

**Développement d'une approche innovante de
modélisation de la cinétique de décomposition thermique
des matériaux solides en espaces confinés sous-ventilés.
Application aux incendies en tunnel**

Fabien Hermouet

► **To cite this version:**

Fabien Hermouet. Développement d'une approche innovante de modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides en espaces confinés sous-ventilés. Application aux incendies en tunnel. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2015. Français. <NNT : 2015ESMA0020>. <tel-01286548>

HAL Id: tel-01286548

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01286548>

Submitted on 11 Mar 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 par :

Fabien HERMOUET

Le 18 Décembre 2015

*Développement d'une approche innovante de
modélisation de la cinétique de décomposition thermique des
matériaux solides en espaces confinés sous-ventilés.*

Application aux incendies en tunnel

Directeur de thèse	Dr. Thomas Rogaume
Co-directeur de thèse	Dr. Franck Richard
Co-encadrant de thèse	Mr. Éric Guillaume

- Jury -

Rapporteurs	Pr	Boulet Pascal	Professeur, LEMTA - Université de Lorraine (France)
	Pr	Torero José Luis	Professeur - Université du Queensland (Australie)
Examineurs	Mr	Guillaume Éric	Directeur technique - Efectis (France)
	Dr	Ponticq Xavier	Ingénieur - Centre d'Etude des Tunnels (France)
	Dr	Richard Franck	Maître de conférences - Université de Poitiers (France)
	Pr	Rogaume Thomas	Professeur, Institut P' - Université de Poitiers
	Pr	Van Hees Patrick	Professeur - Université de Lund (Suède)

"Car le feu qui me brûle est celui qui m'éclaire."
Etienne de La Boétie

Pour moi, ces mots raisonnent en un sens particulier car le feu de la connaissance, qui m'a brûlé tout au long de ces trois dernières années m'a éclairé sur celui que j'étais, suis et serais.

A ma muse Sophie et notre fils Léon, merci de m'accompagner sur la voie que j'ai choisie.

AVANT – PROPOS

D'une certaine manière un travail de thèse n'appartient que partiellement à celui qui l'a réalisé, tant il est vrai que les conseils et apports de chacun des acteurs qui gravitent autour du doctorant, participent à la croissance et à l'aboutissement des recherches. Dans mon cas, il m'est difficile de revendiquer la paternité de ce mémoire, tant la qualité de l'encadrement dont j'ai bénéficié fût exceptionnelle. Je me dois donc de remercier, le plus sincèrement possible, tous ceux qui ont permis l'émergence, la réalisation et l'aboutissement de ce travail.

En premier lieu, les instances grâce auxquelles ce projet a été rendu possible. Ainsi que soient remerciés le Centre d'Etude des Tunnels (CETU), le Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE), L'institut P' sous tutelle tripartite de (1) l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique (ENSMA) elle-même partie intégrante de l'Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace (ISAE), (2) l'Université de Poitiers (UP) ainsi que l'Agence Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT).

En second lieu, les membres du jury et rapporteurs de ce mémoire de thèse, qui ont accepté d'apporter leurs expertises pour juger de la qualité du travail. Merci à chacun d'eux pour leur implication et les discussions d'un grand intérêt qui ont pu émerger à l'occasion de la défense de ce mémoire.

S'il existait mots plus fort que les remerciements et la reconnaissance, ceux-ci seraient tout indiqués pour dire au Professeur Thomas Rogaume, mon Directeur de thèse, ce que je pense à son endroit. Thomas, merci mille fois car tu as été le premier à m'accorder confiance, puis, tu m'as tour à tour encouragé, aiguillé, soutenu. Tous les mots, attentions et actes que tu as eus pour moi lors de ces trois dernières années n'ont été orientés qu'en faveur de ma réussite, de mon accomplissement et de mon bien être. Outre la disponibilité que tu m'as offerte et dont rêve chaque doctorant, ta bonne humeur, ton humour et ton détachement cachent une certaine sensibilité mais surtout d'exceptionnelles qualités humaines qui m'ont amené à te considérer comme un modèle, mais avant tout comme un ami.

Que dire à ton propos, Monsieur Éric Guillaume, toi qui m'a encadré de la plus belle des manières. Sinon que je ne trouverais sans doute pas les mots justes pour te remercier de ton investissement, de ta patience, de tes conseils avisés, de t'être toujours rendu disponible pour mes centaines de petites questions et de toutes ces discussions intéressantes et constructives que nous avons eu ensemble et au cours desquelles tu m'as enseigné plus que je ne serais jamais en mesure de t'apporter.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également au Docteur Damien Marquis. Sois remercié Damien, toi qui a d'une part facilité mon intégration au LNE et d'autre part toujours répondu présent à mes nombreuses sollicitations. Les discussions que nous avons eues ensemble et nos échanges autour de différentes thématiques ont constitué l'un des piliers de mon travail.

Je souhaite également remercier le Docteur Xavier Ponticq, représentant du CETU dans le cadre de ce travail. Xavier, la confiance que tu m'as prêtée, ta bonne humeur et ton expertise technique ont été pour moi autant de facteurs de réussite.

Je serais bien ingrat si j'oubliais ici de remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler ou que j'ai côtoyé lors des trois dernières années à l'Institut P' ou au LNE et qui chacune à leur manière ont participé à l'élaboration de ce travail.

Ainsi, j'adresse mes profonds remerciements aux Docteurs Franck Richard et Jocelyn Luche, maîtres de conférences qui m'ont apporté leurs appréciations techniques sur mon travail et qui ont contribué par leur bienveillance et leur rigueur scientifique à la qualité du travail présenté.

Par ailleurs, je souhaite remercier avec l'inquiétude d'en oublier (si tel est le cas qu'ils ne m'en tiennent pas rigueur, ce ne sera qu'une omission et aucunement une intention) ceux qui ont été mes collègues, soit au LNE soit à l'Institut P', et qui m'ont, chacun à leur manière, aidé dans le cadre de ce travail. Talal, Quang (grand), Etienne, Pierre, Yen, Quang (petit), Tien, Marc, Camille, Luc, Aymeric, Damien, Laurent, Marta, Delphine, Laurence, Frédéric, Michael.

Une pensée plus forte encore s'adresse à vous Benjamin (mon guide lors de ces trois dernières années), Simon (J'ai hâte que tu deviennetoi-même.com) et Melinda (J'espère que tu t'épanouiras dans tes nouvelles fonctions) qui m'avez largement soutenu tout au long de ce travail. J'espère pouvoir vous être, un jour, d'un soutien au moins égal à celui que vous m'avez apporté.

Merci à toi, Sarah-Liane, avec qui j'ai partagé bien plus qu'un bureau. Tes différences, ton regard sur le monde, ton profond respect des autres, tes nombreuses qualités et ta noblesse d'esprit m'ont apporté bien plus que les nombreuses choses que tu as pu m'apprendre sur le plan technique.

Mes sincères remerciements vont aussi à ceux qui sans le savoir ont largement contribué à la réalisation de ce travail. Leurs qualités humaines et leur rigueur professionnelle m'ont orienté à différents points de mon parcours étudiant et m'ont poussé à me dépasser. Je pense en particulier à Alain Pages, Paulo Moreira et Florent Jabouille. Le déclic de la réussite est souvent lié à la confiance apportée.

Bien entendu, mes remerciements vont également à ceux qui m'ont supporté ou sorti de mon carcan de travail lors de ces trois dernières années, tant il est vrai qu'il faut trouver un exutoire pour conserver un équilibre.

A mes amis, que j'ai quelque peu délaissés ces dernières années tant il est vrai que la réalisation d'une thèse et l'éducation d'un enfant restreignent très largement la vie sociale. Les Niortais, les *Bourreurs*®, les *C4F*®, les anciens de l'IUT, de l'IRIAF, les Parisiens, et tous ceux que j'oublie...

A ma famille proche, dont l'énumération serait ici trop longue. A tous, merci pour votre soutien au cours de ces trois dernières années, j'espère pouvoir passer plus de temps avec vous désormais.

A mon père et ma mère qui m'ont transmis respectivement la passion pour le feu et le goût des études longues. La liste des raisons pour lesquelles je devrais vous remercier ici pourrait être aussi longue que ce mémoire et je n'en choisirais qu'une : merci de m'avoir laissé m'épanouir en me laissant choisir ma voie. Je ne cesserai jamais d'apprendre à votre

contact et j'espère être capable d'apporter à mes enfants ne serait-ce que la moitié des choses que vous m'avez transmises.

A mes frères, Clément et Etienne, vous qui avez été à mes côtés tout au long du chemin qui a été le mien. Tous deux à votre manière et souvent sans en avoir conscience, vous m'avez apporté le soutien nécessaire que personne d'autre n'aurait pu m'offrir dans les phases les plus difficiles de ce travail.

A mon fils Léon, qui me rend meilleur et avec qui chaque heure passée dans les moments difficiles de ce travail ont été une bénédiction.

Enfin, à toi Sophie, que je ne pourrais jamais suffisamment remercier pour le soutien, l'estime et l'amour que tu me portes. Sans toi, ce travail n'aurait pas la même saveur et je n'aurais sans doute jamais écrit ces lignes. Merci à toi pour ta compréhension, les sacrifices consentis et ton indéfectible soutien lors de ces trois dernières années. Ce travail, tu l'as vu naître et grandir, il est en partie le tien même si souvent tu as déploré ne pas le comprendre. L'intérêt que tu y as porté représente pour moi la plus belle preuve que tout ce que tu m'apportes et est bien plus riche que tous les mots que je ne pourrais jamais écrire.

Fabien Hermouet

TABLE DES MATIERES

Notations	XI
Liste des figures	XV
Liste des Tableaux	XIX
Introduction générale	1
Chapitre 1 - Positionnement de l'étude	5
1.1 Approche physique des incendies en tunnel	7
1.2 Décomposition thermique des solides	17
1.2.1 Décomposition thermique des solides, notions génériques	18
1.2.2 Décomposition thermique d'un polymère solide	19
1.2.3 Description des phénomènes de décomposition thermique	20
1.2.4 Mécanisme physique de décomposition	22
1.2.5 Phénomène de combustion en tunnel	25
1.2.6 Initiation et maintien de la combustion	25
1.3 Décomposition thermique de polymères de véhicules routiers	28
1.3.1 L'Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS)	29
1.3.2 L'Éthylène Propylène Diène Monomère (EPDM)	33
1.3.3 Conclusion sur la décomposition thermique	36
1.4 Modèles prédictifs de la décomposition thermique	36
1.5 Conclusion du chapitre	44
Chapitre 2 - Construction du modèle numérique prédictif de la décomposition thermique	47
2.1 Prérequis à la construction du modèle numérique	49
2.1.1 Evolution de la vitesse de perte de masse	49
2.1.2 Influence de l'éclairement énergétique	49
2.1.3 Influence de la concentration d'oxygène	53
2.1.4 Conclusion sur l'influence des deux paramètres	55
2.2 Etablissement du modèle	57
2.2.1 Méthodologie expérimentale des surfaces de réponse	58
2.2.2 Présentation de la construction du modèle	59
2.2.3 Validation d'un modèle de régression polynomiale	61
2.2.4 Evolution dynamique du modèle : création d'un métamodèle	66
2.2.5 Validation d'un métamodèle	67
2.2.6 Discussion des éléments de validation	73
2.3 Application de l'outil prédictif numérique	73
2.3.1 Application du modèle en conditions statiques	76
2.3.2 Application du métamodèle	79
2.4 Discussion du chapitre	92
Chapitre 3 - Etude expérimentale de la décomposition thermique de l'ABS et de l'EPDM	95
3.1 Le cône calorimètre à atmosphère contrôlée.	97
3.1.1 Description du dispositif	97
3.1.2 Couplage avec l'analyse gazeuse	101
3.1.3 Description de la campagne d'essais	102
3.2 Quantification des incertitudes sur les mesures en CCAC	103

3.2.1	Temps d'ignition	103
3.2.2	Masse des échantillons	104
3.2.3	Perte de masse et vitesse de perte de masse	104
3.2.4	Concentration d'oxygène dans l'enceinte du CCAC	106
3.2.5	Mesure des gaz	107
3.3	Décomposition thermique de l'ABS : résultats	108
3.3.1	Présentation du matériau	108
3.3.2	Observations préliminaires	108
3.3.3	Temps d'ignition	109
3.3.4	Régimes de décomposition	111
3.3.5	Vitesse de perte de masse	114
3.3.6	Emissions gazeuses	118
3.4	Décomposition thermique de l'EPDM : résultats	124
3.4.1	Observations préliminaires	124
3.4.2	Temps d'ignition	126
3.4.3	Régimes de décomposition thermique	128
3.4.4	Vitesses de perte de masse	131
3.4.5	Emissions gazeuses	134
3.5	Bilan des essais en CCAC	139
3.6	Evaluation de l'énergie issue de la flamme en cône calorimètre	141
3.6.1	Méthode d'évaluation analytique	142
3.6.2	Méthode d'évaluation expérimentale	142
3.7	Bilan des essais de mesure de l'éclairement énergétique de flamme	163
3.8	Discussion du chapitre	165
Chapitre 4 - Application du modèle prédictif aux matériaux de transport routier		167
4.1	Préambule à l'application des métamodèles	169
4.2	Application du métamodèle aux résultats ABS	172
4.2.1	Métamodèle à schéma complet	172
4.2.2	Métamodèle à schéma réduit	181
4.2.3	Métamodèle à schéma réduit exclusif	190
4.2.4	Conclusions sur la construction des métamodèles - matériau ABS	197
4.2.5	Evaluation de la capacité prédictive des métamodèles - matériau ABS	199
4.3	Application du métamodèle aux résultats EPDM	207
4.3.1	Métamodèle à schéma complet	207
4.3.2	Conclusions sur la construction des métamodèles - matériau EPDM	222
4.3.3	Métamodèles basés sur un schéma complet : EPDM	223
4.4	Discussion du chapitre	228
Conclusions et perspectives		231
Bibliographie		237

NOTATIONS

Abréviations

Acronyme	Unité	Description
ABS		Acrylonitrile Butadiène Styène
AFM		Advanced Flammability Apparatus
AIC		Akaike Information Criterion (Critère d'information d'Akaike)
AICc		Akaike Information Criterion corrected (Critère d'information d'Akaike corrigé)
AIPCR		Association Internationale Permanente des Congrès de la Route
ATG		Analyse ThermoGravimétrique
ATH		Alumina Trihydrate (try-hydrate d'alumine)
CC		Cône Calorimètre
CCAC		Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée
CETU		Centre d'Etude des Tunnels
CFD		Computational Fluid Dynamics (Voir MFN)
CHF	[kW.m ⁻²]	Critical Heat Flux (Voir FCI)
ECD	[kW.m ⁻²]	Energie Critique de Décomposition
EP		Polyépoxyde
EPDM		Ethylène Propylène Diène Monomère
FCI	[kW.m ⁻²]	Flux Critique d'Inflammation
HRR	[kW]	Heat Release Rate (Taux de dégagement de chaleur)
IRND		InfraRouge Non Dispersif
IRTF		InfraRouge à Transformée de Fourier
ISO		International Standard Organisation (Organisation Internationale de Normalisation)
LII	[%]	Limite Inférieure d'Inflammabilité
LSI	[%]	Limite Supérieure d'Inflammabilité
MDF		Medium Density Fiberboard (Panneau de fibres à densité moyenne)
MFN		Mécanique des Fluides Numériques
MSCE		Moyenne de la Somme des Carrés des Ecart
PE		Polyéthylène
PIR		Polyuréthane-isocyanurate
PL		Poids Lourd
PMMA		Polyméthacrylate de méthyle
POM		Polyoxyméthylène
PP		Polypropylène
PS		Polystyrène
PU		Polyuréthane
PVC		Polychlorure de Vinyle

