta_0$, il sera alors possible d'en déduire la valeur critique de δ et l'écart de température adimensionné entre l'origine et l'extérieur maximum juste avant que le mélange s'auto-enflamme.

v	u	$\eta(x=1) = \sqrt{\delta e^{\theta_0}}$	$\psi(x=1) = \theta_0$	δ (calculé)	$T_0 - T_{\text{Ext}}$ (calculé)
2,009	1,653	4,1	1,621	3,3219	48,5°C
2,014	0,8256	36	6,657	1,6646	181,7°C
1,995	0,8338	38	6,765	1,6642	184,7°C
1,999	1,054	425	11,35	2,1085	310,0°C
2,005	1,051	450	11,47	2,1083	313,1°C
2,010	1,048	475	11,58	2,1074	316,1°C

Tableau 59: Valeurs de η , ψ , u et v telles que $v=2$ d'après la table établie par

Chandrasekhar et Wares et valeurs de δ et $T_0 - T_{\text{Ext}}$ calculées.

Au regard des écarts de température entre l'origine et la température extérieure, la valeur critique de δ critique vaut 3,32 dans le cas d'une symétrie sphérique. Au-delà de cette valeur, le mélange s'auto-enflamme. A noter que cette élévation de la température est bien supérieure à celle postulée initialement et notamment pour que $\frac{E_A}{RT} = \frac{E_A}{R \times T_{Ext} \times \left(\frac{T - T_{Ext}}{T_{Ext}} + 1 \right)} \approx \frac{E_A}{R \times T_{Ext}} \times \left(1 - \frac{T - T_{Ext}}{T_{Ext}} \right)$. Or si T_{Ext} vaut 600K, $\frac{T - T_{Ext}}{T_{Ext}} \approx 0,08$. Cette hypothèse est donc toujours valable.

Annexe n°2: Résolution de l'équation de Lane-Emden

Remarque préliminaire : Cette annexe a pour but de comprendre ce qui a été expliqué dans l'annexe précédente sur l'obtention de δ_c dans le cas d'une sphère. Et notamment de comprendre les problématiques d'homologie. Néanmoins, en raison de la complexité des notions mises en jeu, cette démonstration n'est pas complète, notamment s'agissant de l'unicité des solutions : elle a été admise quand nécessaire, mais pour être parfaitement rigoureux, celle-ci doit se redémontrer, ce qu'a fait Chandrasekhar dans An Introduction To The Study Of Stellar Structure [23] . Pour plus de renseignements, le lecteur est invité à s'y référer. Chandrasekhar commence par étudier le cas d'une boule de gaz en évolution polytropique avant de s'intéresser au cas plus particulier d'une boule de gaz isotherme, ce qui correspond à l'équation de Lane-Emden.

L'équation de Lane-Emden n'a pas de solution analytique. Comme l'indique S. Chandrasekhar [23], il est possible de développer ψ en série entière. En effet, l'expérience indique qu'en régime permanent, la distribution de la température est continue. Donc ψ est une fonction continue sur $[0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$. Par ailleurs, en supposant que ψ est dérivable sur $[0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$ dans le cas d'un régime permanent, $\frac{d^2\psi}{d\eta^2}$, existe et est continue sur $]0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$ puisque $\frac{d^2\psi}{d\eta^2} = -\frac{2}{\eta} \times \frac{d\psi}{d\eta} + e^{-\psi}$. Dans le cadre du problème (évolution d'une température) $\left(\frac{d^2\psi}{d\eta^2}\right)_{\eta=0}$ existe et est fini. Par récurrence, ψ est infiniment dérivable sur $[0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$, et ψ est donc continue sur $[0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$ et infiniment dérivable sur $[0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$. Par ailleurs, il peut être démontré par récurrence que $\left|\frac{\partial^n \psi(x)}{\partial x^n}\right| < M$, où M est un réel, puisque $\psi: x \rightarrow \psi(x)$ est bornée sur $[0; 1]$.

Donc ψ est développable en série entière au voisinage de 0 (néanmoins, cette constatation n'est pas valable forcément au voisinage de $\sqrt{\delta e^{\theta_0}}$, ce problème sera traité dans la suite). En reprenant la définition de ψ et de η , ce développement en série entière s'écrit :

$$\psi(\eta) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \eta^n$$

Sachant que $\psi(0) = b_0 = 0$:

$$\psi(\eta) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \eta^n$$

Et que $\frac{d\psi}{d\eta}\bigg|_{\eta=0} = b_1 = 0$, alors :

$$\psi(\eta) = \sum_{n=2}^{\infty} b_n \eta^n$$

Si le développement en série entière d'une fonction au voisinage d'un point existe, alors, il est unique et est donné par la série de Taylor correspondante. Donc, au voisinage de 0 :

$$\psi(\eta) = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\frac{d^n \psi(\eta)}{d\eta^n}\bigg|_{\eta=0}}{n!} \times \eta^n$$

La distribution de la température est symétrique (symétrie centrale de centre, le centre de la sphère dans le cas de coordonnées sphériques ou axiale d'axe, l'axe du cylindre dans le cas des coordonnées cylindriques). Donc :

$$\psi(\eta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{d^{2n} \psi(\eta)}{d\eta^{2n}}\bigg|_{\eta=0}}{(2n)!} \times \eta^{2n} = \sum_{n=1}^{\infty} b_{2n} \times \eta^{2n}$$

ψ est définie sur $[0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$ et $\sqrt{\delta e^{\theta_0}} > 1$ étant données les valeurs que prend δ et θ_0 . Il est possible de supposer, sans rien préciser d'autre, que cette formule est valable sur $[0;1]$ puisque ce développement en série entière est effectué au voisinage de 0. Par continuité de la distribution de température ensuite, il est possible d'étendre cette série entière à $[1; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$. Le problème est que si les valeurs de la température en des points bien spécifiques du système ne sont pas connues, il n'est pas possible de déterminer a priori les valeurs de ψ .

Or, l'équation $\frac{1}{\eta^2} \times \frac{d\left(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta}\right)}{d\eta} = e^{-\psi}$ et les conditions aux limites $\psi(0) = 0$, $\frac{d\psi}{d\eta}\bigg|_{\eta=0} = 0$, $\psi(\sqrt{\delta e^{\theta_0}}) = \theta_0$, ont été rencontrées par S. Chandrasekhar [23] lorsqu'il décrit la structure d'une étoile assimilée à une boule de gaz isotherme et considérée comme uniquement soumise aux forces de gravité. Elle correspond à un cas particulier (cas isotherme) d'une équation de Lane-Emden. Cette dernière équation décrit la structure d'une boule de gaz vue comme un polytrope (l'équation d'état étant $P = \text{cste} \times \rho^{\frac{n+1}{n}}$) et soumise uniquement à son propre champ gravitationnel. En notant ξ le rayon adimensionné et θ la grandeur telle que $\rho = \rho(\xi = 0) \times \theta^n$, cette équation devient :

$$\frac{1}{\xi^2} \times \frac{d\left(\xi^2 \times \frac{d\theta}{d\xi}\right)}{d\xi} + \theta^n = 0$$

Les conditions aux limites étant :

$$\begin{cases} \theta(0) = \theta_0 \\ \left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_0 \text{ existe et est finie.} \end{cases}$$

Il existe un théorème d'homologie : si une fonction $\theta(\xi)$ est solution, alors, $\forall A \in \mathbb{R}$, $A^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(A\xi)$ est solution de cette équation et vérifie les conditions aux limites. Cela se démontre :

$$\begin{aligned} \bullet \quad & \xi^2 \times \frac{d\left[A^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(A\xi)\right]}{d\xi} = \frac{(A\xi)^2}{A} \times \frac{d\left[A^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(A\xi)\right]}{d(A\xi)} \\ \bullet \quad & \frac{1}{\xi^2} \times \frac{d\left(\xi^2 \times \frac{d\left[A^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(A\xi)\right]}{d\xi}\right)}{d\xi} = \frac{A^2}{(A\xi)^2} \times A \times \frac{d\left(\frac{(A\xi)^2}{A} \times \frac{d\left[A^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(A\xi)\right]}{d(A\xi)}\right)}{d(A\xi)} = \\ & \frac{A^{\frac{2n}{n-1}}}{(A\xi)^2} \times \frac{d\left((A\xi)^2 \times \frac{d[\theta(A\xi)]}{d(A\xi)}\right)}{d(A\xi)} \\ \bullet \quad & \left(A^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(A\xi)\right)^n = A^{\frac{2n}{n-1}} \times (\theta(A\xi))^n = A^{\frac{2n}{n-1}} \times \frac{1}{(A\xi)^2} \times \frac{d\left((A\xi)^2 \times \frac{d[\theta(A\xi)]}{d(A\xi)}\right)}{d(A\xi)} \end{aligned}$$

Cette démonstration signifie que dès qu'une solution θ a été identifiée, il en existe une infinité d'autres qui vérifient les mêmes conditions aux limites. En effet, en définissant une

fonction θ solution, alors $\forall A \in \mathbb{R}$ la fonction $\theta_A(\xi) = A^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(A\xi)$ l'est aussi. Les valeurs que θ_A prendra pour chaque ξ correspondront aux valeurs prises par θ pour chaque $A\xi$ et multipliées par $A^{\frac{2}{n-1}}$. Ce terme A définit en quelque sorte une « échelle ».