SAN	Styrène Acrylonitrile
SCE	Somme des Carrés des Ecart
SWPIR	SandWich PIR
TMD	Transport de Matières Dangereuses
TRP	Thermal Response Parameter (Paramètre de réponse thermique)
UICPA	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
VE	Vinylester
VL	Véhicule Leger

Espèces gazeuses

Symbole	Composé
CO	Monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de carbone
NO	Monoxyde d'azote
NO ₂	Dioxyde d'azote
N ₂ O	Protoxyde d'azote
HCN	Cyanure d'hydrogène
HCl	Chlorure d'hydrogène
CH ₄	Méthane
C ₂ H ₂	Acétylène
C ₂ H ₄	Ethylène
H ₂ CO	Formaldéhyde
SO ₂	Dioxyde de soufre
NH ₃	Ammoniac

Lettres romaines

<i>A</i>	[s ⁻¹]	Facteur pré-exponentiel
<i>a_i</i>		Coefficients d'une régression polynomiale
<i>a_{fEmp}</i>		Coefficient empirique représentant la quantité de perte de masse attribuable à l'énergie apportée par la flamme
<i>a_{fExp}</i>		Coefficient expérimental représentant la quantité de perte de masse attribuable à l'énergie apportée par la flamme
<i>C_m</i>	[%]	Conservation de la masse
<i>c</i>	[J.K ⁻¹ .kg ⁻¹]	Capacité massique à pression constante
<i>dl</i>		Nombre de degrés de liberté du modèle polynomial
<i>E_a</i>	[kJ .mol ⁻¹]	Energie d'activation nécessaire à l'initiation d'une réaction chimique
<i>E_r</i>	[%]	Erreur relative liée à la modélisation numérique

E_i		$i^{\text{ème}}$ valeur de vitesse de perte de masse expérimentale
$\ \vec{E}\ $		Norme du vecteur représentant les données expérimentales
k		Nombre de variables explicatives libres d'un modèle de régression polynomiale
k	$[\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}]$	Conductivité thermique
\hat{L}		Vraisemblance maximisée
\dot{m}''	$[\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$	Vitesse de perte de masse
m		Constante de réaction chimique
n		Constante de réaction chimique
n		Nombre de variables expliquées connues d'un modèle polynomial
n_E		Nombre de valeurs expérimentales
n_N		Nombre de valeurs numériques
$\ \vec{N}\ $		Norme du vecteur représentant les données numériques
N_i		$i^{\text{ème}}$ valeur de vitesse de perte de masse numérique
\dot{q}_c''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Densité de flux conductif
\dot{q}_{cv}''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Densité de flux convectif
\dot{q}_E''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Eclairement énergétique imposé à la surface d'un solide
\dot{q}_e''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Eclairement énergétique provenant du cône calorimètre
\dot{q}_f''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Eclairement énergétique du à la présence de la flamme
\dot{q}_{fr}''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Eclairement énergétique radiatif imposé par la flamme
\dot{q}_{fc}''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Energie apportée par la flamme par convection
\dot{q}_i''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Densité de flux incident
\dot{q}_L''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Pertes énergétiques
\dot{q}_{net}''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Bilan d'énergie du volume de contrôle (zone de pyrolyse)
\dot{q}_O''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Densité de flux liée au transport de l'oxydant dans le volume de contrôle
\dot{q}_p''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Densité de flux liée au transport des combustibles gazeux dans le volume de contrôle
\dot{q}_r''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Radiosité
\dot{q}_{rad}'''	$[\text{kW.m}^{-3}]$	Transfert radiatif par unité de volume
\dot{q}_s''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Densité de flux transportée par le solide
\dot{q}_t''	$[\text{kW.m}^{-2}]$	Eclairement énergétique total moyen imposé à la surface du solide
R	$[\text{kJ.mol}^{-1}]$	Constante des gaz parfaits ($8,314 \times 10^{-3}$)
R^2		Coefficient de détermination
T	$[\text{K}]$	Température

T_{ig}	[K]	Température d'ignition
T_0	[K]	Température ambiante
T_p	[K]	Température de pyrolyse
U	[g.s ⁻¹]	Incertitude globale sur la mesure de masse (g.s ⁻¹)
V_i		Variance d'une composante i de l'incertitude
x_i		Facteurs influents d'une régression polynomiale
y		Valeur d'une variable expliquée connue
y_i		$i^{\text{ème}}$ valeur d'une variable expliquée connue
\bar{y}		Moyenne des valeurs des variables expliquées connues
\hat{y}		Valeur d'une variable expliquée prédite grâce au modèle
\hat{y}_i		$i^{\text{ème}}$ valeur d'une variable expliquée prédite par le modèle
Y_O		Fraction massique d'oxygène
Y_S		Fraction massique du solide

Lettres grecques

ΔH_g	[kJ.g ⁻¹]	Enthalpie de gazéification
ρ	[kg.m ⁻³]	Masse volumique du matériau
σ_r	[%]	Écart type relatif
$\dot{\omega}$	[s ⁻¹]	Taux de réaction

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Schéma de principe des différents dispositifs permettant d'assurer la sécurité en tunnel routier (extrait de (Ponticq, 2008)).....	9
Figure 2 :	Exemple de courbes de puissance utilisées pour le dimensionnement de systèmes de sécurité en tunnel routiers (Extrait de (Centre d'Etude des Tunnels, 2003))	11
Figure 3:	Courbes de puissances d'incendies en tunnels (Extrait de (Lönnermark, 2005))	14
Figure 4 :	Allure générale de l'évolution d'un incendie de tunnel selon les différents types de lois existants (Extrait de (Ingason, 2009))	15
Figure 5:	Schéma du processus d'initiation et d'entretien d'un incendie en tunnel sur la base du triangle du feu	16
Figure 6 :	Schéma illustratif du processus d'échauffement d'un polymère solide	20
Figure 7:	Schéma du processus de décomposition d'un polymère solide (Marquis, 2010; Torero, 2013a)	23
Figure 8:	Mécanisme de décomposition thermique d'un polymère solide (Extrait de (Drysdale, 2011)).....	24
Figure 9:	Schéma du processus d'ignition	25
Figure 10 :	Représentation schématique du bilan énergétique solide soumis à l'effet de l'incendie.....	27
Figure 11 :	Formules développées de l'acrylonitrile, du butadiène, du styrène et de l'ABS (Extrait de (Vandome, 1978)).	30
Figure 12:	Courbes ATG de la décomposition de l'ABS sous atmosphère inerte	31
Figure 13 :	Décomposition de l'ABS en ATG sous une vitesse de chauffage de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (perte de masse a) et vitesse de perte de masse b)) en atmosphère oxydante selon (Ma et al., 2012).....	31
Figure 14 :	Taux de dégagement de chaleur par unité de surface et perte de masse de l'ABS en cône calorimètre selon (Ma et al., 2012; Song et al., 2011).....	32
Figure 15 :	Formule topologique de l'EPDM (Extrait de (Techniques de l'Ingénieur, 2015b)).....	33
Figure 16 :	Courbes ATG de la décomposition de l'EPDM sous atmosphère oxydante (a) et inerte (b).....	34
Figure 17 :	Evolution du taux de dégagement de chaleur par unité de surface du matériau EPDM en cône calorimètre, sous air (Extrait de (Jiang et al., 2011)).....	35
Figure 18 :	Perte de masse et taux de dégagement de chaleur par unité de surface du matériau EPDM en cône calorimètre, sous atmosphère oxydante (Extrait de (Wang et al., 2012))	35
Figure 19 :	Exemples de mécanismes réactionnels pour différents matériaux	41
Figure 20 :	Décomposition d'une mousse polyéther-polyuréthane en ATG sous atmosphère inerte et oxydante, pour plusieurs vitesses de chauffage (Extrait de (Guillaume, 2013) d'après (Bustamante Valencia, 2009)).....	41
Figure 21 :	Exemple de résolution numérique de courbes expérimentales grâce à la résolution d'un mécanisme cinétiques par la méthode des algorithmes génétiques (Extrait de (Marquis, 2010)).....	42
Figure 22 :	Relation de linéarité observée entre l'éclairement énergétique imposé à un matériau et sa vitesse de perte de masse à l'équilibre pour différents matériaux (Extrait de (Hopkins & Quintiere, 1996)).....	51
Figure 23 :	Evolution schématique de la vitesse de perte de masse d'un solide en fonction de l'éclairement énergétique	52
Figure 24 :	Illustration de la dépendance de la vitesse de perte de masse à la concentration d'oxygène ambiante. Vitesse de perte de masse en fonction de la concentration d'oxygène pour le polyoxymethylene a) et le polystyrène b) (Extrait de (Tewarson & Pion, 1976)).....	54
Figure 25 :	Impact de la concentration d'oxygène sur la cinétique de décomposition - Vitesse de perte de masse d'un bois contreplaqué ignifugé en fonction de la fraction molaire d'oxygène dans le milieu (Extrait de (Tewarson & Pion, 1976)).....	55
Figure 26 :	Evolution attendue de la vitesse de perte de masse d'un polymère en fonction de l'éclairement énergétique imposé à sa surface et de la concentration d'oxygène ambiante présentées pour des matériaux dont la décomposition en phase solide est affectée a) ou non b) par la présence d'oxygène	56
Figure 27 :	Conditions à considérer pour la validation prédictive d'un métamodèle.....	72
Figure 28 :	Aspect visuel du matériau sandwich PIR servant à l'application du modèle	74
Figure 29 :	Domaine d'étude de la vitesse de perte de masse pour le Sandwich PIR	74

Figure 30 :	Présentation des valeurs moyennes de perte de masse sur la durée de la décomposition et des incertitudes expérimentales associées à chaque condition d'essai pour le matériau SWPIR	75
Figure 31 :	Représentation surfacique de la vitesse moyenne de perte de masse du matériau SWPIR en fonction de l'éclairement énergétique et de la concentration d'oxygène.....	75
Figure 32 :	Modélisation numérique de la vitesse moyenne de perte de masse du matériau SWPIR pour différents ordres de modèles.	76
Figure 33 :	Présentation de sous-modèles d'ordre deux (a, c, e, g, i, k) et trois (b, d, f, h, j, k) utilisés pour la construction du métamodèle à différents pas de temps.....	81
Figure 34 :	Comparaison entre les courbes de vitesse de perte de masse obtenues expérimentalement et numériquement avec des métamodèles d'ordre 2 et 3 pour le matériau SWPIR	84
Figure 35 :	Evolution du critère AIC pour les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour le matériau SWPIR.....	85
Figure 36 :	Evaluation du caractère prédictif des métamodèles d'ordre 2 et 3 selon le critère d'erreur relative pour le matériau SWPIR.....	86
Figure 37 :	Evaluation du caractère prédictif des métamodèles d'ordre 2 et 3 selon le critère de résolution temporelle pour le matériau SWPIR	87
Figure 38 :	Evaluation du caractère prédictif des métamodèles d'ordre 2 et 3 selon le critère d'écart type relatif pour le matériau SWPIR.....	88
Figure 39 :	Evaluation du caractère prédictif des métamodèles d'ordre 2 et 3 selon le critère de conservation de la masse pour le matériau SWPIR.....	89
Figure 40 :	Conditions choisies pour la présentation de la validation du caractère prédictif du métamodèle d'ordre 3 pour le matériau SWPIR	90
Figure 41 :	Comparaisons visuelle (a, c, e, g) et quantitative (b, d, f, h), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 aux cinétiques expérimentales connues les plus proches pour le matériau SWPIR	92
Figure 42 :	Présentation schématique du Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée.....	98
Figure 43 :	Présentation du domaine d'étude et des conditions testées expérimentalement en CCAC pour les matériaux ABS et EPDM	102
Figure 44 :	Présentation de la chaîne de mesure et de traitement des données de perte de masse.....	104
Figure 45 :	Photographie d'un échantillon d'ABS vierge.....	108
Figure 46 :	Photographie du matériau ABS après essai lorsque la décomposition thermique est a) associée à une flamme ou b) s'effectue sans flamme.....	109
Figure 47 :	Temps d'ignition discrétisé en fonction de l'éclairement énergétique pour le matériau ABS.....	110
Figure 48:	Régimes de décomposition observés lors des essais en CCAC	113
Figure 49:	Schéma de principe illustrant pour le matériau ABS les régimes de décomposition observés	114
Figure 50 :	Vitesses de perte de masse du matériau ABS pour différentes concentrations d'oxygène aux éclairagements énergétiques de a) 50 kW.m ⁻² , b) 35 kW.m ⁻² et c) 20 kW.m ⁻²	115
Figure 51 :	Présentation des valeurs moyennes de perte de masse sur la durée de la décomposition et des incertitudes expérimentales associées à chaque condition d'essai	115
Figure 52 :	Illustration de la non-uniformité de la décomposition pour une condition d'éclairement faible et pour une décomposition s'opérant sans flamme	116
Figure 53 :	Taux de production des différents gaz quantifiés en IRTF en fonction des différentes conditions d'essai pour le matériau ABS.	120
Figure 54:	Evolution des concentrations de CO ₂ et de CO en fonction de la concentration d'oxygène dans l'enceinte pour le matériau ABS	122
Figure 55 :	Rapport CO/CO ₂ pour les différentes conditions d'essais pour le matériau ABS	123
Figure 56 :	Photographie du comportement du matériau EPDM lors d'un essai	125
Figure 57 :	Photographie du matériau EPDM a) directement après essai b) éclaté à la suite de l'essai	126
Figure 58 :	Temps d'ignition discrétisé en fonction de l'éclairement énergétique pour le matériau EPDM.	127
Figure 59:	Régimes de décomposition observés lors des essais en CCAC pour le matériau EPDM	130
Figure 60:	Schéma de principe illustrant pour le matériau EPDM les régimes de décomposition observés	130
Figure 61 :	Vitesses de perte de masse du matériau EPDM pour différentes concentrations d'oxygène aux éclairagements énergétiques de a) 50 kW.m ⁻² , b) 35 kW.m ⁻² et c) 20 kW.m ⁻²	131

Figure 62 :	Présentation des valeurs moyennes des vitesses de perte de masse associées à chaque condition d'essai pour le matériau EPDM	132
Figure 63 :	Taux de production des différents gaz quantifiés en IRTF en fonction des différentes conditions d'essai pour le matériau EPDM.....	135
Figure 64:	Evolution de la concentration de CO ₂ et de CO en fonction de la concentration d'oxygène dans l'enceinte et de l'éclairement énergétique.....	136
Figure 65 :	Rapport CO/CO ₂ pour les différentes conditions d'essais pour le matériau EPDM.....	139
Figure 66 :	Cinétiques de décomposition en CCAC du matériau ABS à une concentration d'oxygène de 21 et de 0 % [v/v] et courbes modifiées selon un coefficient af_{emp} de 0,7 pour 50 kW.m ⁻² et 0,6 pour 35 kW.m ⁻²	143
Figure 67 :	Présentation pour chaque matériau de la moyenne des résultats présentés dans le Tableau 11.....	146
Figure 68 :	Visualisation schématique de fluxmètres coniques (gauche : configuration ellipsoïdale, droite configuration conique).....	148
Figure 69 :	Visualisation schématique d'un fluxmètre à fenêtre.....	148
Figure 70 :	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'éclairement énergétique de flamme en cône calorimètre	151
Figure 71:	Photographies du porte-échantillon, vide (a) et prêt pour l'essai (b)	152
Figure 72 :	Evolution de l'éclairement énergétique total imposé à la surface du matériau ABS pour les différentes conditions testées.....	155
Figure 73:	Evolution de l'éclairement énergétique imposé à la surface du matériau ABS et des vitesses de perte masse pour des valeurs d'éclairement énergétique prescrites de (a) 50 kW.m ⁻² , (b) 35 kW.m ⁻² , (c) 20 kW.m ⁻²	156
Figure 74 :	Eclairement énergétique moyen réellement imposé à la surface de l'échantillon en fonction de l'éclairement énergétique prescrit.....	159
Figure 75 :	Moyenne de la vitesse de perte de masse en fonction de l'éclairement énergétique prescrit et corrigé analytiquement et expérimentalement.....	160
Figure 76 :	Comparaison des éclairements énergétiques de flamme obtenus pour l'ABS aux matériaux ayant déjà fait l'objet d'une étude	161
Figure 77 :	Cinétiques de décomposition en CCAC du matériau ABS à une concentration d'oxygène de 21 et 0 % [v/v] O ₂ et courbes modifiées selon les coefficients af_{Emp} et af_{Exp}	162
Figure 78 :	Eclairements énergétiques réels appliqués à la surface de l'échantillon d'ABS déterminés analytiquement et expérimentalement	163
Figure 79:	Sous-modèles polynomiaux d'ordre 2 et 3 pour l'ABS - représentation surfacique - temps d'essai : 150s	170
Figure 80 :	Sous-modèles polynomiaux d'ordre deux et trois pour l'EPDM - représentation surfacique - temps d'essai : 75s	170
Figure 81 :	Domaine d'étude expérimental pour le matériau ABS et conditions prises en compte dans la construction des métamodèles d'ordre deux et trois.....	172
Figure 82 :	Comparaison des courbes de vitesse de perte de masse obtenues expérimentalement et numériquement avec des métamodèles d'ordre 2 et 3, construits sur la base d'un schéma complet, pour le matériau ABS	175
Figure 83 :	Evolution du critère AIC pour les métamodèles d'ordre deux et trois construits sur un schéma complet pour le matériau ABS.....	176
Figure 84 :	Présentation de la qualité des métamodèles prédictif d'ordre deux et trois basé sur un schéma complet du point de vue des différents critères pour le matériau ABS	179
Figure 85 :	Schéma de principe de la propagation de l'erreur d'un sous-modèle	181
Figure 86 :	Schéma réduit utilisé dans la construction des métamodèles d'ordre 2 et 3 pour l'ABS	182
Figure 87 :	Comparaison entre les courbes de vitesse de perte de masse obtenues expérimentalement et numériquement avec des métamodèles d'ordre 2 et 3 construits sur la base d'un schéma réduit pour le matériau ABS.....	185
Figure 88 :	Evolution du critère AIC pour les métamodèles d'ordre deux et trois construits sur un schéma réduit pour le matériau ABS.....	186
Figure 89 :	Présentation de la qualité des métamodèles prédictifs d'ordre deux et trois basé sur un schéma réduit du point de vue des différents critères pour le matériau ABS.....	188
Figure 90 :	Schéma réduit exclusif utilisé dans la construction des métamodèles d'ordre 2 et 3 pour l'ABS.....	190

Figure 91 :	Comparaison entre les courbes de vitesse de perte de masse obtenues expérimentalement et numériquement avec des métamodèles d'ordre 2 et 3, construits sur la base d'un schéma réduit exclusif, pour le matériau ABS	193
Figure 92 :	Evolution du coefficient de détermination et du critère AIC pour les métamodèles d'ordre deux et trois construits sur un schéma réduit exclusif pour le matériau ABS	194
Figure 93 :	Présentation de la qualité des métamodèles prédictif d'ordre deux et trois basé sur un schéma réduit exclusif du point de vue des différents critères pour le matériau ABS	196
Figure 94 :	Présentation pour le matériau ABS de la zone de de forte incertitude concernant la prédiction directe de cinétiques de perte de masse.....	199
Figure 95 :	Conditions à évaluer pour la validation exhaustive d'un métamodèle construit sur la base d'un schéma complet	200
Figure 96 :	Conditions choisies pour la présentation de la validation du caractère prédictif des métamodèles d'ordre 3 basés sur un schéma complet et réduit.....	200
Figure 97 :	Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'ABS. Condition étudiée : 42,5 kW.m ⁻² - 18 % [v/v] O ₂	201
Figure 98 :	Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'ABS. Condition étudiée : 45 kW.m ⁻² - 0 % [v/v] O ₂	202
Figure 99 :	Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'ABS. Condition étudiée : 50 kW.m ⁻² - 13 % [v/v] O ₂	203
Figure 100 :	Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'ABS. Condition étudiée : 27,5 kW.m ⁻² - 8 % [v/v] O ₂	203
Figure 101 :	Comparaisons visuelles (a, c, e) et quantitatives (b, d, f) aux courbes expérimentales de référence non utilisées pour la construction des métamodèles ABS des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma réduit.....	206
Figure 102 :	Comparaison entre les courbes de vitesse de perte de masse obtenues expérimentalement et numériquement avec des métamodèles d'ordre 2 et 3, construits sur la base d'un schéma complet, pour le matériau EPDM.....	210
Figure 103 :	Evolution du coefficient de détermination et du critère AIC pour les métamodèles d'ordre deux et trois construits sur un schéma complet pour le matériau EPDM	211
Figure 104 :	Présentation de la qualité des métamodèles prédictif d'ordre deux et trois basé sur un schéma complet du point de vue des différents critères pour le matériau EPDM.....	213
Figure 105 :	Schéma réduit utilisé dans la construction des métamodèles d'ordre 2 et 3 pour l'EPDM	215
Figure 106 :	Comparaison entre les courbes de vitesse de perte de masse obtenues expérimentalement et numériquement avec des métamodèles d'ordre 2 et 3, construits sur la base d'un schéma réduit, pour le matériau EPDM.	218
Figure 107 :	Evolution du coefficient de détermination et du critère AIC pour les métamodèles d'ordre deux et trois construits sur un schéma réduit pour le matériau EPDM.....	219
Figure 108 :	Présentation de la qualité des métamodèles prédictifs d'ordre deux et trois basé sur un schéma réduit du point de vue des différents critères pour le matériau EPDM	221
Figure 109 :	Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'EPDM. Condition étudiée : 42,5 kW.m ⁻² - 18 % [v/v] O ₂	223
Figure 110 :	Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'ABS. Condition étudiée : 45 kW.m ⁻² - 0 % [v/v] O ₂	224
Figure 111 :	Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'EPDM. Condition étudiée : 50 kW.m ⁻² - 13 % [v/v] O ₂	225
Figure 112 :	Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'EPDM. Condition étudiée : 27,5 kW.m ⁻² - 8 % [v/v] O ₂	225
Figure 113 :	Comparaison des cinétiques de décomposition obtenues numériquement aux cinétiques expérimentales non considérées pour la construction, à partir d'un schéma réduit, des métamodèles d'ordre 2 et 3 (a, c, e) et détermination quantitative des écarts (b, d, f) pour le matériau EPDM	227

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 :	Puissances maximales pouvant être atteintes par un incendie pleinement développé en fonction des véhicules impliqués	12
Tableau 2 :	Puissances maximales des foyers pour chacun des scénarii prescrits par le CETU (Centre d'Etude des Tunnels, 2003) et évolution temporelle du foyer.....	13
Tableau 3 :	Réaction de thermo-oxydation des polymères selon (Bolland & Gee, 1946)	22
Tableau 4 :	Relation entre l'ordre des interactions considérées dans le modèle et le nombre de coefficients à déterminer	60
Tableau 5 :	Seuils définis pour chacun des critères permettant d'attester de la qualité prédictive des métamodèles	71
Tableau 6 :	Matériau SWPIR - Présentation pour les modèles d'ordre deux à cinq, du nombre de degrés de liberté en fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.	77
Tableau 7 :	Critères AIC des sous-modèles d'ordre 2 à 5 représentant la vitesse moyenne de perte de masse du matériau SWPIR.....	78
Tableau 8 :	Coefficients de détermination des sous-modèles d'ordre 2 à 5 représentant la vitesse moyenne de perte de masse du matériau SWPIR.....	78
Tableau 9 :	Matériau SWPIR - Présentation pour les métamodèles d'ordre deux et trois, du nombre de degrés de liberté fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.	84
Tableau 10 :	Valeurs moyennes des critères AIC et du coefficient de détermination pour les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour le matériau SWPIR	86
Tableau 11 :	Récapitulatif du nombre de condition pour lesquelles l'écart est faible, acceptable ou inacceptable pour des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma complet pour le matériau SWPIR	89
Tableau 12 :	Liste des gaz calibrés et limites de quantification de l'ITRF utilisé dans cette étude.....	102
Tableau 13 :	Détermination et quantification des sources d'incertitudes sur la perte de masse lors des essais en CCAC.....	105
Tableau 14 :	Présentation des temps d'ignition du matériau ABS en fonction des conditions d'essais	109
Tableau 15 :	Présentation des temps d'ignition du matériau EPDM en fonction des conditions d'essais.....	126
Tableau 16 :	Durée de combustion des échantillons d'EPDM pour les différentes conditions.....	127
Tableau 17 :	Présentation des éclaircissements énergétiques moyens corrigés en fonction de l'impact de la flamme, calculés avec le coefficient af_{Emp}	144
Tableau 18 :	Principales références sur les mesures d'énergie apportée par la flamme disponibles dans la littérature	146
Tableau 19 :	Détermination et quantification des sources d'incertitude sur le mesurage de l'éclaircissement énergétique apporté par la flamme	153
Tableau 20 :	Présentation des valeurs maximums, moyennes et totales d'éclaircissement énergétique imposé à la surface du matériau pour les différentes conditions d'essai.	158
Tableau 21 :	Présentation des valeurs de chaleur latente de décomposition en fonction de l'éclaircissement énergétique prescrit, corrigé selon af_{Emp} et déterminé expérimentalement.	161
Tableau 22 :	Seuils définis pour chacun des critères permettant d'attester de la qualité prédictive des métamodèles	171
Tableau 23 :	Matériau ABS - Présentation pour les métamodèles d'ordre deux et trois, basés sur un schéma complet, du nombre de degrés de liberté en fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.	176
Tableau 24 :	Récapitulatif du nombre de condition pour lesquelles l'écart est faible, acceptable ou inacceptable pour des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma complet pour le matériau ABS.....	180
Tableau 25 :	Matériau ABS - Présentation pour les métamodèles d'ordre deux et trois, basés sur un schéma réduit, du nombre de degrés de liberté en fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.	186
Tableau 26 :	Récapitulatif du nombre de condition pour lesquelles l'écart est faible, acceptable ou inacceptable pour des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma réduit pour le matériau ABS.....	189

Tableau 27 :	Matériau ABS - Présentation pour les métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma réduit exclusif, du nombre de degrés de liberté en fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.	194
Tableau 28 :	Récapitulatif du nombre de condition pour lesquelles l'écart est faible, acceptable ou inacceptable pour des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma réduit exclusif pour le matériau ABS	197
Tableau 29 :	Présentation des valeurs d'AIC moyenné et de coefficient de détermination moyenné des métamodèles basés sur des schémas complets et réduits pour le matériau ABS	198
Tableau 30 :	Matériau EPDM - Présentation pour les métamodèles d'ordre deux et trois, basés sur un schéma complet, du nombre de degrés de liberté en fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.	210
Tableau 31 :	Récapitulatif du nombre de condition pour lesquelles l'écart est faible, acceptable ou inacceptable pour des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma complet pour le matériau EPDM	215
Tableau 32 :	Matériau EPDM - Présentation pour les métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma réduit, du nombre de degrés de liberté en fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.	218
Tableau 33 :	Récapitulatif du nombre de conditions pour lesquelles l'écart est faible, acceptable ou inacceptable pour des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma réduit pour le matériau EPDM	222
Tableau 34 :	Présentation des valeurs d'AIC moyenné et de coefficient de détermination moyenné des métamodèles basés sur des schémas complets et réduits pour le matériau EPDM	222

INTRODUCTION GENERALE

Bien que les incendies soient moins fréquents en tunnels que sur le réseau routier « à l'air libre », leurs conséquences peuvent être toute autres. En ce sens, et suite à des incendies majeurs tels que celui du Mont-Blanc en 1999, de nombreuses questions se posent quant à la gestion du risque incendie dans ce type d'ouvrages.

En tunnel, le caractère encloué des infrastructures aggrave le phénomène d'incendie (confinement des fumées à haute température, effet four lié au retour thermique des parois, *etc.*). Très rapidement, des conditions extrêmes de rayonnement et de température sont atteintes, tandis que d'importantes quantités de fumées (opaques et toxiques) sont dégagées et se propagent dans la galerie. L'ensemble de ces facteurs présentent un risque important pour les usagers présents, les services de secours lors de leur intervention suite au sinistre, mais également pour les infrastructures. Il convient donc de s'assurer de la mise en place de réponses adaptées, via une démarche de prévention des risques pour préserver les vies humaines et l'intégrité des ouvrages.

L'approche de sécurité incendie en tunnel, se base alors principalement sur un principe d'atténuation des conséquences du sinistre. Elle repose sur la résistance au feu des structures, la réaction au feu des équipements mais surtout, sur les dispositifs permettant d'assurer la mise en sécurité des usagers.

Dans l'optique d'améliorer la gestion de la sécurité incendie en tunnel, certains acteurs tels que le CETU (Centre d'Etude des Tunnels), ont la volonté de mieux comprendre et par extension de mieux décrire la dynamique d'incendie dans ce type d'ouvrages. Cette dynamique est dépendante de la décomposition thermique des matériaux impliqués dans le phénomène d'incendie. Dans ce contexte, une amélioration des résultats de modélisation obtenus par l'intermédiaire des codes de calcul CFD repose sur une meilleure description de la pyrolyse des matériaux polymères participant à l'incendie.