Néanmoins, même si deux conditions aux limites permettent de définir θ , aucune d'elles ne permet de définir A : l'équation est à un degré trop élevé. Pour résoudre ce problème, Chandrasekhar [23] introduit deux variables :

- $z: \xi \rightarrow \xi^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(\xi) = z \circ \theta(\xi) = z(\xi)$
- $y: \xi \rightarrow -\xi \frac{dz}{d\xi} = -\frac{2}{n-1} \times \xi^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(\xi) - \xi^{1+\frac{2}{n-1}} \times \frac{d\theta}{d\xi} = -\xi^{\frac{2}{n-1}} \times \left(\frac{2}{n-1} \theta + \xi \frac{d\theta}{d\xi} \right) = y \circ \theta(\xi) = y(\xi)$. Donc, $\forall \xi$, donc $\forall \theta(\xi)$ et $\forall z(\xi)$, $y(\xi) = -\frac{2}{n-1} \times z(\xi) - \xi^{\frac{n+1}{n-1}} \times \frac{d\theta}{d\xi}$.

Avec les conditions aux limites suivantes :

- $z(0) = 0$
- $y(0) = 0$

Par ailleurs, Chandrasekhar [23] montre que l'équation $\frac{1}{\xi^2} \times \frac{d(\xi^2 \times \frac{d\theta}{d\xi})}{d\xi} + \theta^n = 0$ est équivalente à (cela sera prouvé ultérieurement dans le cas de l'équation étudiée dans la problématique d'auto-inflammation) :

$$y \frac{dy}{dz} + \left(\frac{4}{n-1} - 1 \right) y + \frac{2}{n-1} \left(\frac{2}{n-1} - 1 \right) z + z^n = 0$$

Sachant que la condition aux limites (lorsque $z = 0$, $y = 0$) reliant y et z à l'origine, la fonction $z \rightarrow y(z)$ solution de cette équation différentielle est unique. Il est possible, par le biais de calculs complexes de trouver la solution de cette équation différentielle. Donc, $\forall z$, $y(z)$ et $\frac{dy}{dz}$ peuvent être connus. Or, y et z sont définis de la façon suivante :

- $z(\xi) = \xi^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(\xi)$
- $y(\xi) = -\frac{2}{n-1} \times z(\xi) - \xi^{\frac{n+1}{n-1}} \times \frac{d\theta}{d\xi}$

Par conséquent, si une solution à l'équation différentielle est trouvée, il est possible d'écrire des tables reliant y , z , ξ , θ . Le problème est de savoir comment se comportent ces variables z et y devant l'homologie décrite précédemment. En reprenant $\theta_A(\xi)$:

- $z \circ \theta_A(\xi) = \xi^{\frac{2}{n-1}} \times A^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(A\xi) = z \circ \theta(A\xi) = z(A\xi)$
- $y \circ \theta_A(\xi) = -\xi^{\frac{2}{n-1}} \times \left(\frac{2}{n-1} A^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(A\xi) + \xi \frac{d\left(A^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(A\xi)\right)}{d\xi} \right) = -(A\xi)^{\frac{2}{n-1}} \times \left(\frac{2}{n-1} \times \theta(A\xi) + A\xi \frac{d(\theta(A\xi))}{dA\xi} \right) = y \circ \theta(A\xi) = y(A\xi)$

Donc, z et y sont invariants par homologie. Cela signifie que, il y a une correspondance un à un entre les valeurs que vont prendre z ou y « le long » d'une courbe $(\frac{\xi}{A}, \theta_A)$ et « le long » d'une courbe (ξ, θ) .

La courbe $(z, y(z))$ décrit alors l'ensemble des points de la courbe (ξ, θ) , représentative de la fonction $\theta: \xi \rightarrow \theta(\xi)$, solution de l'équation $\frac{1}{\xi^2} \times \frac{d(\xi^2 \times \frac{d\theta}{d\xi})}{d\xi} + \theta^n = 0$ et aussi, $\forall A \in \mathbb{R}$ et pour n fixé l'ensemble des points $(\frac{\xi}{A}, A^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(\xi))$ de la courbe représentative de $\theta_A: \frac{\xi}{A} \rightarrow \theta_A\left(\frac{\xi}{A}\right) = A^{\frac{2}{n-1}} \times \theta(\xi)$, elle aussi solution de $\frac{1}{\xi^2} \times \frac{d(\xi^2 \times \frac{d\theta}{d\xi})}{d\xi} + \theta^n = 0$.

Donc, la courbe $(z, y(z))$ qui vérifie $\begin{cases} y \frac{dy}{dz} + \left(\frac{4}{n-1} - 1\right)y + \frac{2}{n-1}\left(\frac{2}{n-1} - 1\right)z + z^n = 0 \\ y(0) = 0 \end{cases}$

décrit tous les points solutions de :

$$\begin{cases} \frac{1}{\xi^2} \times \frac{d(\xi^2 \times \frac{d\theta}{d\xi})}{d\xi} + \theta^n = 0 \\ \theta(0) = \theta_0 \text{ fini} \\ \left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_0 \text{ existe et est fini.} \end{cases}$$

Il semble alors possible de tracer une infinité de tables reliant les valeurs de y et de z obtenues aux valeurs de ξ et θ . Or l'enjeu est de connaître la valeur de θ en des points ξ fixés. Donc en fixant toutes les valeurs de ξ et son ensemble de définition, il est possible de « fixer » la valeur de A à 1 et d'en déduire une table reliant ξ (imposé), θ , y , z . z et y étant invariantes par homologie, il est possible de construire autant de fonctions invariables par homologies que souhaité suivant les relations entre θ , ξ et $\frac{d\theta}{d\xi}$ précédemment définies.

Chandrasekhar [23] indique que ce théorème d'homologie appliqué l'équation $\frac{1}{\eta^2} \times \frac{d(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta})}{d\eta} = e^{-\psi}$ devient : si $\psi(\eta)$ est solution de l'équation alors, $\forall A \in \mathbb{R}$, $\psi(A\eta) - 2\ln(A)$ est une solution. Il est à noter que cette équation décrit l'évolution de la masse volumique dans une boule de gaz isotherme. En effet :

- $\eta^2 \times \frac{d(\psi(A\eta) - 2\ln(A))}{d\eta} = A\eta^2 \times \frac{d\psi(A\eta)}{dA\eta} = \frac{(A\eta)^2}{A} \times \frac{d\psi(A\eta)}{dA\eta}$
- $\frac{1}{\eta^2} \times \frac{d(\eta^2 \times \frac{d(\psi(A\eta) - 2\ln(A))}{d\eta})}{d\eta} = \frac{1}{\eta^2} \times \frac{d(\frac{(A\eta)^2}{A} \times \frac{d\psi(A\eta)}{dA\eta})}{d\eta} = \frac{A^2}{(A\eta)^2} \times A \times \frac{d(\frac{(A\eta)^2}{A} \times \frac{d\psi(A\eta)}{dA\eta})}{dA\eta} = \frac{A^2}{(A\eta)^2} \times \frac{d((A\eta)^2 \times \frac{d\psi(A\eta)}{dA\eta})}{dA\eta}$
- $e^{-[\psi(A\eta) - 2\ln(A)]} = A^2 \times e^{-[\psi(A\eta)]} = A^2 \times \frac{1}{(A\eta)^2} \times \frac{d((A\eta)^2 \times \frac{d\psi(A\eta)}{dA\eta})}{dA\eta}$

Alors :

$$e^{-\psi(A\eta) + 2\ln(A)} = A^2 e^{-\psi(A\eta)} = A^2 \times \frac{1}{(A\eta)^2} \times \frac{d((A\eta)^2 \times \frac{d(\psi(A\eta) - 2\ln(A))}{d\eta})}{d\eta} = \frac{1}{\beta^2} \times \frac{d(\beta^2 \times \frac{df}{d\beta})}{d\beta} = e^{-f(\beta)}$$

Ainsi, $\forall A \in \mathbb{R}$, $\psi(A\eta) - 2\ln(A)$ est bien solution de l'équation $\frac{1}{\eta^2} \times \frac{d(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta})}{d\eta} = e^{-\psi}$, signifiant que s'il existe une fonction solution ψ , alors la fonction $\psi_A(\eta) = \psi(A\eta) - 2\ln(A)$ prend en $\frac{\eta}{A}$ la valeur que ψ prend en η diminuée de $2\ln(A)$.