Un enjeu particulier consiste à établir la stratégie de ventilation permettant l'évacuation ou le cantonnement des fumées d'incendie pendant un maximum de temps, pour permettre l'évacuation ou la mise en sécurité des usagers. L'établissement de la stratégie de ventilation et par extension le dimensionnement des infrastructures de sécurité repose actuellement sur une approche probabiliste. Celle-ci permet l'établissement de différents scénarii d'incendie, en fonction des caractéristiques propres de l'infrastructure (type de trafic, longueur, déclivité, passage de poids lourds, transport de matières dangereuses, *etc.*), auxquels les systèmes de sécurité doivent être capables de répondre. Ces scénarii décrivent l'évolution d'un incendie en termes de puissance en fonction du nombre et du type de véhicules impliqués. Les termes sources d'incendie décrits sont basées sur des consensus empiriques et les modèles reviennent à assumer une évolution temporelle de l'incendie selon trois phases : montée en puissance linéaire jusqu'à un maximum, plateau de puissance et déclin linéaire jusqu'à extinction. Ces modèles sont utilisés comme données d'entrée pour la modélisation de l'évolution d'un incendie, évaluée grâce à des codes de calculs de mécanique des fluides (codes CFD¹). Ils montrent de nombreuses limites et ne peuvent être utilisés que dans un cadre restreint. Des efforts ont été fournis pour améliorer ces lois notamment dans la

¹ Computational Fluid Dynamics (CFD) est le terme anglo-saxon classiquement utilisé pour décrire des codes de calcul permettant la résolution des équations (transfert de masse, de quantité de mouvement et d'énergie) régissant l'évolution d'un milieu physique (mouvements aérodynamiques, évolution des températures, *etc.*). Ce terme est généralement employé en langue française par abus de langage même s'il a un équivalent (Mécanique des Fluides Numérique (MFN))

phase de montée en puissance. Cependant, elles restent limitatives et assez peu représentatives de l'évolution réelle d'un incendie de tunnel. En particulier, elles ne tiennent pas compte de la spécificité des matériaux combustibles mis en jeu au cours du sinistre et des particularités de la propagation du feu, donc de la dynamique réelle du feu.

Des progrès importants ont été réalisés récemment en science des incendies, notamment à travers le développement de modèles compréhensifs (cinétique chimique) de pyrolyse. Toutefois, les spécificités associées à leur développement (détermination des propriétés chimiques et thermophysiques des matériaux) et les temps de calcul que nécessite leur application, entraînent leur inadéquation pour une utilisation dans les tunnels. Par ailleurs, le nombre important de matériaux pouvant être impliqués en cas de sinistre au sein des tunnels constitue également une limitation non négligeable à leur emploi.

Généralement, les incendies au sein des tunnels sont initiés et entretenus par la décomposition thermique des matériaux en transit : marchandises transportées et matériaux constitutifs des véhicules routiers. Ces derniers, communs à de nombreux véhicules (véhicules légers comme poids lourds), sont pour beaucoup des polymères plastiques utilisés pour la conception des pare-chocs, gardes boues, rétroviseurs, joints, *etc.*, voire en substitution à l'acier pour certains éléments de carrosserie (*e.g.* plastiques à mémoire de forme ou antichocs).

C'est tout l'enjeu du travail de doctorat présenté dans ce mémoire. Il vise à développer, par l'intermédiaire d'une méthodologie innovante, une meilleure représentation du terme source des incendies de tunnel, considérant la complexité et la taille des domaines et la grande variabilité des conditions de décomposition qui y sont rencontrées.

Devant la multitude de matériaux polymères équipant les véhicules routiers, les matériaux retenus dans l'étude sont l'Acrylonitrile Butadiène Styrene (ABS) et l'Éthylène Propylène Diène Monomère (EPDM). L'ABS est très largement utilisé pour la construction des éléments composant l'enveloppe externe des véhicules (pare-chocs, garde boues, rétroviseurs, *etc.*) alors que l'EPDM est le principal élément qui compose les joints de portières permettant d'assurer l'isolation entre l'intérieur et l'extérieur du véhicule.

Le présent mémoire présente l'approche innovante de modélisation de la décomposition thermique de ces deux polymères développée au cours de ce doctorat, dans des conditions représentatives de celles rencontrées au sein des tunnels. Les modèles mathématiques prédictifs développés sont basés sur une campagne expérimentale menée à une échelle dite matériau à l'aide d'un cône calorimètre à atmosphère contrôlée couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Les résultats obtenus permettent de décrire l'évolution de la cinétique de décomposition de ces différents matériaux, dans des conditions variables et représentatives de celles rencontrées localement lors d'un incendie en tunnel routier, notamment vis-à-vis des éclaircissements énergétiques reçus par les matériaux et de la concentration locale d'oxygène.

Le premier chapitre de ce mémoire permet de dresser un état de l'art de la décomposition thermique et de la combustion au sein des infrastructures atypiques que sont les tunnels. Dans un second temps, sont abordées les caractéristiques des deux matériaux étudiés, puis leur décomposition thermique. Dans un dernier temps, les différentes approches actuelles de modélisation de la cinétique de décomposition thermiques des solides sont présentées et analysées du point de vue de leurs avantages et inconvénients.

Le second chapitre est consacré à la présentation du modèle prédictif de simulation de la décomposition thermique d'un matériau développé au cours de cette étude. La méthodologie employée pour parvenir à la construction est exposée et discutée. Sont également présentés les critères utilisés pour valider la construction du modèle numérique et attester de la qualité des résultats obtenus. Dans un second temps, le modèle développé est appliqué à un matériau pour lequel la cinétique de décomposition est déjà connue. La comparaison des données expérimentales et numériques permet d'attester de la pertinence d'une telle approche numérique.

Le troisième chapitre présente en premier lieu l'influence de l'environnement de décomposition sur la décomposition des polymères solides. En second lieu, l'étude de la décomposition thermique en cône calorimètre à atmosphère contrôlée, des deux matériaux sélectionnés (ABS et l'EPDM) est présentée. Les résultats obtenus permettent d'appréhender le comportement thermique de chacun de ces matériaux selon les paramètres de l'étude, représentatifs d'une décomposition thermique et d'une combustion confinée sous-ventilée : l'éclairement énergétique incident et la concentration locale d'oxygène. Ils fournissent également les données nécessaires au développement et à la validation du modèle de simulation de la décomposition thermique.

Cette analyse est complétée par une campagne d'essais visant à déterminer l'impact énergétique de la flamme sur la cinétique de décomposition du matériau ABS.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation de la construction, de la validation et de l'emploi de modèles prédictifs de la décomposition thermique, basés sur l'utilisation de la méthodologie développée au second chapitre. Ce travail est réalisé pour les deux matériaux de l'étude. Sont mis en avant les résultats obtenus en termes de prédiction de la décomposition thermique via l'utilisation de différents modèles, ainsi que les avantages et les limites à l'utilisation de la méthodologie proposée.

En dernier lieu sont dressées les conclusions et perspectives du présent travail.

POSITIONNEMENT DE L'ETUDE

SOMMAIRE DU CHAPITRE

1.1	Approche physique des incendies en tunnel	7
1.2	Décomposition thermique des solides	17
1.2.1	Décomposition thermique des solides, notions génériques	18
1.2.2	Décomposition thermique d'un polymère solide	19
1.2.3	Description des phénomènes de décomposition thermique	20
1.2.4	Mécanisme physique de décomposition	22
1.2.5	Phénomène de combustion en tunnel	25
1.2.6	Initiation et maintien de la combustion	25
1.3	Décomposition thermique de polymères de véhicules routiers	28
1.3.1	L'Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS)	29
1.3.2	L'Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)	33
1.3.3	Conclusion sur la décomposition thermique	36
1.4	Modèles prédictifs de la décomposition thermique	36
1.5	Conclusion du chapitre	44

Ce premier chapitre a pour enjeu de définir le contexte du sujet et la particularité des feux en tunnels. Les mesures de sécurité qui sont mises en œuvre reposent sur l'utilisation de codes CFD. Au cours des calculs de dimensionnement de ces mesures, le feu est décrit par l'intermédiaire de courbes empiriques prescrites de puissance, qui montrent de nombreuses limites. En ce sens, il convient de mieux décrire l'évolution de la puissance des foyers et de la quantité de fumées qui sont émises lors de ce type de sinistre. Ces deux paramètres reposent alors sur une description la plus précise possible de la vitesse de perte de masse des matériaux mis en jeu et ainsi de la décomposition thermique.

Dans une première section, est présentée une approche simplifiée du processus d'incendie en tunnel routier. Elle permet de faire le lien entre l'incendie et les processus physico-chimiques en interaction qui se produisent. Elle montre en outre, la corrélation entre l'évolution de l'incendie et la décomposition thermique des matériaux impliqués.

Dans la seconde section, sont définies les problématiques de décomposition thermique et de combustion des matériaux polymères, au sein des infrastructures particulières que sont les tunnels.

Dans la troisième section, la décomposition thermique des deux polymères solides de l'étude (l'ABS et l'EPDM), jouant un rôle prépondérant dans l'évolution de l'incendie, est présentée.

Enfin, dans une quatrième partie, une synthèse des différentes approches de la simulation de la décomposition thermique des matériaux solides est réalisée. Elle permet la mise en perspective des différents types de modèles utilisés à ce jour pour décrire la décomposition thermique des matériaux en cas d'incendie. Elle est complétée par une synthèse des avantages et des limites de chacun de ces modèles.

1.1 Approche physique des incendies en tunnel

Depuis la fin des années 1990 et le début des années 2000, avec la survenue consécutive de sinistres majeurs, tels que les incendies du tunnel du Mont-Blanc (Lacroix, 2001), du Saint-Gothard ou des Tauern, les incendies en tunnels constituent une préoccupation majeure des pouvoirs publics et des opérateurs du fait de leur dangerosité et de leur impact économique sur les voies de transport.

Bien que les statistiques (Bundesministerium für Verkehr Innovation und Technologie, 2009; Bureau d'Enquêtes sur les Accidents de Transport Terrestre, 2007, 2008; Perard, 1996; Ruckstuhl, 1990) démontrent que les incendies se produisent moins fréquemment dans les tunnels routiers que sur le réseau routier « à l'air libre », leurs conséquences peuvent être bien plus sérieuses, le caractère encloué des infrastructures impactant fortement le phénomène d'incendie.

La concentration en dioxygène est un facteur influençant fortement la combustion et la cinétique de l'incendie, notamment dans les milieux sous-ventilés. Il est indispensable à l'initiation et au maintien de la réaction chimique de combustion. Dans un local fermé ou partiellement fermé, la concentration en dioxygène diminue du fait de sa participation à l'incendie. Après un certain temps, elle fait défaut, ce qui ne permet pas la pérennisation du phénomène de combustion.

Deux grandes familles d'incendie sont rencontrées classiquement pour des incendies de compartiment (Drysdale, 2011; Karlsson & Quintiere, 1999), selon que l'évolution est limitée soit par la quantité de combustible en présence, soit par la ventilation.

Dans le premier cas, l'évolution de l'incendie est limitée par la quantité, le type et la géométrie des combustibles impliqués. Dans le second cas, c'est la concentration d'oxygène qui dicte l'évolution de l'incendie, sa raréfaction entraînant une perturbation du phénomène de combustion pouvant en théorie conduire à l'extinction.

Les tunnels sont des infrastructures partiellement enclouées qui peuvent être, sous certains aspects, considérés comme des milieux confinés. En pratique, ils ne le sont que peu souvent d'une manière globale, mais peuvent l'être localement. En effet, tandis que les conditions de ventilation d'un tunnel ont pour enjeu de prévenir l'apparition d'un confinement lors d'un incendie, la grande ampleur des foyers dans ce type de milieux et la consommation importante d'oxygène, peuvent conduire au fait que localement, les conditions sont assimilables à des milieux semi-confinés sous ventilés.

Une synthèse des informations sur le développement des incendies et des régimes associés peut être consultée au Chapitre 13 de l'ouvrage de Beard et Carvel (Beard & Carvel, 2012).

Dans un tunnel routier, les conditions de cloisonnement (stratification des fumées à haute température, effet four lié au rayonnement des parois, *etc.*) impliquent une montée en puissance très rapide de l'incendie. Les fortes températures atteintes, le rayonnement du foyer, l'opacité et la toxicité des fumées dégagées (qui s'accumulent en partie haute, sous la voûte du tunnel et se répandent dans la galerie) constituent autant de facteurs pouvant présenter un risque important, tant sur les usagers présents, les services de secours intervenant ainsi que sur les structures elles-mêmes (Centre d'Etude des TUNNELS, 2003). Cette notion de risque peut être mise en lien avec les travaux de Guillaume (Guillaume, 2006a) et la description du triptyque température, fumées (toxicité et opacité) et rayonnement définissant les conditions de tenabilité pour les usagers en fonction de seuils. Toutefois, les effets du feu ne sont pas discutés plus avant dans ce mémoire.

Dans le cadre d'une démarche de prévention des risques, en cas d'incendie, il convient de prendre les mesures appropriées en vue de sauvegarder les usagers transitant dans le tunnel tout en s'assurant d'une certaine intégrité des systèmes et de l'infrastructure. La gestion du risque incendie dans un tunnel routier est très spécifique puisque le risque potentiel provient principalement des éléments extérieurs apportés au « système tunnel » dans le cadre de son exploitation (véhicules en transit) et non intrinsèquement des installations. En effet, l'infrastructure elle-même, le plus souvent faite de béton, de roche ou d'autres matériaux incombustibles, ne présente pas de risque direct d'incendie. Pour le cas français, c'est d'ailleurs également vrai pour tous les autres dispositifs permettant l'opérationnalité du tunnel en conditions normales (éclairage, système de ventilation) ou dégradés (éclairage de sécurité, niche de secours, désenfumage) qui sont, ainsi que leurs alimentations électriques respectives, protégés contre l'incendie ou au minimum limités en terme de potentiel combustible (Ministère de L'intérieur, 2000). Le risque induit par la présence de ces équipements est donc très largement inférieur à celui lié aux véhicules en transit dans l'infrastructure (CETU, 2003).

Le risque provient donc majoritairement des véhicules qui transitent dans le tunnel et qui peuvent d'une part générer le sinistre et d'autre part l'entretenir et le propager du fait du pouvoir calorifique apporté.

En tunnel, l'approche de sécurité incendie se base principalement sur un principe d'atténuation des conséquences d'un sinistre établi. En effet, la prévention du risque est très limitée dans la mesure où elle ne peut se traduire que par une restriction du trafic (limitation du tonnage des poids lourds) où à l'interdiction de circulation pour certains types de véhicules (Transport de Matière Dangereuse (TMD) par exemple). L'atténuation des conséquences d'un sinistre revêt donc un caractère prioritaire dans la politique de sécurité en tunnels routiers.

Elle fait appel en premier lieu à la notion de résistance au feu² des structures et à la réaction au feu³ des équipements. L'enjeu est d'éviter d'une part un effondrement de la structure et d'autre part la propagation d'un incendie potentiel aux éléments constitutifs du tunnel (réseau d'éclairage, de ventilation, etc.) mais également de s'assurer de leur disponibilité et fonctionnement en cas d'incendie dans le tunnel. La réponse à cette problématique est atteinte par l'emploi de matériaux incombustibles ou à faible pouvoir calorifique. En pratique, ce pilier de la prévention du risque incendie en tunnel est facile à mettre en œuvre dans le cadre de la construction d'un nouvel ouvrage. Dans le cas de la réfection d'un ouvrage déjà existant, cela peut parfois poser plus de problèmes. Bien que les infrastructures aient systématiquement été construites au fil des époques en matériaux incombustibles (pierre, mortier, béton), il n'en a pas toujours été de même pour les équipements électriques et mécaniques concourant à l'opérationnalité du tunnel et la mise à niveau des équipements précités peut parfois engendrer des coûts importants.

En second lieu, les mesures d'atténuation s'appuient sur les dispositifs permettant d'assurer la mise en sécurité des usagers comme illustré par la Figure 1.

² La résistance au feu indique le temps durant lequel, lors d'un incendie, un élément de construction conserve ses propriétés mécaniques.

³ La réaction au feu définit pour un matériau sa participation à l'incendie en tant que combustible.

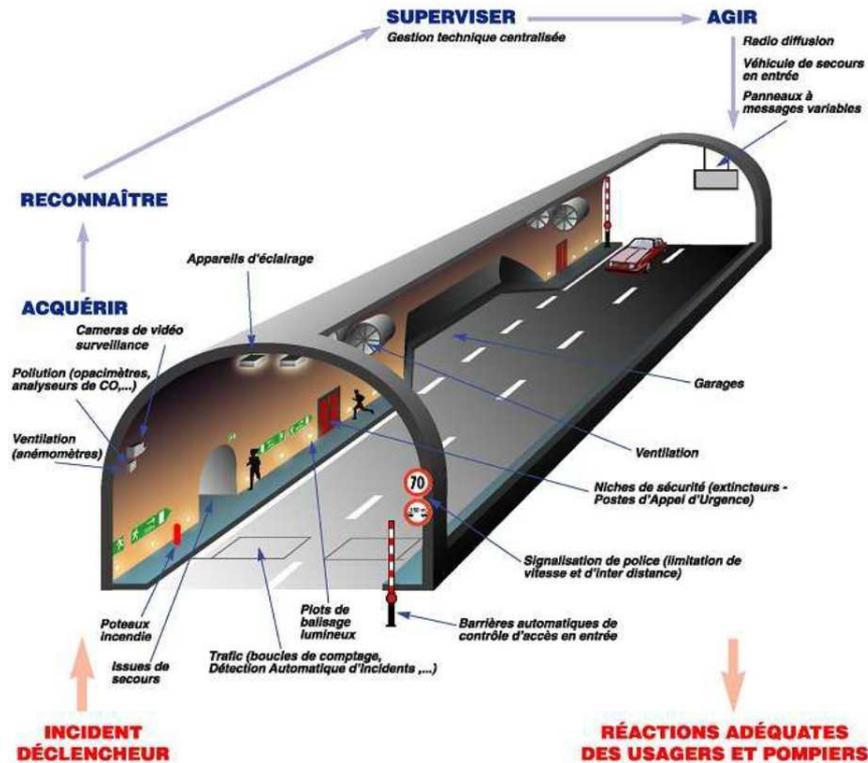


Figure 1 : Schéma de principe des différents dispositifs permettant d'assurer la sécurité en tunnel routier (extrait de (Ponticq, 2008))

Dans un tunnel routier, les éléments constructifs tels que les chemins d'évacuation, les trottoirs protégés, les niches d'incendie et les sorties de secours concourent à assurer la mise en sécurité. Les conditions dans lesquelles s'effectue cette mise en sécurité doivent, par ailleurs, être les plus favorables possibles. De fait, il est nécessaire d'évacuer ou de cantonner les fumées d'incendie pendant un maximum de temps pour permettre l'évacuation ou la mise à l'abri des usagers. Il existe différents types de ventilation dans une infrastructure de type tunnel (longitudinale, transversale, semi-transversale). Le choix d'un type est associé aux deux objectifs précités (évacuation et cantonnement des fumées). Le premier objectif consiste à créer un mouvement d'air d'un bout à l'autre du tunnel pour évacuer les fumées par l'une de ses têtes. Ceci ne peut se faire qu'à condition que le côté choisi pour pousser les fumées ait été préalablement évacué par les occupants. Dans ce cas, une ventilation de type longitudinale est utilisée. Le second objectif, quant à lui, consiste à créer une zone de cantonnement qui doit permettre de conserver une stratification des fumées au droit du foyer d'incendie le plus longtemps possible pour permettre l'évacuation par les deux côtés du tunnel. Dans ce deuxième cas, une stratégie de ventilation de type transversale ou semi-transversale est choisie. La définition de l'une ou l'autre des stratégies est fonction du type de tunnel (nombre de tubes, type de circulation), de sa géométrie, des effets de pression aux têtes, et du trafic autorisé dans l'ouvrage. Dans les deux cas, l'enjeu est de permettre l'évacuation des personnes vers les issues de secours dans des conditions de température, de visibilité et de rayonnement thermique reçu qui le permettent. Ces stratégies de ventilation permettent également un accès plus aisé au lieu de l'incendie aux services de secours. Des informations complémentaires sur les stratégies de ventilation peuvent être trouvées dans les ouvrages suivants (CETU, 2003; Ponticq, 2008).

La gestion de la sécurité en tunnel routier s'inscrit donc dans un contexte global, de la conception des infrastructures à la gestion opérationnelle du sinistre. Le dimensionnement des équipements permet d'assurer la mise en sécurité des usagers et la protection de l'infrastructure est donc primordiale. En pratique, les équipements dont le dimensionnement doit être défini sont les éléments de ventilation permettant le cantonnement ou l'évacuation des fumées d'incendie. L'histoire montre que les incendies de tunnels se produisent la plupart du temps à la suite de problèmes mécaniques impliquant des véhicules légers ou lourds ((Beard & Carvel, 2012) Chapitre 1). L'incendie lorsqu'il n'est pas maîtrisé dans les premières minutes par les usagers va croître jusqu'à impliquer un ou plusieurs véhicules.

Le dimensionnement des équipements de ventilation est alors basé sur une approche probabiliste permettant l'évaluation de différents scénarii d'incendie en fonction du type de tunnel et du trafic autorisé. Ces scénarii sont définis en termes d'évolution de la puissance d'un foyer décrit temporellement en fonction du type et du nombre de véhicules impliqués.

L'évaluation des risques porte donc sur le dimensionnement des incendies en fonction de différents scénarii de feu. Elle est ainsi basée sur une approche probabiliste permettant de décrire l'ampleur d'un incendie grâce à l'utilisation de courbes d'évolution de la température ou de la puissance de l'incendie en fonction du nombre et du type de véhicules impliqués et du temps.

Ces dimensionnements ne peuvent pas être effectués sur base d'essais grandeur réelle dans les tunnels, car ceux-ci sont coûteux, difficiles à instrumenter et surtout destructifs. Ainsi, pour dimensionner les équipements de ventilation opérationnelle, il est préférable de faire appel à des modèles numériques de mécanique des fluides (désignés par le terme anglais CFD pour Computational Fluid Dynamics). Ces modèles ont pour objet de déterminer l'évolution de l'incendie en fournissant des données sur :

- les températures atteintes ;
- les éclaircissements énergétiques imposés aux parois du tunnel et aux éléments combustibles situés à proximité de la source de l'incendie ;
- la quantité de fumée dégagée ;
- l'évolution des champs de vitesse des fluides ;
- l'évolution des concentrations gazeuses.

Les simulations apportent ainsi des éléments permettant le dimensionnement des structures⁴ (résistance au feu des éléments constructifs en fonction des températures atteintes) et des équipements de sécurité (ventilation opérationnelle basée sur la puissance thermique (MW) ou sur le débit fumigène ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)).

Bien que l'utilisation de modèles CFD présente de nombreux avantages, elle nécessite par ailleurs des données d'entrée, notamment concernant le foyer source de l'incendie. Celles-ci doivent être associées à un scénario d'incendie probable, pouvant survenir dans un tunnel en prenant en compte ses spécificités propres (longueur, nombre de tubes, nombre de voies de circulation, autorisation de passage de Poids Lourds (PL), autorisation de passage de matières dangereuses, *etc.*).

La détermination des puissances du foyer source d'incendie est basée sur des consensus empiriques. Ceux-ci sont nés au fur et à mesure de la survenue d'incendie de différentes ampleurs dans des tunnels en fonctionnement et d'essais grandeur réelle menés par différents laboratoires de recherche ou entités industrielles dont une synthèse est donnée dans ((Beard & Carvel, 2012) (Chapitre 12)).

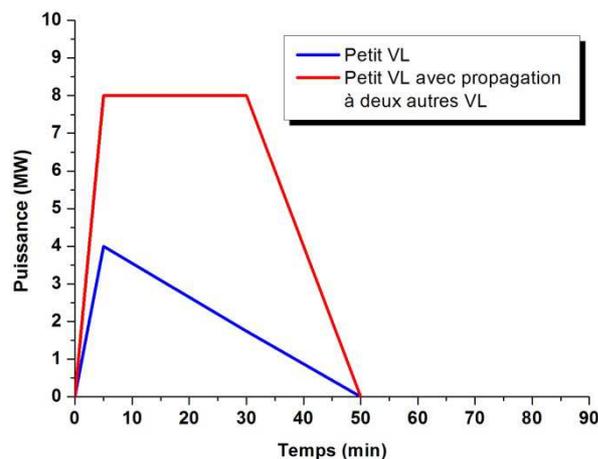
⁴ En réalité, les résultats de simulation apportent des informations complémentaires, mais le dimensionnement de la résistance au feu des structures est réalisé sur la base de courbes d'évolution de la température en fonction du temps qui correspondent à une sollicitation « enveloppe » pour la structure.

Dans plusieurs pays, les autorités administratives ont statué sur la définition de termes sources standardisés sans aucun consensus au niveau international. Pour le cas français, la circulaire n°2000-63 du 25 août 2000 (Ministère de L'intérieur, 2000) fait état de la nécessité de s'appuyer sur une étude spécifique des dangers (Centre d'Etude des Tunnels, 2003), considérant divers scénarii d'incendie et devant répondre à la question de l'adéquation entre le dimensionnement des équipements de sécurité et l'ampleur d'un incendie probable (puissance du terme source).

Les termes sources standardisés sont exprimés en taux de dégagement de chaleur (ou puissance par abus de langage⁵ et désigné par le terme anglais Heat Release Rate (HRR)) du foyer d'incendie. Il existe deux grands types de représentation du terme source par des courbes standardisées (cf. Figure 2).

- La première, dite en triangle, correspond à un feu isolé d'un véhicule léger (VL) sans propagation à un autre véhicule.
- La seconde, dite en trapèze, couvre quant à elle tous les autres cas d'incendie d'ampleur plus importante : feu d'un véhicule léger se propageant à un ou plusieurs véhicules adjacents, feu d'un fourgon ou d'un camion transportant des matières combustibles, voire dangereuses, etc.

La Figure 2 ci-après résume les types de courbes qui peuvent être utilisés comme références pour le dimensionnement des équipements de sécurité (Centre d'Etude des Tunnels, 2003).



Nota : VL : Véhicule Léger

Figure 2 : Exemple de courbes de puissance utilisées pour le dimensionnement de systèmes de sécurité en tunnel routiers (Extrait de (Centre d'Etude des Tunnels, 2003))

Le premier type de courbe est généralement peu utilisé car il s'agit d'incendies de faible ampleur, au cours desquelles les puissances atteintes ne sont pas problématiques pour la gestion du sinistre (elles peuvent toutefois l'être pour des tunnels à gabarit réduit). Le second type, plus largement utilisé, décrit un développement de l'incendie selon trois phases distinctes. La première correspond à l'initiation du phénomène et à la montée en puissance de l'incendie jusqu'à une valeur limite, fonction du type de du nombre de véhicules impliqués dans le sinistre. La seconde phase correspond à l'atteinte d'un palier de puissance qui ne peut théoriquement pas être dépassé, soit à cause de la limitation liée à l'apport d'oxygène au foyer d'incendie, soit à cause de la vitesse d'émission des combustibles gazeux, qui tend vers une

⁵ Dans ce mémoire les termes puissance, taux de dégagement de chaleur et HRR seront utilisés indifféremment

valeur asymptotique au fur et à mesure de l'augmentation de l'énergie reçue par le solide. Enfin la troisième phase correspond à un déclin de la puissance de l'incendie, dès lors limité par la quantité de combustible présente qui régresse, jusqu'à atteindre l'extinction une fois la consommation complète des combustibles impliqués.

Bien que quelques disparités dans le choix des valeurs maximales permettant de dimensionner les foyers sources en fonction des pays existent, ces valeurs tendent à s'harmoniser grâce à un travail de collecte de données organisé par l'AIPCR⁶ (AIPCR, 1999), largement alimenté par des expérimentations à grande échelle (EUREKA 499, 1995) et le travail de certains auteurs (Ingason, 1995; Lacroix, 1997). Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 1.

Type de véhicule	Puissance maximale atteinte (MW)
Petit VL	2,5
Grand VL	5
2-3 VL	8
Grand VL puis Petit VL	
Camionnette	15
Autobus	20
Poids lourd avec matières combustibles (cas général)	20-30
Poids lourd (essais EUREKA)	100-120
Camion-citerne	200-300

Tableau 1: Puissances maximales pouvant être atteintes par un incendie pleinement développé en fonction des véhicules impliqués

Le document de référence édité par l'AIPCR est cependant quelque peu daté⁷. Face à l'évolution des matériaux utilisés pour la conception des véhicules et notamment l'utilisation des polymères plastiques possédant un fort pouvoir calorifique, il est raisonnable de penser que la puissance dégagée par un incendie de véhicule léger ou lourd soit aujourd'hui sous-évaluée. Différents auteurs ou organismes s'attachent ainsi à essayer de mieux décrire l'évolution de l'incendie du point de vue de la puissance. Des valeurs sont disponibles dans la littérature concernant la puissance dégagée par des incendies de véhicules en milieu encloués, les sources suivantes en offrent une synthèse (Beard & Carvel, 2012; Cheong et al., 2008; Ingason, 2006).

En outre, les scénarii d'incendie employés en France (Centre d'Etude des Tunnels, 2003) prescrivent plus en détail les conditions de montée en puissance et d'évolution de l'incendie en fonction du nombre et du type de véhicules impliqués. Le Tableau 2 présente les valeurs proposées et l'évolution temporelle du foyer d'incendie, pour chaque scénario prescrit par l'annexe C du guide des études spécifiques de danger du CETU.

⁶ L'Association Internationale Permanente des Congrès de la Route (AIPCR) est une association à but non lucratif, créée le 27 avril 1909. Elle a pour objectifs de veiller au développement et à la diffusion des meilleures pratiques, à la diffusion d'outils efficaces d'aide à la décision en matière de routes et de transport routier.

⁷ Une révision de ce document est actuellement à l'étude, mais elle fait l'objet d'un manque de consensus entre les différents états

Type de véhicule	Puissance maximale atteinte (MW)	Durées caractéristiques (min)		
		Montée en puissance	Palier de puissance	Phase de déclin
Petit VL	4	5	0	45
Grand VL	8	5	0	45
3 VL - propagation à $t_0 + 5$ et $t_0 + 15$ minutes	8	5	25	20
Grand VL suivi d'un petit VL à 10 minutes	8	5	25	20
2 Grand VL et un petit VL - propagation à $t_0 + 5$ et $t_0 + 10$ minutes	15	10	20	15
2 Grand VL et un petit VL - propagation à $t_0 + 5$ et $t_0 + 15$ minutes	15	10	20	15
Fourgon (chargement bois)	15	5	30	10
Fourgon (chargement liquide combustible)	15	5	60	15
PL sans chargement	30	10	0	45
PL (charge faiblement combustible)	30	10	50	30
PL (charge très fortement combustible)	100	10	40	20
PL (10 T de chargement liquide combustible)	100	10	60	20
PL (20 Tonnes de chargement liquide inflammable)	200	10	60	30

VL : Véhicule Léger ; PL : Poids Lourd

Tableau 2 : Puissances maximales des foyers pour chacun des scénarii prescrits par le CETU (Centre d'Etude des Tunnels, 2003) et évolution temporelle du foyer.