Pour une solution de forme ψ identifiée et qui vérifie les conditions aux limites $\psi(0) = 0$ et $\frac{d\psi}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = 0$, il y en a toute une famille de solutions construites à partir de ψ . Tout comme précédemment, pour progresser dans l'appréhension de l'équation, il faut diminuer le degré de l'équation. Afin, de trouver la distribution qui peut le mieux correspondre au cas critique précédent l'auto-inflammation, il est nécessaire de voir quelles sont les solutions possibles.

Kelvin [49] introduit la variable $z = \frac{1}{\eta} \in \left[\frac{1}{\sqrt{\delta e^{\theta_0}}}; +\infty \right]$. Donc $\psi(\eta) = \psi\left(\frac{1}{z}\right)$ et $\frac{d\psi(\eta)}{d\eta} = -z^2 \frac{d\psi}{dz}$. Ainsi :

$$\frac{1}{\eta^2} \times \frac{d\left(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta}\right)}{d\eta} = -z^2 \times \underbrace{\frac{d^2\psi}{dzd\eta}}_{-dz \frac{d\eta}{z^2}} = z^4 \times \frac{d^2\psi}{dz^2} = e^{-\psi}$$

Chandrasekhar [23] introduit une solution singulière, ψ_S telle que $\psi_S(z) = \ln\left(\frac{1}{2z^2}\right)$. Cette forme de ψ_S vérifie :

- $\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{2}{z^2}$
- $e^{-\psi} = e^{-\ln\left(\frac{1}{2z^2}\right)} = 2z^2$

Néanmoins, cette solution ne vérifie pas les conditions aux limites.

- $\psi\left(\frac{1}{\sqrt{\delta e^{\theta_0}}}\right) = \theta_0$
- $\lim_{z \rightarrow +\infty} \psi(z) = 0$

Par conséquent, Emden [50] introduit une fonction $g(z)$ telle que, $\forall z \in \left[\frac{1}{\sqrt{\delta e^{\theta_0}}}; +\infty\right[$ (ce qui est la façon normale de résoudre une équation différentielle) :

$$-\psi = -\psi_S(z) + f(z) = 2 \ln(z) + g(z)$$

En réinjectant cette expression dans $z^4 \times \frac{d^2\psi}{dz^2} = e^{-\psi}$, $g(z)$ vérifie l'équation suivante :

$$z^2 \times \frac{d^2g}{dz^2} + e^{g(z)} - 2 = 0$$

L'enjeu ici est de s'affranchir de la non-linéarité en $z^2 \times \frac{d^2g}{dz^2}$. Pour cela Chandrasekhar [23] pose une variable $t \in \left[\ln\left(\frac{1}{\sqrt{\delta e^{\theta_0}}}\right); +\infty\right[$ telle que $\forall z$ et $\forall t$, $z = e^t$. Donc :

- $z^2 = e^{2t}$
- $\frac{dz}{dt} = e^t$ et $\frac{dt}{dz} = e^{-t} = \frac{1}{z}$
- $\frac{dg}{dz} = \frac{dg}{dt} \times \frac{dt}{dz} = e^{-t} \times \frac{dg}{dt}$
- $\frac{d^2g}{dz^2} = \frac{d^2g}{dtdz} \times \frac{dt}{dz} + \frac{dg}{dt} \times \frac{d^2t}{dz^2} = e^{-t} \times \frac{d^2g}{dt^2} \times \frac{dt}{dz} - \frac{dg}{dt} \times e^{-2t} = e^{-2t} \times \left(\frac{d^2g}{dt^2} - \frac{dg}{dt}\right)$

$$\bullet z^2 \times \frac{d^2 g}{dz^2} = \left(\frac{d^2 g}{dt^2} - \frac{dg}{dt} \right)$$

L'équation $z^2 \times \frac{d^2 g}{dz^2} + e^{g(z)} - 2 = 0$ devient :

$$\frac{d^2 g}{dt^2} - \frac{dg}{dt} + e^{g(t)} - 2 = 0$$

Chandrasekhar [23] introduit maintenant la variable f telle que $\forall t \in t \in \left[\ln \left(\frac{1}{\sqrt{\delta e^{\theta_0}}} \right); +\infty \right[:$

$$f(t) = \frac{dg}{dt} \Rightarrow \frac{d^2 g}{dt^2} = \frac{df}{dt} = \frac{df}{dg} \times \frac{dg}{dt} = g \times \frac{df}{dg}$$

$\frac{d^2 g}{dt^2} - \frac{dg}{dt} + e^{g(t)} - 2 = 0$ devient :

$$g \times \frac{df}{dg} - f + e^g - 2 = 0$$

Ayant défini $g(z)$ comme la fonction telle que $g(z) = -\psi(z) - 2\ln(z)$, $\forall z \in \left[\frac{1}{\sqrt{\delta e^{\theta_0}}}; +\infty \right[$ et sachant que $z = \frac{1}{\eta}$, $\forall \eta \in [0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$, alors :

$$\boxed{g(\eta) = g \circ \psi(\eta) = -\psi(\eta) + 2\ln(\eta)}$$

De même, sachant que $f(t) = \frac{dg}{dt} = -\frac{dg}{d\ln(\eta)} = -\eta \frac{dg}{d\eta}$, $\forall \eta \in [0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$:

$$\boxed{f(\eta) = f \circ \psi(\eta) = \eta \frac{d\psi}{d\eta} + 2}$$

Et donc g et f vérifient l'équation différentielle suivante :

$$\begin{cases} g \times \frac{df}{dg} - f + e^g - 2 = 0 \\ g(0) = 0 \\ f(0) = 0 \end{cases}$$

Tout comme précédemment, la résolution de cette équation en obtenant une fonction $f: g \rightarrow f(g)$ permet le tracé d'une courbe $(g, f(g))$ dans le plan (g, f) . Etant données les relations d'équivalence entre l'équation reliant f et g et l'équation reliant ψ et η , l'ensemble des points de la courbe $(\eta, \psi(\eta))$ peuvent être déduits de la courbe $(g, f(g))$.

De plus, ces deux fonctions sont invariantes par homologie. En effet, $\forall A \in \mathbb{R}, \forall \eta \in [0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}]$:

- $g(\eta) = -\psi(\eta) + 2 \ln(\eta) = -\left(\psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right) + 2 \ln(A)\right) + 2 \ln\left(\frac{\eta}{A}\right) + 2 \ln(A) = -\psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right) + 2 \ln\left(\frac{\eta}{A}\right)$. Donc, $g \circ \psi(\eta) = g \circ \psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right)$
- $f(\eta) = \eta \frac{d\psi}{d\eta} + 2 = A \times \frac{\eta}{A} \times \frac{d(\psi_A(\frac{\eta}{A}) + 2 \ln(A))}{d\eta} + 2 = A \times \frac{\eta}{A} \times \frac{d(\psi_A(\frac{\eta}{A}) + 2 \ln(A))}{A \times d(\frac{\eta}{A})} + 2 = \frac{\eta}{A} \times \frac{d(\psi_A(\frac{\eta}{A}))}{d(\frac{\eta}{A})} + 2$. Donc $f \circ \psi(\eta) = f \circ \psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right)$.

Les fonctions g et f étant invariantes par homologie, il y a correspondance un à un entre les valeurs que vont prendre g ou $f(g)$ « le long » d'une courbe $(\frac{\eta}{A}, \psi_A)$ et « le long » d'une courbe (η, ψ) . Cela signifie que toute courbe $(g, f(g))$ contient toutes les solutions possibles de l'équation de $\frac{1}{\eta^2} \times \frac{d(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta})}{d\eta} = e^{-\psi}$. Il est possible de démontrer que la courbe $(g, f(g))$ qui passe par le point $(0,0)$ est la seule courbe $(g, f(g))$ qui vérifie que $\psi(0) = 0, \frac{d\psi}{d\eta}\bigg|_{\eta=0} = 0$. Connaissant tous les points de cette courbe $(g, f(g))$, les relations qui unissent $g, f(g)$ η et $\psi(\eta)$, et imposant η (puisque l'on choisit où l'on veut mesurer la température), il est possible de tracer des tables reliant toutes ces grandeurs entre elles.

Or, il est possible de déterminer autant de fonctions invariantes par homologie que souhaité. Ainsi Chandrasekhar [23] en introduit deux nouvelles :

$$\bullet u = \frac{\eta e^{-\psi(\eta)}}{\frac{d\psi}{d\eta}} = u \circ \psi(\eta) \quad \text{avec} \quad \forall A \in \mathbb{R}, \quad \forall \eta \in [0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}] \quad u \circ \psi(\eta) = \frac{\frac{\eta}{A} \times e^{-(\psi_A(\frac{\eta}{A}) + 2 \ln(A))}}{\frac{1}{A} \times \frac{d\psi_A}{d\frac{\eta}{A}}} =$$

$$\frac{\frac{\eta}{A} \times e^{-\psi_A(\frac{\eta}{A})}}{\frac{d\psi_A}{d\frac{\eta}{A}}} = u \circ \psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right)$$

$$\bullet v = \eta \times \frac{d\psi}{d\eta} = v \circ \psi(\eta) \quad \text{avec} \quad \forall A \in \mathbb{R}, \forall \eta \in [0; \sqrt{\delta e^{\theta_0}}], \quad v \circ \psi(\eta) = A \times \frac{\eta}{A} \times \frac{1}{A} \times$$

$$\frac{d(\psi_A(\frac{\eta}{A}) + 2 \ln(A))}{d\frac{\eta}{A}} = \frac{\eta}{A} \times \frac{d(\psi_A(\frac{\eta}{A}))}{d\frac{\eta}{A}} = v \circ \psi_A\left(\frac{\eta}{A}\right)$$

En outre Chandrasekhar [23] indique que :

$$\frac{1}{u} \times \frac{du}{d\eta} = \frac{\left(e^{-\psi(\eta)} - \eta \times \frac{d\psi}{d\eta} \times e^{-\psi(\eta)}\right) \times \frac{d\psi}{d\eta} - \frac{d^2\psi}{d\eta^2} \times \eta e^{-\psi(\eta)}}{\eta e^{-\psi(\eta)} \times \frac{d\psi}{d\eta}} = \frac{1}{\eta} - \frac{d\psi}{d\eta} - \frac{\frac{d^2\psi}{d\eta^2}}{\frac{d\psi}{d\eta}}$$

Et :

$$\frac{1}{\eta^2} \times \frac{d\left(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta}\right)}{d\eta} = \frac{2}{\eta} \times \frac{d\psi}{d\eta} + \frac{d^2\psi}{d\eta^2} = e^{-\psi} \Leftrightarrow \frac{\frac{d^2\psi}{d\eta^2}}{\frac{d\psi}{d\eta}} = \frac{e^{-\psi}}{\frac{d\psi}{d\eta}} - \frac{2}{\eta}$$

Donc :

$$\frac{1}{u} \times \frac{du}{d\eta} = \frac{3}{\eta} - \frac{d\psi}{d\eta} - \frac{e^{-\psi}}{\frac{d\psi}{d\eta}} = \frac{1}{\eta} \times \left(3 - \eta \frac{d\psi}{d\eta} - \eta \frac{e^{-\psi}}{\frac{d\psi}{d\eta}}\right) = \frac{1}{\eta} \times (3 - v - u)$$

De même :

$$\frac{1}{v} \times \frac{dv}{d\eta} = \frac{\frac{d\psi}{d\eta} + \eta \times \frac{d^2\psi}{d\eta^2}}{\eta \times \frac{d\psi}{d\eta}} = \frac{1}{\eta} + \frac{e^{-\psi}}{\frac{d\psi}{d\eta}} - \frac{2}{\eta} = \frac{1}{\eta} \times (1 + u - 2) = \frac{1}{\eta} \times (u - 1)$$

Ainsi, l'équation $\frac{1}{\eta^2} \times \frac{d(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta})}{d\eta} = e^{-\psi}$ devient équivalente à:

$$\begin{cases} \frac{u}{v} \times \frac{dv}{du} = \frac{u-1}{3-v-u} \\ u(0) = 0 \\ v(0) = 0 \end{cases}$$

Résoudre le système d'équation $\begin{cases} \frac{1}{\eta^2} \times \frac{d(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta})}{d\eta} = e^{-\psi} \\ \psi(0) = 0 \\ \frac{d\psi}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = 0 \\ \psi(\sqrt{\delta e^{\theta_0}}) = \theta_0 \end{cases}$ revient à trouver l'ensemble des

points de la courbe $(v, u(v))$ dans le plan (u, v) qui vérifie que $\frac{u}{v} \times \frac{dv}{du} = \frac{u-1}{3-v-u}$ et qui passe par l'origine. Ainsi, s'il est impossible de résoudre analytiquement l'équation $\frac{1}{\eta^2} \times \frac{d(\eta^2 \times \frac{d\psi}{d\eta})}{d\eta} = e^{-\psi}$, il est possible de résoudre cette équation reliant $u = \frac{\eta e^{-\psi(\eta)}}{\frac{d\psi}{d\eta}}$ et $v = \eta \times \frac{d\psi}{d\eta}$ et de tracer (et pour nous se référer) à des tables reliant η (que nous imposons), u , v et $\psi(\eta)$. Chandrasekhar et Wares [48] l'ont publiée le 14 Mars 1949 ; elle est actuellement rendue disponible par NASA Astrophysics Data System est visible sur le site de l'American Astronomical History.

Annexe n°3: Porte-échantillon en aluminium

Les essais en cône ouvert comme les essais initiaux en cône fermé, ont été réalisés dans un premier temps avec le porte-échantillon standard défini par la norme ISO 5660. Celui-ci est parallélépipédique à base carrée, en acier de dimensions : $10 \times 10 \times 6 \text{ cm}^3$. Ses parois font 0.5 cm d'épaisseur (il est entièrement creux). Au fond de ce porte-échantillon est disposée une couche d'isolant à base de laine de roche de 5 cm d'épaisseur au-dessus de laquelle est placé et plaqué l'échantillon par un couvercle qui laisse 88.4 cm^2 de surface de l'échantillon exposé au flux incident.

Ce porte échantillon présente deux inconvénients majeurs :

- Il n'est pas étanche. Ainsi, lors de l'étude de combustibles se décomposant en passant par une phase liquide, ce qui est le cas pour le PEHD, une partie de la phase condensée liquide s'écoule par le fond du porte échantillon, générant des dérives de la mesure de perte de masse.
- L'utilisation d'isolants sous l'échantillon est faite de sorte à minimiser les pertes thermiques en face arrière et ainsi pouvoir considérer la décomposition comme semi-infinie. Cela est vrai si l'isolation est parfaite et la conduction dans l'isolant nulle, ce qui ne peut être dans la réalité le cas. Des pertes thermiques existent ainsi en face arrière mais sont négligées. En outre, les résultats montrent que lorsque l'échantillon est suffisamment dégradé et fin, la vitesse de perte de masse augmente fortement. Cela est associé au phénomène de retour thermique généré par l'isolant en face arrière. Ainsi, cette augmentation de la MLR est un artéfact thermique associé au dispositif expérimental.

Afin de palier à cette situation il a été choisi de développer et d'utiliser un nouveau porte-échantillon, usiné dans un bloc d'aluminium, tel que défini dans les travaux de Steinhaus [35]. L'enjeu des paragraphes suivant est alors de présenter le dimensionnement de ce nouveau porte-échantillon. Cette conception a été effectuée au début de ce travail de doctorat. Certaines hypothèses simplificatrices ont été prises.

Le choix d'un porte-échantillon en aluminium permet de garantir :

- L'étanchéité par l'utilisation d'un bloc et du fait que les bords du porte-échantillon sont surélevés de 0,5 cm par rapport à l'échantillon testé.

- Une perte thermique maximale en face arrière afin d'obtenir une décomposition thermique monodimensionnelle et d'éliminer les phénomènes de retour thermique. Les bords sont définis avec une faible épaisseur, de 0,5 cm de sorte que ceux-ci soient très vite à la température de l'échantillon. En effet, l'aluminium a une conductivité thermique très élevée. Ainsi tout le porte-échantillon sera à la température de l'échantillon testé.