Les données consignées dans ce tableau confirment que l'évolution d'un foyer en tunnel est très liée au type et au nombre de véhicules impliqués. Ainsi, les valeurs de puissance s'échelonnent de 8 à 200 MW. En complément, l'évolution temporelle de l'incendie est également sujette à de fortes variations.

Dans le cadre d'essais grandeur réelle en tunnels, pour chaque type de véhicules, la quantification des effluents gazeux a permis le calcul de la puissance maximale atteinte. En effet, bien qu'il existe plusieurs méthodes de détermination du paramètre de puissance d'un incendie (Guillaume, 2006b) et que certaines de ces méthodes puissent être appliquées au cas particulier des tunnels routiers (Lönnermark, 2005), l'évaluation de la déplétion d'oxygène est systématiquement utilisée. Le paramètre de puissance dans le cas des tunnels est donc calculé sur la base des équations de calorimétrie développées par Parker (Parker, 1984) et Janssens (Janssens, 1991), établies sur la base des travaux de Thornton (Thornton, 1917). Ces équations ont par la suite été adaptées par divers auteurs pour permettre des calculs en tunnels (Curtat, 2001; Ingason et al., 1994).

Toutefois, le calcul de la puissance atteinte par un incendie de tunnel fait l'objet d'une erreur importante du fait des incertitudes de mesures (méthode de mesure, nombre et types de capteurs utilisés), de la méthode de calcul du HRR par déplétion d'oxygène utilisée mais également des caractéristiques infrastructurelles du tunnel. Une synthèse d'Ingason et Lönnermark a récemment été publiée dans l'ouvrage Handbook of Tunnel Fire Safety (Beard & Carvel, 2012) (Chapitre 14) et fait état d'une incertitude pouvant atteindre 25%.

Les courbes présentées en Figure 2, servent ainsi de base à la modélisation d'un foyer d'incendie dans le cadre de l'utilisation de modèles numériques. Même si ces modèles essaient de prendre en compte la grande variabilité de comportement et de chargement des véhicules, leur construction est basée sur des données expérimentales et est entachée d'une erreur importante. Ils doivent donc être considérés avec une grande précaution. En effet, en pratique, d'importantes fluctuations dans la dynamique de l'incendie sont observées, dont les modèles simplifiés, par essence, ne tiennent pas compte. Un exemple d'évolution de puissances de différents incendies est présenté en Figure 3 qui illustre les fortes non-linéarités pouvant être observées.

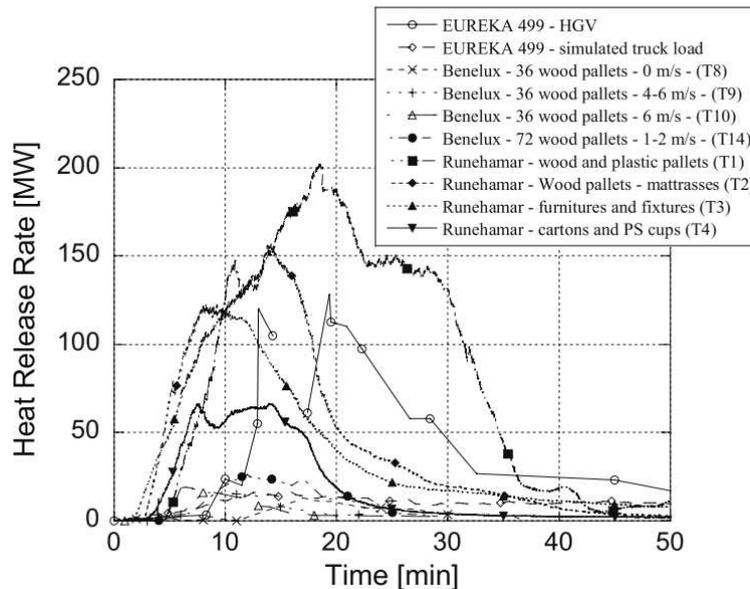


Figure 3: Courbes de puissances d'incendies en tunnels (Extrait de (Lönnermark, 2005))

Certains auteurs (Ingason, 2006; Ingason, 2005; Lacroix, 1997) se sont attachés à améliorer la précision des modèles utilisés, en décrivant par des lois, les différentes phases d'un incendie de tunnel, notamment lors de la phase de montée en puissance. Ces lois peuvent être classées en trois catégories dont (Ingason, 2009) a récemment établi un état des lieux.

- Lois linéaires : ce sont celles classiquement recommandées par les organismes tels que le CETU (Centre d'Etude des Tunnels, 2003). Elles impliquent une phase de croissance de la puissance linéaire, de zéro jusqu'à un maximum fixé, puis elles assument un palier de puissance constant puis une décroissance linéaire de la puissance maximale jusqu'à retrouver une valeur nulle.
- Lois quadratiques : ces lois, ont été définies par (Heskestad, 1882) et sont aujourd'hui prescrites par certains organismes (National Fire Protection Association, 2006, 2015) pour le dimensionnement d'infrastructures de génie civil. Elles prennent une forme quadratique pour exprimer la montée en puissance de zéro jusqu'à un maximum fixé. Elles se focalisent sur la montée en puissance et ne prescrivent pas l'évolution de l'incendie après l'atteinte du maximum. Il est courant dans le cas des tunnels d'assumer un palier de puissance constant puis une décroissance exponentielle de la puissance maximale jusqu'à une asymptote à zéro.

- Lois exponentielles : développées par (Ingason, 2006; Ingason, 2005) et basées sur les travaux de (Numajiri & Furukawa, 1998), ces lois se distinguent des autres par le fait qu'une loi unique de forme exponentielle est utilisée pour décrire l'ensemble des phases de développement du feu. Elles ne sont cependant applicables qu'aux cas où l'incendie est contrôlé par le combustible et où le palier de puissance est négligeable ou très court. Ingason a, depuis, proposé une amélioration de cette représentation (Ingason, 2009) qui permet dès lors d'imposer un palier de puissance plus long.

Une allure générale décrivant l'évolution d'un incendie selon le type de loi utilisé est présentée en Figure 4.

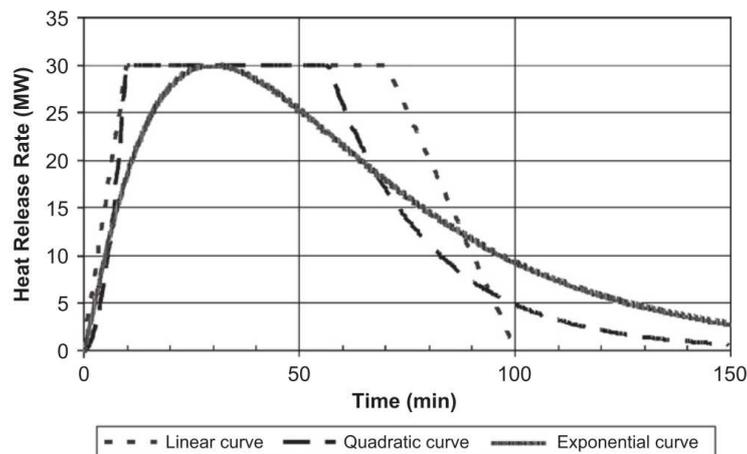


Figure 4 : Allure générale de l'évolution d'un incendie de tunnel selon les différents types de lois existants (Extrait de (Ingason, 2009))

Bien que de nombreux efforts aient été fournis pour améliorer la représentation de la cinétique des incendies de tunnels, les lois utilisées restent des simplifications fortes de l'évolution réelle des incendies. Elles trouvent d'ailleurs leurs limites dans l'expression de scénarii basés sur des situations complexes, telles que la propagation d'un incendie primaire à des sources secondaires qui ne peuvent être représentées de manière réaliste. En effet, la représentation actuelle concernant ce type de scénarii revient à additionner la puissance potentiellement atteinte par chacun des véhicules impliqués et à considérer un temps d'ignition identique pour chacun des véhicules (Centre d'Etude des Tunnels, 2003; Cheong et al., 2008). Bien que cette représentation soit favorable en terme de dimensionnement d'équipements de sécurité, puisqu'elle encourage à majorer largement la puissance pouvant réellement être atteinte, elle n'est pas pour autant satisfaisante. D'une part, elle ne traduit aucunement le développement réaliste d'un incendie et d'autre part, elle engendre, *in fine*, des coûts importants liés au surdimensionnement des équipements de sécurité.

Les représentations utilisées aujourd'hui dans un cadre réglementaire permettent d'obtenir une bonne réponse en termes de dimensionnement des équipements de sécurité concourant à la mise en sécurité des usagers en cas de sinistre. Toutefois, elles ne peuvent être utilisées que dans un cadre restreint et limité. De nombreux acteurs de la sécurité incendie en tunnel, souhaitent mieux comprendre la dynamique d'incendie dans ce type d'infrastructures en vue d'étendre leur expertise. En effet, il existe encore à ce jour, des manques dans la compréhension des phénomènes de transition qui porte un incendie localisé d'une ampleur modérée à des phénomènes dont l'échelle est difficilement imaginable (Lönnermark & Ingason, 2005). Ces transitions et les paramètres qui les favorisent ou les défavorisent doivent

être cernées avec plus de précision en vue de ne plus se limiter au seul dimensionnement d'incendie mais d'aller plus loin en envisageant par exemple des études fines concernant des cas particuliers d'incendie, ou encore de la reconstitution de sinistre.

En effet, ces représentations permettent de décrire l'évolution de l'incendie de manière mathématique, alors qu'il s'agit en premier lieu de la manifestation de processus physiques et chimiques, en interaction, qui permettent la naissance et le développement d'un incendie. Alors que la démarche de sécurité incendie dans les tunnels routiers ne s'intéresse quasiment exclusivement qu'aux mouvements aérauliques sous la voûte du tunnel, les fumées d'incendie peuvent être considérées comme l'élément résultant d'un processus global. Ainsi, l'étude de la ventilation d'un tunnel, bien qu'indispensable, ne favorise pas pour autant la compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant en amont et concourant à former les fumées d'incendie. Apparaît alors, dans une optique de compréhension globale, la nécessité de décrire de ce processus global d'incendie dans son intégralité et celle de faire apparaître l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui le composent et des facteurs qui les influencent. Ce n'est que par ce biais qu'il est alors possible de mieux appréhender les phénomènes d'incendie, d'évaluer les processus qui concourent à l'initiation, la propagation et favorisent le plein développement d'un incendie de tunnel pour évaluer les modes et moyens d'action possibles pour enrayer la cinétique du sinistre.

Il est possible de catégoriser les différents éléments qui composent le processus d'incendie de manière simpliste. En ce sens les fumées d'incendie deviennent la résultante du phénomène de combustion, qui ne peut se produire qu'en présence d'une énergie permettant d'initier la réaction chimique mettant en jeu l'oxygène de l'air et un combustible gazeux qui provient de la décomposition (sous l'effet de la chaleur) d'un solide ou d'un liquide. C'est le triangle du feu. Le schéma ci-dessous reprend de manière très simplifiée la survenue et l'entretien d'un incendie en tunnel. Il permet de mettre en évidence les différents éléments clefs sur lesquels baser l'analyse fine en vue de mieux caractériser le phénomène global.

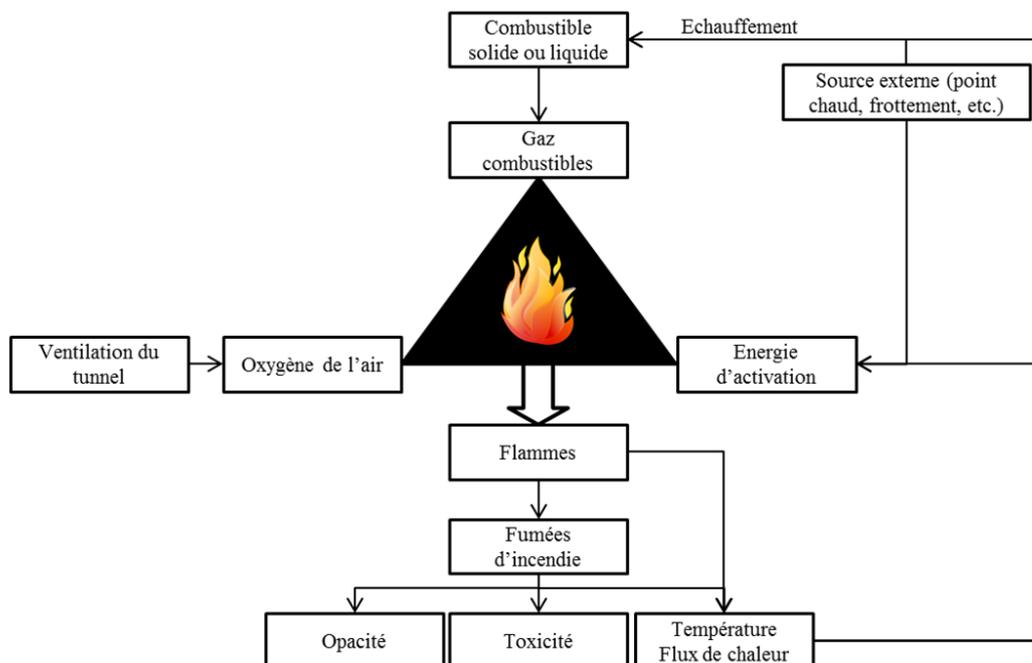


Figure 5: Schéma du processus d'initiation et d'entretien d'un incendie en tunnel sur la base du triangle du feu

Dans le cas des tunnels, les facteurs influençant l'incendie diffèrent par rapport à un incendie en milieu ouvert. Il convient donc de déterminer quels sont ces facteurs et à quelle échelle ils jouent un rôle prépondérant sur les processus précités. Dans le cadre de sa compréhension fine, un incendie de tunnel doit être abordé par une approche de décomposition thermique des combustibles impliqués dans le phénomène qui sont le vecteur des flammes et donc des fumées mais également de l'évolution de l'incendie.

Par ailleurs, la considération des combustibles impliqués dans les incendies n'est que très sommaire. Aucun modèle existant à ce jour prend en compte les matériaux réellement impliqués dans le sinistre et responsables de la propagation de l'incendie dans sa phase de croissance (matériaux constitutifs des véhicules).

En complément, le risque lié à l'incendie en tunnel ne se résume pas à la seule puissance du phénomène. Les modèles utilisés à ce jour ne prennent pas en compte le débit fumigène des matériaux de même que la toxicité des fumées émises. Ces paramètres, intrinsèquement liées à la nature des matériaux présents, peuvent être prépondérant dans la prise en compte de la mise en sécurité des usagers.

Outre les marchandises transportées par les véhicules lourds, certains matériaux sont communs à de nombreux véhicules. C'est le cas de nombre de polymères plastiques qui sont utilisés par les constructeurs automobiles pour les pare-chocs, pneus, rétroviseurs, essuie-glaces, joints, etc. mais également en remplacement de l'acier pour certains éléments de carrosseries (plastiques à mémoire de formes). Ces polymères plastiques sont largement utilisés en raison de leurs faibles coûts et de leurs propriétés de légèreté, de souplesse et de résistance mécanique. Devant la multitude de matériaux polymères équipant les véhicules routiers, le choix des matériaux à étudier s'est porté sur un ABS et un EPDM. L'ABS est très largement utilisé pour la construction des éléments composant l'enveloppe externe des véhicules (pare-chocs, garde boues, rétroviseurs, etc.) alors que l'EPDM est le principal élément qui compose les joints de portières permettant d'assurer l'isolation entre l'intérieur et l'extérieur du véhicule.