Au cours de sa thèse, Steinhaus [35] a retenu une épaisseur d'aluminium de 3,7 cm en face arrière. Il convient toutefois de vérifier ce dimensionnement. C'est l'enjeu de cette partie : un calcul thermique a été réalisé (en prenant des approximations fortes mais non pénalisantes)

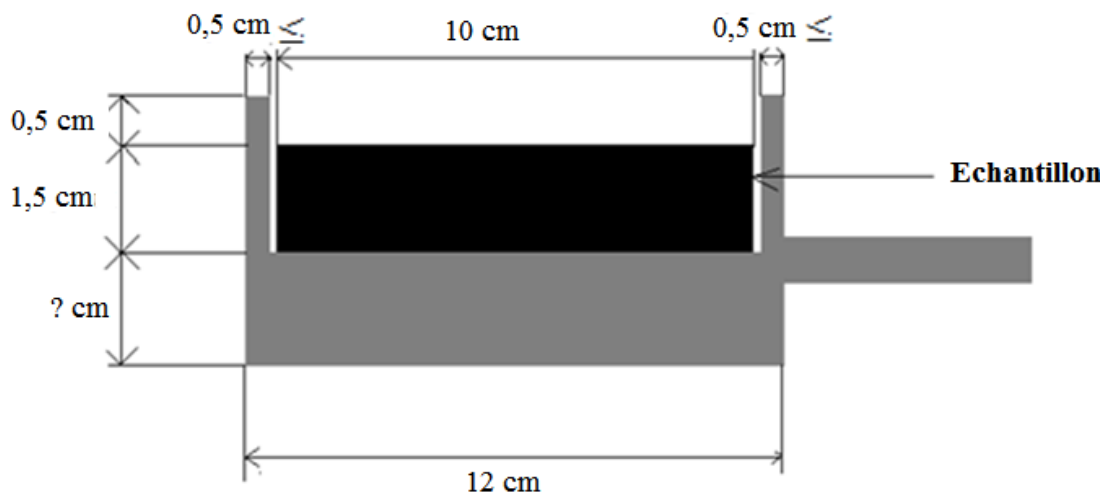


Figure 84: Schéma présentant la disposition de l'échantillon dans le porte-échantillon

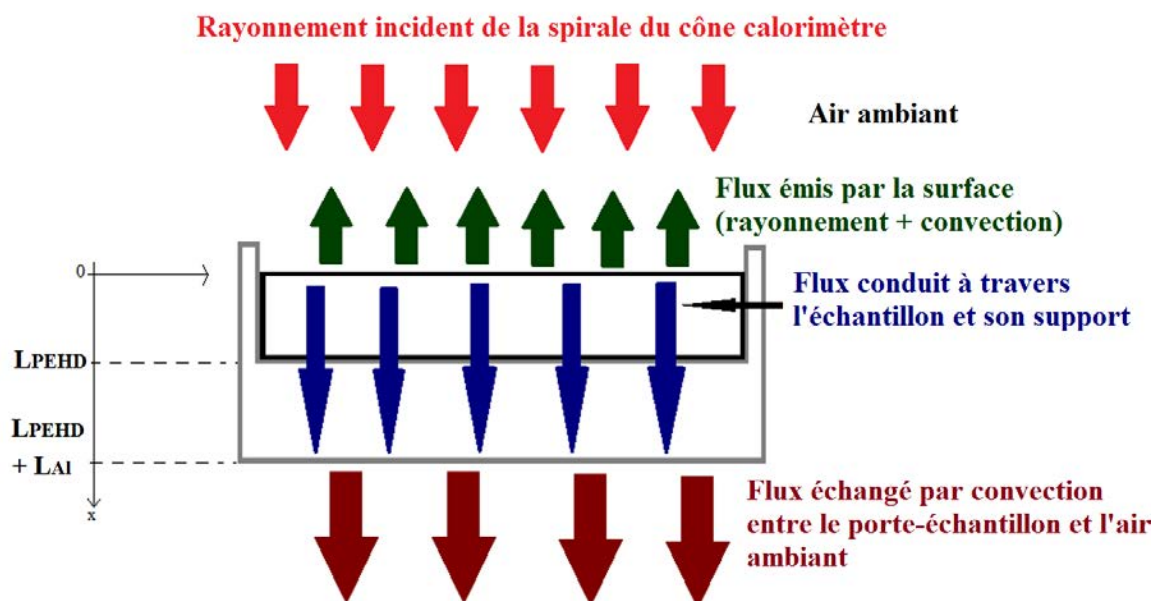


Figure 85: Représentation des transferts thermiques au sein de l'ensemble « échantillon + bloc support d'échantillon »

Pour décrire l'évolution de la température $T(x, t)$ (T désigne la température du système « échantillon de PEHD + porte-échantillon d'aluminium) en fonction de la profondeur « x » et du temps « t », les grandeurs suivantes sont introduites :

- $\ddot{q}_i(t)$: la densité surfacique de flux incident (en W.m^{-2}). Les flux de 2.10^4 W.m^{-2} et 5.10^4 W.m^{-2} ont été étudiés.
- h_{ig} : le coefficient caractérisant les échanges par convection et rayonnement de la surface du matériau avec l'air extérieur. Sa détermination est effectuée ci-dessous.
- λ_{PEHD} : la conductivité thermique du PEHD, comprise entre 0.46 et $0.51 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et arrondie à $0.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- λ_{Al} : la conductivité thermique de l'aluminium et qui dépend ainsi de la température : $\lambda_{\text{Al}} = 135.2 + 0.145 \times T(x, t)$. L'hypothèse $T(x, t) = 293\text{K}$ étant prise, alors $\lambda_{\text{Al}} = 177,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette hypothèse permet de prendre la conduction la plus basse possible afin de se situer dans le scénario le plus pénalisant.
- T_{Air} : la température de l'air environnant. Sous 20 kW.m^{-2} , la température de l'air dans le caisson est 328 K et sous 50 kW.m^{-2} , cette température vaut 353 K .
- T_{PE} : la température de la surface du PEHD.
- L_{PEHD} et L_{Al} les épaisseurs respectives du PEHD et de l'aluminium, i.e. 15 mm pour le PEHD et 37 mm pour l'Al.
- h_{Al} : le coefficient caractérisant les échanges par rayonnement et convection entre l'aluminium et l'air extérieur.

En effectuant un bilan des transferts thermiques au sein de l'échantillon, l'évolution de la température $T(x, t)$ en fonction de la profondeur x et du temps t est donnée par le système suivant:

$$\left\{ \begin{array}{l} x = 0, \ddot{q}_i(t) \times S_{\text{exposée}} = h_{ig} \times (T(0, t) - T_{\text{Air}}) + \frac{\partial \left[\lambda_{\text{PEHD}} \times \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right]}{\partial x} \right)_{x=0} \\ x \in]0; L_{\text{PEHD}}[, \rho_{\text{PEHD}} C_{\text{PEHD}} \times \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \lambda_{\text{PE}} \times \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} \\ x = L_{\text{PE}}, T(L_{\text{PEHD}}^+, t) = T(L_{\text{PEHD}}^-, t) \\ x \in]L_{\text{PEHD}}; L_{\text{PEHD}} + L_{\text{Al}}[, \rho_{\text{Al}} C_{\text{Al}} \times \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \lambda_{\text{Al}} \times \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} \\ x = L_{\text{PEHD}} + L_{\text{Al}}, 0 = h_{\text{Al}} \times (T(L_{\text{PEHD}} + L_{\text{Al}}, t) - T_{\text{Air}}) + \frac{\partial \left[\lambda_{\text{Al}} \times \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right]}{\partial x} \right)_{x=L_{\text{PE}} + L_{\text{Al}}} \end{array} \right.$$

Pour simplifier le calcul, l'hypothèse de flamme transparente (le rayonnement de la flamme incident à la surface de l'échantillon négligeable devant celui de la spirale du cône) a été réalisée. Le régime devient donc permanent, puisque le seul paramètre entraînant une dépendance au temps est $\ddot{q}_i(t)$, i.e. le flux incident à la surface.

Par conséquent, l'évolution de la température de l'échantillon de PE est alors donnée par la formule suivante :

$$T(x) = \frac{\ddot{q}_i \times S_{\text{Exposée}}}{h_{ig}} + \frac{T_{\text{Air}} - \frac{\ddot{q}_i \times S_{\text{Exposée}}}{h_{ig}}}{L_{\text{PEHD}} + \frac{\lambda_{\text{PEHD}}}{\lambda_{\text{Al}}} \times L_{\text{Al}}} \times x$$

Dans l'aluminium, la température est donnée par la relation suivante :

$$T(x) = T_{\text{Air}} + \frac{\frac{\ddot{q}_i \times S_{\text{exposée}}}{h_{ig}}}{\frac{\lambda_{\text{Al}}}{\lambda_{\text{PEHD}}} \times L_{\text{PEHD}} + L_{\text{Al}}} \times (L_{\text{PEHD}} + L_{\text{Al}}) - \frac{\frac{\ddot{q}_i \times S_{\text{exposée}}}{h_{ig}}}{\frac{\lambda_{\text{Al}}}{\lambda_{\text{PEHD}}} \times L_{\text{PEHD}} + L_{\text{Al}}} \times x$$

h_{ig} désigne le coefficient d'échange par « convection forcée entre l'air et l'échantillon + rayonnement de la spirale du cône calorimètre ». Donc $h_{ig} = h_{\text{Conv}} + h_{\text{Ray}}$. Dans sa thèse, Damien Marquis [12] a indiqué que le coefficient d'échanges par convection h_{Conv} pouvait être calculé de la façon suivante :

- $h_{\text{Conv}} = 11,98 + 3,74 \cdot 10^{-1} \times \ddot{q}_i$ si $\ddot{q}_i < 50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$

- $h_{\text{Conv}} = 25,55 + 6,5 \cdot 10^{-2} \times \dot{q}_i$ si $\dot{q}_i \geq 50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$

Par ailleurs pour déterminer h_{Ray} qui caractérise les échanges par rayonnement, la densité surfacique $\dot{q}_i''$ de flux d'énergie reçue par rayonnement par l'échantillon s'écrit :

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \varepsilon_{\text{PEHD}} \times \varepsilon_{\text{Cône}} \times \sigma \times F_{\text{PE/Cône}} \times (T_{\text{Cône}}^4 - T_S^4) \\ \Rightarrow \dot{q}_i &= \underbrace{\varepsilon_{\text{PEHD}} \times \varepsilon_{\text{Cône}} \times \sigma \times F_{\text{PE/Cône}} \times (T_{\text{Cône}}^2 + T_S^2)}_{h_{\text{Ray}}} \times (T_{\text{Cône}} + T_S) \times (T_{\text{Cône}} - T_S) \\ &\Leftrightarrow \boxed{h_{\text{Ray}} = \frac{\dot{q}_i}{(T_{\text{Cône}} - T_S)}} \end{aligned}$$

$\varepsilon_{\text{PEHD}}$: Emissivité du PEHD

$\varepsilon_{\text{Cône}}$: Emissivité de la spirale du cône calorimètre

σ : Constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$)

$T_{\text{Cône}}$: Température de la spirale du cône calorimètre

T_S : Température de la surface du solide lorsqu'il est exposé.

Toutefois, la température de la surface du solide n'est pas connue. Deux hypothèses ont été prises au moment de la conception:

- Le solide vient juste d'être exposé au cône et donc la température de sa surface T_S est celle de l'air ambiant soit 20°C (ou 293 K)
- Le solide a commencé à se dégrader et sa température est donc égale à celle de pyrolyse, soit de 150°C (soit 423 K).

De ces données et hypothèses, $h_{\text{ig}} = h_{\text{Ray}} + h_{\text{Conv}}$ peut être calculé. Les résultats sont dans le tableau ci-après.

		20 kW.m ⁻²	50 kW.m ⁻²
T _{Cône} (K)		801	1023
h _{Ray} (W.m ⁻² .K ⁻¹)	T _S = 293 K	39,37	68,49
	T _S = 423 K	52,91	83,33
h _{Conv.} (W.m ⁻² .K ⁻¹)	T _S = 293 K	19,46	28,75
	T _S = 423 K		
h _{ig} = h _{Conv.} + h _{Ray} (W.m ⁻² .K ⁻¹)	T _S = 293 K	58,83	97,24
	T _S = 423 K	72,37	112,1

Tableau 60: h_{Ray} , h_{Conv} et h_{ig} , en fonction de la densité surfacique de flux incident.

L'application numérique pour le calcul de la température dans le PEHD puis l'aluminium, donne, en appliquant les mesures de Steinhaus [35] que :

- Pour une densité surfacique de flux de 20 kW.m⁻²,

Dans le PE : $T(x) = 331 - 199 \times x$ Dans l'aluminium : $T(x) = 352 - 0,56 \times x$
--

- Pour une densité surfacique de flux de 50 kW.m⁻²,

Dans le PE : $T(x) = 333 - 300 \times x$ Dans l'aluminium : $T(x) = 354 - 0,85 \times x$
--

Les coefficients directeurs montrent que dans l'aluminium ou dans le PEHD la température diminue avec l'augmentation de la profondeur. Néanmoins, le coefficient directeur calculé « dans l'aluminium » est mille fois plus faible (en valeur absolue) que dans le PEHD. Donc la température dans l'aluminium diminue bien plus lentement que dans le PEHD. La température du porte-échantillon est identique (très légèrement inférieure) à celle de la face arrière de l'échantillon testé. Un porte-échantillon d'une profondeur de 3,7 cm, tel qu'utilisé par Steinhaus [35] est donc adapté. Cependant, la masse de l'ensemble « porte-échantillon + échantillon » ainsi dimensionné est de 1,85 kg tandis que la balance a une capacité maximale

de 2kg. L'épaisseur du porte-échantillon doit être diminuée. En considérant maintenant une épaisseur de 2 cm du fond du porte-échantillon, l'évolution de la température est la suivante :

- Pour une densité surfacique de flux de 20 kW.m^{-2} ,

Dans le PE : $T(x) = 331 - 200 \times x$

Dans l'aluminium : $T(x) = 353 - 0,55 \times x$

- Pour une densité surfacique de flux de 50 kW.m^{-2} ,

Dans le PE : $T(x) = 333 - 301 \times x$

Dans l'aluminium : $T(x) = 353 - 0,84 \times x$

Une épaisseur de 2 cm est donc parfaitement adaptée aux essais en CCAC sur la dégradation du PEHD, puisqu'ils permettent une réduction significative de la masse du porte échantillon à environ 900g et garantissent une conduction encore optimale en face arrière. Un porte-échantillon en aluminium légèrement plus large et plus profond que l'échantillon testé (ce léger surdimensionnement nous permet d'éviter que lorsque l'échantillon fond il coule hors du porte-échantillon) a ainsi été adopté. La forte conductivité de l'aluminium permettra d'avoir une face arrière de l'échantillon à une température toujours supérieure à celle de la surface du porte-échantillon à l'interface.

Annexe n°4: Calcul du rayon critique d'auto-inflammation

Les LII et LSI de chaque hydrocarbure C_nH_m en fonction de la température ont été calculées à partir des valeurs référencées par Drysdale [39] et des corrélations reliant ces grandeurs et la température (Zabetakis [42], Burgess et al. [43]). Les valeurs considérées ici sont obtenues dans le cadre d'un mélange « Air / C_nH_m ». Ce sont ces valeurs qui ont été adaptées pour déterminer, à chaque température étudiée et pour chaque mélange « mél. » considéré, les domaines d'inflammabilité de chacun des hydrocarbures C_nH_m dans le mélange « Air/mél » (en considérant que ceux-ci représentent une fraction volumique $\alpha_{C_nH_m}$ de « mél. »).

 Limite inférieure d'inflammabilité

Température	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
298 K	5,0 %	2,5 %	2,7 %	3,0 %	2,4 %	2,1 %
400 K	4,6 %	2,3 %	2,5 %	2,8 %	2,2 %	1,9 %
500 K	4,2 %	2,1 %	2,3 %	2,5 %	2,0 %	1,8 %
600 K	3,8 %	1,9 %	2,1 %	2,3 %	1,8 %	1,6 %
700 K	3,4 %	1,7 %	1,9 %	2,1 %	1,6 %	1,4 %
800 K	3,0 %	1,5 %	1,6 %	1,8 %	1,5 %	1,3 %
900 K	2,7 %	1,3 %	1,4 %	1,6 %	1,3 %	1,1 %
1000 K	2,3 %	1,1 %	1,2 %	1,4 %	1,1 %	1,0 %

Tableau 61: Limites inférieures d'inflammabilité, LII, (en % volumique) de chaque gaz produit lors des essais en CCAC

✚ Limite supérieure d'inflammabilité

Température	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
298 K	15,0 %	100 %	36,0 %	12,4 %	11,0 %	9,5 %
400 K	16,1 %	100 %	38,6 %	13,3 %	11,8 %	10,2 %
500 K	17,2 %	100 %	41,2 %	14,2 %	12,6 %	10,9 %
600 K	18,3 %	100 %	43,8 %	15,1 %	13,4 %	11,6 %
700 K	19,3 %	100 %	46,4 %	16,0 %	14,2 %	12,3 %
800 K	20,4 %	100 %	49,0 %	16,9 %	15,0 %	12,9 %
900 K	21,5 %	100 %	51,6 %	17,8 %	15,8 %	13,6 %
1000 K	22,6 %	100 %	54,2 %	18,7 %	16,6 %	14,3 %

Tableau 62: Limites supérieures d'inflammabilité, LSI, (en % volumique) des gaz produits lors des essais en CCAC

Les tableaux 5 et 6, quant à eux, correspondent aux domaines d'inflammabilité et rayons critiques d'auto-inflammation des mélanges « Air/mél. » où « mél. » correspond aux mélanges « CO₂/CO/Hydrocarbures » produits sous 0% d'O₂ et 30 kW.m⁻² et 10% d'O₂ et 30 kW.m⁻².