Ces matériaux ont été définis comme prioritaires à étudier. En effet, ils sont généralement ceux qui sont impliqués dans les premières phases de l'incendie. Leur implication dans le phénomène va favoriser le développement de l'incendie et autoriser sa propagation à l'ensemble du véhicule (ABS) comme à l'intérieur de celui-ci (EPDM).

La prochaine section dresse un état de l'art de la décomposition thermique des polymères. Elle permet d'appréhender brièvement les différents phénomènes concourant à l'initiation d'un incendie et à son développement. Par la suite, est décrit le comportement spécifique des deux matériaux étudiés dans le cadre de ce mémoire.

1.2 Décomposition thermique des solides

Lors d'un incendie, il est possible de dissocier une phase solide où se produisent des phénomènes physiques et chimiques de transformation et la phase gazeuse où se produisent les réactions chimiques responsables de l'apparition de la flamme. Les phénomènes en phase gazeuse sont donc en lien étroit avec ceux se produisant en phase solide (modifications structurelles, réarrangements chimiques) et sont également dépendants des propriétés aérodynamiques et caractéristiques du milieu (confinement, sous-ventilation). Il faut donc distinguer les notions d'échauffement, de décomposition thermique et de combustion que la section ci-après s'attache à décrire.

1.2.1 Décomposition thermique des solides, notions génériques

1.2.1.1 Polymère solide

En science de l'incendie, le terme solide est généralement utilisé pour décrire les polymères solides. Un polymère est une substance composée de molécules caractérisées par la répétition d'un ou plusieurs atomes ou groupes d'atomes, liés les uns aux autres en nombre suffisant pour entraîner une série de propriétés qui ne varient pas de façon significative par addition ou suppression de plusieurs unités constitutives⁸. Si le nombre d'atomes ou de groupe d'atomes n'est pas suffisant pour que les propriétés ne varient pas par addition ou retrait d'unités consécutives, les polymères sont alors qualifiés d'oligomères.

Dans le cas le plus simple, un polymère dit régulier est une macromolécule, formée de la répétition de molécules identiques, désignées par le terme monomère ou motif de répétition, liées de manière covalente⁹ dans un arrangement séquentiel unique (le cas échéant, il est dit irrégulier).

Dans des cas plus complexes, la macromolécule est constituée d'une chaîne principale (généralement désignée par le terme squelette), à laquelle peuvent s'adjoindre latéralement des atomes, chaînes, radicaux ou groupes fonctionnels qui sont désignés comme des substituants. Les différents substituants influent sur la stabilité de la macromolécule en permettant soit sa rigidification, soit son affaiblissement local. Dans ce cas précis, le polymère renferme des motifs différents, répartis au hasard ou selon des lois déterminées et sont définis par le terme copolymère.

Alors que la nature offre de nombreux exemples de polymères (coton, soie, laine, caoutchouc, cellulose, etc.), l'industrie chimique fabrique une très grande variété de polymères synthétiques (matières plastiques) en raison de leurs très bonnes propriétés physiques et chimiques soit pour des applications industrielles, soit en substitution de matières naturelles (bois, pierre, verre, *etc.*) utilisées pour la construction ou la fabrication des objets de la vie quotidienne.

Les polymères synthétiques sont la catégorie majoritairement utilisée aujourd'hui. Ils sont classés en deux grandes familles, fonction de leur nature :

- Les thermoplastiques : Polychlorure de Vinyle (PVC), Polyéthylène (PE), *etc.* Ils ont la capacité d'être fusibles à partir d'un seuil de température propre à chacun d'entre eux et de durcir en deçà de ce seuil (ils sont de ce fait recyclables). L'ABS est un thermoplastique.
- Les polymères thermodurcissables : Polyépoxyde (EP), Vinylester (VE), Polyuréthane (PU), *etc.* Après polymérisation, ils deviennent insolubles et infusibles. Ils ne peuvent donc être mis en œuvre qu'une seule fois et atteignent ensuite un état solide irréversible. De ce fait, ils ne sont pas recyclables. Les matériaux thermodurcissables sont généralement plus résistants que les thermoplastiques et offrent de bonnes performances de résistance électrique, mécanique, chimique ou encore thermique. L'EPDM appartient à cette famille de polymère.

Notons que dans cette étude, l'intérêt sera porté sur les polymères combustibles, l'ABS (polymère thermoplastique) et l'EPDM (polymère thermodurcissable). Les aspects de dégradation et de décomposition thermique présentés ici ne concernent que ceux-ci.

⁸ Définition officielle de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), organisation internationale non gouvernementale qui s'intéresse aux progrès en chimie.

⁹ Une liaison covalente est une liaison chimique dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un électron afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes. C'est une force qui produit l'attraction mutuelle entre atomes.

1.2.1.2 Dégradation et décomposition thermique

La dégradation et la décomposition thermique sont deux phénomènes distincts et cependant souvent associés. Généralement, dans le domaine de l'incendie, l'un ou l'autre des termes est utilisé pour décrire l'ensemble des processus physico-chimiques intervenant en surface et en profondeur d'un polymère lorsque celui-ci est soumis à une quantité d'énergie suffisante, nécessaire à une modification de ses propriétés. Cependant, d'une manière rigoureuse et en se basant sur la définition donnée par la norme (ISO 13943, 2008), les deux notions sont différenciées :

- Dégradation thermique : « *processus par lequel l'action de la chaleur ou de températures élevées sur un objet cause une détérioration d'une ou plusieurs propriétés* ». Les propriétés désignées par cette définition peuvent être physiques, mécaniques ou électriques
- Décomposition thermique : « *processus par lequel l'action de la chaleur ou de températures élevées sur un objet conduit à des changements de la composition chimique* ». Ainsi, la décomposition thermique entraîne des modifications structurales irréversibles du réseau moléculaire d'un polymère.

La définition de la décomposition thermique englobe celle de la dégradation thermique, puisque la modification structurelle du réseau moléculaire d'un polymère (*i.e.* modification de la structure chimique) engendre une modification de ses propriétés physiques, thermiques, mécaniques ou électriques. Le terme de décomposition thermique est systématiquement utilisé dans la suite de ce mémoire.

La décomposition thermique, qui s'initie du fait d'un apport d'énergie au solide par une source externe provoquant un échauffement, est un processus endothermique. Elle peut être divisée en deux phénomènes distincts que sont la pyrolyse et la thermo-oxydation. Ces deux termes font l'objet d'une description dans la suite du présent chapitre.

1.2.2 Décomposition thermique d'un polymère solide

1.2.2.1 Notion d'échauffement

Lorsqu'un polymère solide d'épaisseur L est soumis en surface à une énergie d'origine externe, celui-ci s'échauffe. Cet échauffement correspond à une augmentation de l'énergie interne E du solide selon sa capacité d'accumulation¹⁰. L'échauffement en surface du solide va entraîner une augmentation locale de température et l'énergie va être transmise en profondeur du solide principalement par le biais d'un phénomène de conduction. Ce phénomène résulte d'une hétérogénéité moléculaire et désigne la cession d'énergie cinétique emmagasiné par un atome ou une molécule, à l'atome/molécule adjacent. Ainsi, alors que l'énergie est maximale en surface du solide, elle va se transmettre en profondeur selon un gradient¹¹. Cette dernière notion et l'explication qui suit n'est vrai que dans le cas où le solide est thermiquement épais. Le caractère thermiquement épais d'un matériau peut être déterminé par le calcul du Biot radiatif qui ne sera pas développé ici.

¹⁰ Cette capacité d'accumulation est une notion complexe qui dépend majoritairement des propriétés intrinsèques du solide et notamment de sa capacité à absorber de l'énergie. En effet, si l'énergie apportée au solide est inférieure à celle que ses caractéristiques lui permettent de réfléchir, il ne sera constaté aucune augmentation durable de son énergie surfacique et interne.

¹¹ Généralement, en sciences de l'incendie et dans la mesure où le phénomène intervient en phase solide, il est plus courant de parler de gradient de température que d'un gradient d'énergie.

Si l'apport d'énergie en surface du solide est continu dans le temps et suffisant pour dépasser la capacité du matériau à dissiper¹² l'énergie, celle-ci va s'accumuler jusqu'à atteindre en surface celle nécessaire à la rupture des liaisons interatomiques. Par ailleurs, une partie de l'énergie absorbée est transmise en profondeur du solide. Trois zones distinctes peuvent alors être observées au sein du solide, comme l'illustre de manière schématique la Figure 6. Cette représentation a déjà été proposée par plusieurs auteurs (Marquis, 2010; Torero, 2013a).

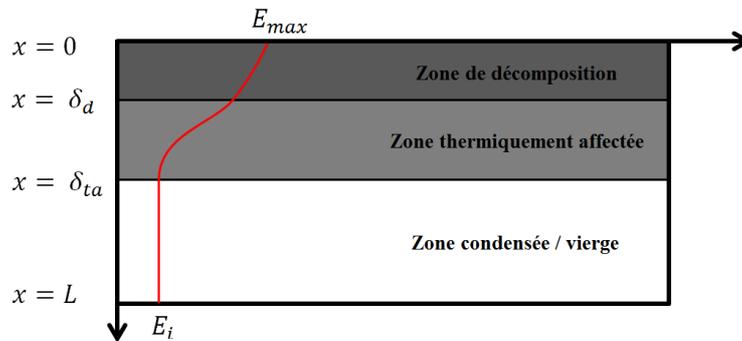


Figure 6 : Schéma illustratif du processus d'échauffement d'un polymère solide

- ¹ La première zone ($0 < x < \delta_d$), désignée par le terme zone de décomposition thermique est celle où l'énergie interne est maximale (E_{max}) et si élevée qu'elle permet la rupture des liaisons moléculaires.
- ² La seconde ($\delta_d < x < \delta_{ta}$), désignée comme la zone thermiquement affectée est celle où l'énergie interne augmente sans pour autant atteindre les valeurs seuils de rupture des liaisons chimiques.
- ³ Enfin, il subsiste une troisième zone dans le solide ($\delta_{ta} < x < L$), dite condensée ou vierge, où aucune augmentation d'énergie n'est constatée (E_i représentant l'énergie contenue dans le solide à la température du milieu dans lequel il est contenu).

Il faut noter que la représentation de la Figure 6 doit être considérée comme dynamique au sens où les limites des zones sont mobiles au cours du temps (régression de l'épaisseur). En effet, si l'énergie apportée au solide est au moins constante, la zone condensée va peu à peu disparaître au profit de la zone affectée thermiquement, puis de la même manière, la zone de décomposition se substitue progressivement à celle affectée thermiquement. Enfin, la surface régresse au fur et à mesure du processus.

1.2.3 Description des phénomènes de décomposition thermique

Le terme décomposition thermique est souvent associé à celui de pyrolyse¹³, terme défini comme « *la décomposition chimique d'une substance provoquée par l'action de la chaleur* » (ISO 13943, 2008). Plus rigoureusement, la pyrolyse inclut deux phénomènes distincts qui se produisent la plupart du temps simultanément dans des zones distinctes du

¹² La notion de dissipation d'énergie dans un solide est particulièrement délicate à décrire et à évaluer. Cependant, elle est la clé des phénomènes de dégradation et de décomposition thermique. En effet, si le solide est capable de dissiper (en son sein par phénomène conductif mais surtout dans l'environnement proche, à ses limites, par phénomènes convectif ou radiatif) plus, ou au moins autant d'énergie qu'il n'en reçoit, l'élévation d'énergie qu'il subit atteint rapidement une valeur seuil asymptotique. Le solide est alors en équilibre thermodynamique.

¹³ Etymologiquement, le terme pyrolyse, du grec ancien pyro (feu) et lysis (dissolution, dégradation, perte, désagrégation selon les sources) décrit la décomposition de la matière sous l'effet du feu.

solide : la thermolyse et la décomposition thermo-oxydative ou thermo-oxydation. Ces deux phénomènes se distinguent par la participation ou non de l'oxygène environnant aux modifications physico-chimiques de la matière sous l'effet de la chaleur. Les sections suivantes définissent ces deux termes. Dans la suite de ce mémoire, le terme pyrolyse est utilisé pour indiquer la concomitance des deux réactions précitées.

Il faut noter que les deux réactions sont souvent concomitantes dans un environnement contenant de l'oxygène. Ainsi, il est difficile de dissocier ces deux mécanismes de décomposition.

1.2.3.1 Décomposition par thermolyse

Dans un milieu anoxique ou fortement appauvri en oxygène (tel que c'est le cas en profondeur d'un matériau non poreux et homogène), lorsque l'énergie interne du solide augmente sous l'effet d'une sollicitation thermique, sa température augmente. Au-delà d'une certaine température, désignée comme température critique, l'énergie emmagasinée localement par le solide devient supérieure à celle nécessaire à la rupture des liaisons chimiques covalentes macromoléculaires. C'est le début du phénomène de thermolyse. La rupture de certaines liaisons du polymère sous l'effet de la chaleur est également appelée craquage thermique. Les macromolécules qui constituent le polymère vont alors se scinder en chaînes plus courtes. La rupture de ces chaînes peut prendre différentes formes (scissions aléatoires, réactions de dépolymérisation, réactions de réticulation) qui ont été largement décrites dans la littérature (Hirschler & Morgan, 2013; Pielchowski & Njugwana, 2005). Certaines courtes chaînes formées sont volatiles, combustibles ou incombustibles et vont émerger du solide pour former un mélange gazeux défini communément par le terme de gaz de pyrolyse.

1.2.3.2 Décomposition par thermo-oxydation

La réaction chimique thermo-oxydante, ou de thermo-oxydation se produit, par opposition à la thermolyse, dans un milieu oxydatif tel que l'air qui contient une importante part d'oxygène. Bolland et Gee (1946) ont décrit ce phénomène comme une succession de réactions chimiques simples, selon quatre étapes distinctes : initiation, propagation, branchement et terminaison. Au cours de ces différentes étapes et successivement, les liaisons faibles de la chaîne polymère après avoir été brisées sous l'action de la chaleur vont donner naissance à des radicaux qui vont réagir avec l'oxygène contenu dans l'air ambiant et avec d'autres espèces pour former des produits stables. Les différentes étapes de ce processus sont décrites dans le Tableau 3.