Température	$n_{\text{mél}}/n_{\text{Air}}$	$\Phi_{\text{mél}}$	R_0 (cm)	Gaz
400 K	[0,20; 0,58]	[17%; 37%]	[151; 433]	C ₂ H ₄
	[0,58; 1,9]	[37%; 66%]	[433; 1730]	C ₂ H ₆
	[1,9; 2,2]	[66%; 69%]	[1730; 2000]	C ₂ H ₄
Bilan sous 400K	[0,20; 2,2]	[17%; 69%]	[151; 2000]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
500 K	[0,18; 0,58]	[15%; 38%]	[6,1; 17,8]	C ₂ H ₄
	[0,58; 1,9]	[38%; 66%]	[17,8; 72,5]	C ₂ H ₆
	[1,9; 2,4]	[66%; 71%]	[72,5; 92,0]	C ₂ H ₄
Bilan sous 500K	[0,18; 2,4]	[15%; 71%]	[6,1; 92,0]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
600 K	[0,16; 0,58]	[14%; 38%]	[0,76; 2,3]	C ₂ H ₄
	[0,58; 1,9]	[38%; 66%]	[2,3; 9,50]	C ₂ H ₆
	[1,9; 2,6]	[66%; 72%]	[9,5; 13,5]	C ₂ H ₄
Bilan sous 600K	[0,16; 2,2]	[14%; 72%]	[0,76; 13,5]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
700 K	[0,15; 0,78]	[13%; 43%]	[0,18; 0,84]	C ₂ H ₄
	[0,78; 1,9]	[43%; 66%]	[0,84; 2,4]	C ₂ H ₆
	[1,9; 2,8]	[66%; 74%]	[2,4; 3,5]	C ₂ H ₄
Bilan sous 700K	[0,15; 2,8]	[13%; 74%]	[0,18; 3,5]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
800 K	[0,13; 0,78]	[12%; 43%]	[0,065; 0,30]	C ₂ H ₄
	[0,78; 1,9]	[43%; 66%]	[0,30; 0,86]	C ₂ H ₆
	[1,9; 3,0]	[66%; 75%]	[0,86; 1,4]	C ₂ H ₄
Bilan sous 800K	[0,13; 3,0]	[12%; 75%]	[0,065; 1,4]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
900 K	[0,11; 0,78]	[10%; 43%]	[0,030; 0,14]	C ₂ H ₄
	[0,78; 1,9]	[43%; 66%]	[0,14; 0,41]	C ₂ H ₆
	[1,9; 3,2]	[66%; 76%]	[0,41; 0,70]	C ₂ H ₄
Bilan sous 900K	[0,11; 3,2]	[10%; 76%]	[0,030; 0,70]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
1000 K	[0,097; 0,78]	[8,9%; 43%]	[0,016; 0,080]	C ₂ H ₄
	[0,78; 1,9]	[43%; 66%]	[0,080; 0,23]	C ₂ H ₆
	[1,9; 3,4]	[66%; 77%]	[0,23; 0,42]	C ₂ H ₄
Bilan sous 1000K	[0,097; 3,4]	[8,9%; 77%]	[0,016; 0,42]	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆

Tableau 63: Entre 400 et 1000 K, domaine d'inflammabilité et bornes du rayon critique d'auto-inflammation du mélange produit dans 0% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻²

Température	$n_{\text{mél}}/n_{\text{Air}}$	$\Phi_{\text{mél}}$	R_0 (cm)	Gaz
400 K	[0,45; 0,63]	[31%; 39%]	[150; 524]	C ₂ H ₄
	[0,63; 2,64]	[39%; 73%]	[524; 1500]	C ₃ H ₈
	[2,64; 4,85]	[73%; 83%]	[357; 371]	C ₂ H ₆
Bilan sous 400 K	[0,45; 4,85]	[31%; 83%]	[150; 1500]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆
500 K	[0,41; 0,58]	[29%; 37%]	[6,02; 22,0]	C ₂ H ₄
	[0,58; 2,41]	[37%; 71%]	[22,0; 59,8]	C ₃ H ₈
	[2,41; 5,41]	[71%; 84%]	[14,7; 15,3]	C ₂ H ₆
Bilan sous 500 K	[0,41; 5,41]	[29%; 84%]	[6,0; 59,8]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆
600 K	[0,37; 0,52]	[27%; 34%]	[0,54; 2,8]	C ₂ H ₄
	[0,52; 2,18]	[34%; 69%]	[2,8; 6,0]	C ₃ H ₈
	[2,18; 6,02]	[69%; 86%]	[1,9; 2,0]	C ₂ H ₆
Bilan sous 600 K	[0,37; 6,02]	[27%; 86%]	[0,54; 6,00]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆
700 K	[0,34; 0,69]	[25%; 41%]	[0,25; 0,73]	C ₂ H ₄
	[0,69; 1,95]	[41%; 66%]	[0,73; 1,4]	C ₃ H ₈
	[1,95; 6,70]	[66%; 87%]	[1,4; 3,6]	C ₂ H ₆
Bilan sous 700 K	[0,34; 6,70]	[25%; 87%]	[0,18; 3,6]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆
800 K	[0,29; 0,69]	[22%; 41%]	[0,070; 0,27]	C ₂ H ₄
	[0,69; 1,95]	[41%; 66%]	[0,27; 0,73]	C ₃ H ₈
	[1,95; 7,41]	[66%; 88%]	[0,73; 1,5]	C ₂ H ₆
Bilan sous 800 K	[0,29; 7,41]	[22%; 88%]	[0,070; 1,5]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆
900 K	[0,26; 0,69]	[21%; 41%]	[0,030; 0,13]	C ₂ H ₄
	[0,69; 1,95]	[41%; 66%]	[0,13; 0,23]	C ₃ H ₈
	[1,95; 8,24]	[66%; 89%]	[0,23; 0,81]	C ₂ H ₆
Bilan sous 900 K	[0,26; 8,24]	[21%; 89%]	[0,030; 0,81]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆
1000 K	[0,22; 0,69]	[18%; 41%]	[0,019; 0,073]	C ₂ H ₄
	[0,69; 1,95]	[41%; 66%]	[0,073; 0,20]	C ₃ H ₈
	[1,95; 9,13]	[66%; 91%]	[0,20; 0,55]	C ₂ H ₆
Bilan sous 1000 K	[0,22; 9,13]	[18%; 91%]	[0,019; 0,55]	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆

Tableau 64: Entre 400 et 1000 K, domaine d'inflammabilité et bornes du rayon critique d'auto-inflammation du mélange produit dans 10% d'O₂ et sous 30 kW.m⁻²

Bibliographie

- [1] LASSUS J., « Risque d'inflammation de gaz imbrûlés au cours d'un incendie en milieu confiné-ventilé », Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, France, 2009.
- [2] LUCQUIN M. « Comportement physico-chimique des réactions d'oxydation et de combustion des composés hydrocarbonés en phase gazeuse », pp. 88-190, Génie Chimique, 1962.
- [3] FLEISCHMANN C., MC GRATTAN K.B., « Numerical and experimental gravity currents related to backdrafts », Fire Safety Journal, Volume 33 (1), pp.21-34, 1999.
- [4] FLEISHMANN C., CHEN Z., « Defining the difference between backdraft and smoke explosion », The 9th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology, Procedia Engineering Volume 62, pp. 324 – 330, 2013.
- [5] CHEN A., ZHOU L., LIU B., CHEN W., « Theoretical analysis and experimental study on critical conditions of backdraft » Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Volume 24, pp. 632-637, 2011.
- [6] SEMENOV N.N., « Some problems of chemical kinetics and chain reactions », Oxford University Press, Londres, 1935.
- [7] SEMENOV N.N., « Some problems of chemical kinetics and reactivity, Volume 2 », Pergamon Press, Londres, 1959.
- [8] FRANK-KAMENETSKII D.A., « Diffusion and heat transfer in chemical kinetics », Second edition, Plenum Press, New York, 1969.
- [9] BABRAUSKAS V., « Ignition Handbook: Principles and Applications to Fire Safety Engineering, Fire Investigation, Risk Management and Forensic Science », chapter 4, pp. 41-140, Fire Science Publishers/Society of Fire Protection Engineers, Issaquah WA, 2003.
- [10] MURTY KANURY A. « Introduction to combustion phenomena », CRC Press, p.100, 1975.
- [11] WESTBROOK CK, DRYER F.L., « Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon in fuels » Combustion Science and Technology, Volume 27, pp. 31-43, 1981.

- [12] GRIFFITHS J.F, SCOTT S.K., « Thermokinetic interactions: fundamentals of sponatneous ignitions and cool flames », Progress in Energy and Combustion Science, Volume 13, pp.161-197, 1987.
- [13] DEMIDOV P.G., « Combustion and properties of combustible substance », NTIS No. AD 621 738, Springfield, VA, 1965.
- [14] KUCHTA J.M., « Investigation of fire and explosion accidents in the chemical, mining and fuel-related industries – A manual (Bulletin 680) », Bureau of Mines, Pittsburgh, 1985.
- [15] KUCHTA J.M., CLODFELTER R.G., « Aircraft mishap fire pattern investigations », Aero Propulsion Laboratory, Air Force Systems Command, Wright-Patterson AFB, Ohio, 1985
- [16] FÜRNO A.L., IMHOF A.C., KUCHTA J.M. « Effect of pressure and oxidant concentration on autoignition temperatures of selected combustibles in various oxygen and nitrogen tetroxide atmospheres », Journal of Chemical and Engineering Data, Volume 13, pp. 243-249, 1968.
- [17] GÖDDE M., BRANDES E., MÖLLER W.O., CAMMENGA H.K., « Zündtempratur bei erhöhtem Ausgangsdruck », Tagungsbericht zum Achten Seminar zu Fragen der chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik: Recht und Technik zum Schutz von Mesnh und Umwelt, BAM und PTB, Berlin, 1999.
- [18] GRAY P., LEE P.R., « Studies on criticability : temperature profiles in explosive systems ad criteria for criticability in thermal explosions », 11th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Issue 1, pp. 1123-1131, 1967.
- [19] FINE D.H., GRAY P., MACKINVEN R., « Experimental measurements of self-heating in the explosive decomposition of diethyl peroxide », 12th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Issue 1, pp. 545-555, 1969.
- [20] ASHMORE P.G., TYLER B.J., WESLEY T.A.B., « Experimental investigations of conductive and convective heat transfer in relation to thermal ignition », 11th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Issue 1, Pages 1133-1140, 1967.
- [21] GRAY B.F., WAKE G.C., « Criticality in the infinite slab and cylinder with surface heat sources », Combustion and Flame, Volume 55, pp.23-30.

- [22] CHAMBRE P.L., « On the solution of the Poisson-Boltzmann equation with application to the theory of thermal explosions », *The Journal of Chemical Physics*, Volume 20, Issue 11, 1952.
- [23] CHANDRASEKHAR S., « An introduction to the study of stellar structure », Dover Publications, New York, pp.84-183, 1939.
- [24] WAKE G.C., « An improved bound for the critical explosion condition for an exothermic reaction in an arbitrary shape », *Combustion and Flame*, Volume 17, Issue 2, pp. 171–174, 1971.
- [25] BODDINGTON T., GRAY P., HARVEY D.I., « Thermal explosions and critical size : bounds on criteria of criticality » *Combustion and Flame*, Volume 17, Issue 2, pp. 263–265, 1971.
- [26] THOMAS P.H., « The effect of reactant consumption on the induction period and critical condition for a thermal explosion », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Science*, Volume 262, Issue 1309, pp. 192-206, 1961.
- [27] BODDINGTON T., GRAY P., WALKER I.K. « Runaway reactions and thermal explosion theory », *Institution of Chemical Engineers Symposium*, Series n°68, pp. C:1-C:19, 1971.
- [28] EGEIBAN O.M., GRIFFITHS J.F., MULLINS J.R., SCOTT S.K., « Explosion hazards in exothermic materials: critical conditions and scaling rules for masses of different geometry », *19th Symposium (International) of combustion*, The Combustion Institute, pp. 825-833, 1982.
- [29] SHAW D. H., PRITCHARD H.O., « Thermal decomposition of di-tert-butyl peroxide at high pressure », *Canadian Journal of Chemistry*, Volume 46, Number 16, pp. 2721-2724, 1968.
- [30] GRAY P., LEE P.R., « Thermal explosions and the effect of reactant consumption on critical conditions », *Combustion and Flame*, Volume 9, Issue 2, pp. 201-203, 1965.
- [31] GRAY P., HARPER M.J., « The thermal theory of induction periods and ignition delays », *7th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Issue 1, pp. 425-430, 1958.

- [32] LUCHE, T., ROGAUME, T., RICHARD, F., GUILLAUME, E., « Characterization of Thermal Properties and Analysis of combustion Behaviour of PMMA in a Cone Calorimeter » Fire Safety Journal, Volume 46, Issue 7, pp. 451–461, 2011.
- [33] MULHOLLAND, G., TWILLEY, W., BABRAUSKAS V., JANSSENS, M., YUSA, S., «The effect of oxygen concentration on CO and smoke produced by flames», Proceeding of the Third international symposium of Fire safety science, Edimburg UK, pp.585-594, 1991.
- [34] MARQUIS, D., GUILLAUME, E., « Accuracy (trueness and precision) of cone calorimeter tests with and without a vitiated air enclosure », The 9th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology, 2012.
- [35] STEINHAUS, T., « Determination of Intrinsic Material Flammability Properties from Material Tests assisted by Numerical Modelling », Doctor of Philosophy, the University of Edinburgh, 2009.
- [36] HERMOUET, F., « Développement d’une solution innovante de modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides en espaces confinés sous-ventilés. Application aux incendies en tunnel. », Thèse de Doctorat de l’Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d’Aérotechnique, France, 2015.
- [37] MORLON, R., « Stratification thermique et optique d'un environnement enfumé et interactions eau/fumée sous aspersion. », Thèse de Doctorat de l’Université de Lorraine, France, 2015.
- [38] BOCKHORN, H., HORNING, A., HORNING, U., SCHAWALLER, D., « Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene », Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 48, pp. 93-109, 1999.
- [39] DRYSDALE, D., « An Introduction to Fire Dynamics », 2nd Edition, John Wiley and sons, Chichester, England, 1998.
- [40] LE NEINDRE, F., « Conductivité thermique des liquides et des gaz », Techniques de l'Ingénieur, Sciences Fondamentales et Constantes Physico-chimiques, Fluides et Combustion, 10 Mars 1998.
- [41] FRIEDMAN, R., « Chemical Equilibrium » in The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, National Fire protection association, pp.1.101-1.111, 4th edition, 2008.

- [42] ZABETAKIS, M. G., and «Limits of Flammability of Paraffin Hydrocarbons in Air»: bulletin 627. US Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1965
- [43] BURGESS, M. J., WHEELER, R. V., « The lower limit of inflammation of mixtures of paraffin hydrocarbons with air ». Journal of Chemical Society Transactions, XCIX, pp. 2013-2030, 1911.
- [44] ROLLINGSON, W.R., MAC PHERSON, J., MONTGOMERY, P.D., WILLIAMS, B.L., «Effect of Temperature on the Upper Flammable Limit of Methane, Ammonia, Air Mixtures», Journal of Chemical Engineering Data, Volume 5, pp.349-351, 1960.
- [45] HANNA, N.E., ZABETAKIS, M.G., VAN DOLAH, R.W., Damon, G.H., « Potential Ignition Hazards Associated With Compressed-Air Blasting Using A Compressor Underground », Bureau of Mines Dept. Of Inv. 5223, 1956.
- [46] JONES, G.W., KENNEDY, R.E., SPOLAN, I. « Effect of High Pressures on the Flammability of Natural Gas-Air-Nitrogen Mixtures », Bureau of Mines Dept. Of Inv. 5223, 1949.
- [47] GLASSMAN, I., YETTER, A., « Combustion », Academic Press, 3rd Edition, pp.72-94, 1987.
- [48] CHANDRASEKHAR, S., WARES, G. W., The Astrophysical Journal, 109, 551, 1949.
- [49] LORD KELVIN « The Problem of a Spherical Gaseous Nebula », Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, Volume 28, pp. 259-302, Janvier 1908.
- [50] EMDEN, R. « Gaskugeln: Anwendungen Der Mechanischen Wärmetheorie Auf Kosmologische Und Meteorologische Probleme », Leipzig, 1907.