Etape d'initiation	$\text{PH} \rightarrow \text{P}^\bullet + \text{H}^\bullet$ $\text{PH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{P}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$
Etape de propagation	$\text{P}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{PO}_2^\bullet$ $\text{PO}_2^\bullet + \text{PH} \rightarrow \text{POOH} + \text{P}^\bullet$
tape de branchement	$\text{POOH} \rightarrow \text{PO}^\bullet + \bullet\text{OH}$ $\text{POOH} + \text{PH} \rightarrow \text{PO}^\bullet + \text{P}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{POOH} \rightarrow \text{PO}^\bullet + \text{PO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ $\text{PO}^\bullet + \text{PH} \rightarrow \text{POH} + \text{P}^\bullet$ $\bullet\text{OH} + \text{PH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{P}^\bullet$
Etape de terminaison	$\text{PO}_2^\bullet + \text{PO}_2^\bullet \rightarrow \text{POOP} + \text{O}_2$ $\text{PO}_2^\bullet + \text{PO}_2^\bullet \rightarrow \text{PO}^\bullet + \text{PO}^\bullet + \text{O}_2$ $\text{PO}_2^\bullet + \text{PO}_2^\bullet \rightarrow \text{produits inertes} + \text{O}_2$ $\text{P}^\bullet + \text{PO}_2^\bullet \rightarrow \text{POOP}$ $\text{P}^\bullet + \text{P}^\bullet \rightarrow \text{P} - \text{P}$

Tableau 3 : Réaction de thermo-oxydation des polymères selon (Bolland & Gee, 1946)

La décomposition par thermo-oxydation conduit à la formation en surface du solide d'un résidu carboné ou inorganique (goudron ou charbon fonction du polymère). À la surface de cette couche, la concentration des produits d'oxydation est maximale et décroît en profondeur. Par ailleurs, le charbon qui a une faible densité et donc de faibles propriétés mécaniques, peut facilement se fissurer, ce qui implique la continuation du phénomène plus profondément dans le solide.

1.2.4 Mécanisme physique de décomposition

De nombreux auteurs (Drysdale, 2011; Marquis, 2010; Torero, 2013a) ont décrit les phénomènes de décomposition thermique au sein d'un solide. La compréhension fine de ces phénomènes est nécessaire car elle conditionne la description du dégagement gazeux qui constitue le pilier de la réaction de combustion, de l'apparition de la flamme et de son maintien.

Lorsqu'un solide est soumis à une augmentation énergétique à sa surface, apparaît une onde de chaleur qui se propage en profondeur du solide grâce à un phénomène de conduction¹⁴. Avec l'élévation de température et à condition qu'elle soit suffisante pour initier le processus de décomposition thermique, vont se produire un ensemble de phénomènes physico-chimiques dont une expression détaillée est présentée sur la Figure 7 (Marquis, 2010; Torero, 2013a).

¹⁴ En réalité le transfert ne s'effectue pas uniquement par conduction, mais également par rayonnement si l'intégralité du rayonnement n'est pas absorbé en surface, par diffusion de l'air chaud ambiant dans les pores en profondeur du solide ainsi que par transfert radiatif volumique dans ces mêmes pores. Cependant, la conduction reste souvent (selon la porosité) le mode de transfert prépondérant.

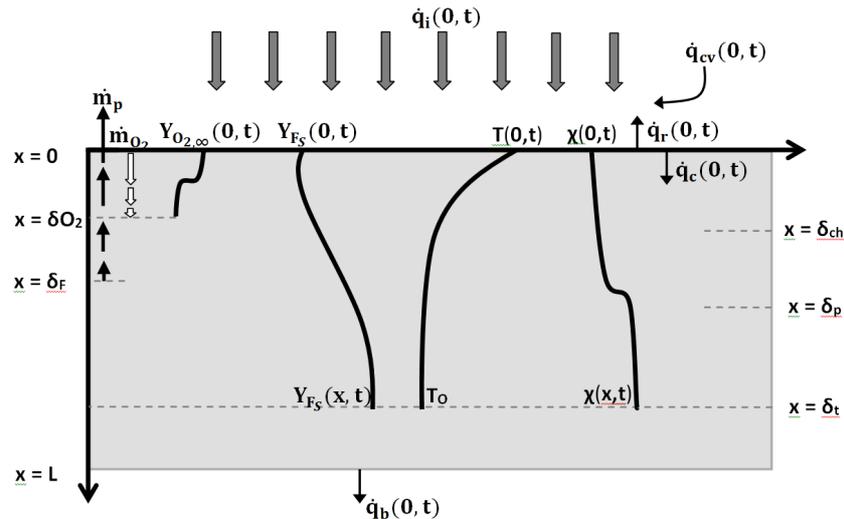


Figure 7: Schéma du processus de décomposition d'un polymère solide (Marquis, 2010; Torero, 2013a)

Le processus est considéré ici unidimensionnel selon l'axe x dans un solide d'épaisseur L considérée comme infinie. La surface supérieure du combustible qui reçoit la chaleur se situe à $x=0$ et l'ensemble des paramètres évolue au cours du temps t et de la profondeur du solide x .

L'énergie, sous forme de rayonnement ($\dot{q}_i(0,t)$) et de convection¹⁵ ($\dot{q}_{cv}(0,t)$) est reçue par le solide à sa surface ($x=0$). La part radiative de l'énergie reçue est partiellement rerayonnée ($\dot{q}_r(0,t)$)¹⁶, tandis qu'une part de l'énergie totale emmagasinée à la surface est transmise en profondeur du solide par conduction ($\dot{q}_c(0,t)$). Apparaît alors un gradient de température au sein du solide ($T(x,t)$). À ce stade, l'oxygène diffuse dans le solide (δ_{O_2}) selon une vitesse (\dot{m}_{O_2}) et un gradient massique ($Y_{O_2}(x,t)$). Sa diffusion est contrôlée par la structure même du solide et notamment par sa perméabilité ($\chi(x,t)$). À l'initiation du phénomène de craquage thermique, le front de décomposition s'établit jusqu'à la limite de la zone de décomposition (δ_F) et la température se transmet au sein du solide jusqu'à la limite de la zone condensée (δ_t). La diffusion de l'oxygène est mise en concurrence avec la devolatilisation des espèces gazeuses qui tendent à émerger du solide à une vitesse (\dot{m}_p) et de ce fait, peuvent restreindre la diffusion d'oxygène voire l'empêcher. Les réactions d'oxydation se produisent en surface du solide et forment une couche jusqu'à la limite (δ_{ch}). Au fur et à mesure de la décomposition, la quantité de solide diminue dans la zone de décomposition pour faire apparaître un gradient de fraction massique de solide ($Y_{FS}(x,t)$).

Il faut noter que ce schéma doit être considéré comme dynamique car la surface du matériau régresse au fur et à mesure de la décomposition thermique. Ainsi, la position de chacune des limites illustrées dans ce schéma évolue au cours du temps.

Il existe des différences notables dans la décomposition des polymères solides qui sont directement liées à leur structure chimique. Alors que certains polymères solides sont sublimés sous l'effet de la chaleur (naphtalène), d'autres passent par une phase de fusion

¹⁵ Au début du processus, lorsque la surface est à température ambiante, le processus de convection participe à l'augmentation de la température du solide car la couche d'air en surface de celui-ci absorbe une partie du rayonnement et sa température est par conséquent plus importante que celle du solide lui-même. Au fur et à mesure de l'avancement du processus, la température en surface du solide devient plus importante que celle de l'air et la convection de l'air ambiant a un effet inverse de refroidissement.

¹⁶ Plus rigoureusement, ce terme représente la radiosité qui, est l'expression du rayonnement total quittant une surface (réfléchi et émis).

(Polyéthylène). Drysdale (2011) propose différents schéma de décomposition qui permettent un classement des polymères solides.

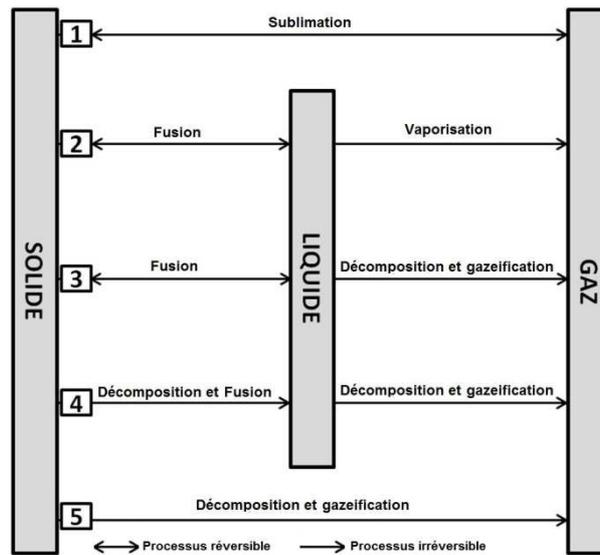


Figure 8: Mécanisme de décomposition thermique d'un polymère solide (Extrait de (Drysdale, 2011)).

Drysdale met en avant cinq possibilités distinctes pour la décomposition d'un polymère en fonction de sa structuration chimique et de ses constituants :

- 1 Sublimation : le polymère solide sublime directement en phase gazeuse sous l'effet de la chaleur (*e.g.* naphthalène)
- 2 Fusion et vaporisation : le polymère fusionne puis se vaporise sans subir de changement structurel (*e.g.* paraffine).
- 3 Fusion puis décomposition et gazéification : le polymère fusionne puis subit une décomposition thermique permettant la création de sous-produits gazeux (*e.g.* thermoplastique).
- 4 Fusion et décomposition puis décomposition et gazéification : dans ce cas, le polymère est décomposé et forme des sous-produits liquides qui vont à leur tour subir une décomposition créant ainsi des sous-produits gazeux (*e.g.* thermodurcissable)
- 5 Décomposition et gazéification : le polymère subit une décomposition qui induit la création de sous-produits gazeux (*e.g.* bois)

Ces différentes voies de décomposition sont primordiales dans l'étude d'un matériau. En effet, en connaissance des changements physiques du polymère et de ses sous-produits, il est possible, *a priori*, de prédire l'apparition d'une couche intumescence carbonneuse ou goudronneuse. Par ailleurs, excepté dans certains cas particuliers, le nombre de changement de phases subies par le polymère conditionne le nombre de sous espèces chimiques créées lors du processus de décomposition et leur ordre d'apparition. Ce dernier aspect est particulièrement important dans l'étude de la combustion, au regard des espèces combustibles qui peuvent être créées lors de la décomposition. En effet, certains polymères peuvent être amenés en fonction des changements d'état et de l'avancement de ceux-ci, à se dégrader en différents sous-produits qui peuvent être ou non inflammables.

1.2.5 Phénomène de combustion en tunnel

La décomposition thermique d'un polymère solide dégage un certain nombre de sous-produits gazeux dont certains sont combustibles. L'apparition d'une flamme est associée à la décomposition thermique et plus spécifiquement au dégagement de gaz de pyrolyse. Elle est également dépendante des conditions aérauliques du milieu de décomposition qui régit le mélange des composés combustibles émis lors de la décomposition d'un polymère avec l'oxygène de l'air. En tunnel, ces conditions de mélange peuvent être une limite à l'apparition d'une flamme ou à son maintien dans la mesure où la ventilation opérationnelle peut fortement perturber l'aéraulique à la surface du matériau.

Les gaz de pyrolyse émergent du solide sous l'effet d'un gradient de pression et vont se mélanger avec l'air ambiant pour former un mélange inflammable dans des conditions de stœchiométrie. Ce mélange peut s'enflammer si une énergie d'activation suffisante est apportée au système, soit par un élément extérieur (on considère alors que l'allumage est piloté) soit à cause de la très forte température locale qui permet l'initiation des réactions d'oxydo-réduction (dans ce cas, l'allumage est dit spontané). Dans les deux cas, l'énergie apportée au système ainsi que la quantité de gaz de pyrolyse émise doivent être en quantité suffisante pour initier la réaction chimique d'oxydo-réduction irréversible, exothermique et luminescente, désignée dans son ensemble comme la combustion et matérialisée par l'apparition d'une flamme. La Figure 9 illustre le processus complet permettant à partir d'un polymère solide de parvenir à la combustion des sous-espèces gazeuses produites lors de sa décomposition thermique.

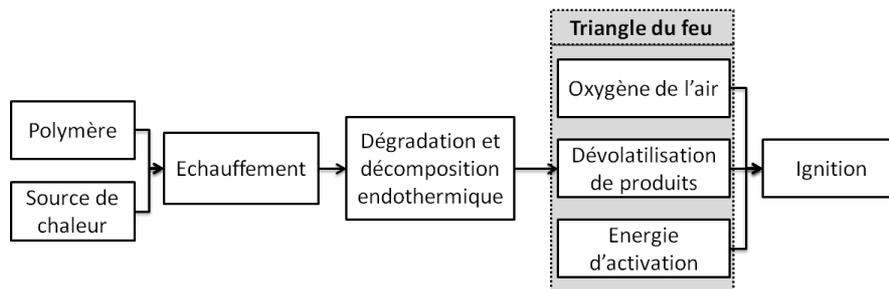


Figure 9: Schéma du processus d'ignition

Les sections suivantes permettent de spécifier les conditions nécessaires à un processus d'inflammation maintenu puis à l'extinction des flammes d'incendie à partir des éléments clés du triangle du feu et de leurs interactions.

1.2.6 Initiation et maintien de la combustion

La réaction chimique de combustion, au même titre que n'importe quelle réaction chimique, fait intervenir des réactifs dont la concentration doit permettre, en mélange, l'apparition du phénomène. Ainsi, la réaction de combustion est intimement liée à la notion de stœchiométrie gazeuse entre les réactifs que sont les gaz de pyrolyse et l'oxygène de l'air. Dans le cas d'une réaction de combustion, la zone stœchiométrique qui permet, en présence d'une énergie d'activation, l'initiation de la réaction d'oxydo-réduction conduisant à l'inflammation est définie entre la Limite Inférieure d'Inflammabilité (LII) et la Limite Supérieure d'Inflammabilité (LSI), qui dépendent de la concentration de combustible et de comburant dans la zone de mélange gazeux. La stœchiométrie est particulièrement importante en science de l'incendie car elle conditionne l'apparition mais également l'extinction de la flamme. Les limites basses et hautes de stœchiométrie d'un mélange (également désignées par

les termes Limites Inférieure d'Inflammabilité (LII) et Limite Supérieure d'Inflammabilité (LSI)) sont généralement données en pourcentage de gaz combustible en mélange dans l'air.

En dehors de ces limites, la réaction chimique ne peut pas avoir lieu et aucune inflammation ne sera constatée. En pratique, les conditions stœchiométriques d'un mélange gazeux ne sont pas homogènes et c'est d'ailleurs ce qui conditionne d'une part la possibilité locale d'inflammation et d'autre part la forme de la flamme. Par ailleurs, proche de ces limites, la réaction peut intervenir brièvement sans pour autant être maintenue dans le temps. Dans le cas d'une combustion associée à une inflammation, deux régimes de décomposition fondamentaux sont distingués. Ils correspondent respectivement à l'initiation d'une inflammation sans maintien dans le temps et à une inflammation maintenue (ces deux régimes faisant respectivement référence aux notions de point éclair et point de flamme). La notion de stœchiométrie en phase gazeuse fait ainsi apparaître de manière sous-jacente la question du mélange gazeux. En effet, les conditions locales de mélange peuvent être influencées par nombre de processus physiques inhérents à l'environnement de réaction. Ainsi, les conditions de ventilation, de pression, de température de la zone de réaction peuvent modifier les conditions de mélange. Ce point est particulièrement important dans le contexte spécifique des tunnels.

Si l'on souhaite décrire l'initiation d'une combustion, l'apparition d'une flamme, son maintien et ses conditions limites, il convient de s'intéresser à chacun des éléments pouvant avoir une influence sur l'équilibre du système. En premier lieu, la disponibilité des réactifs, comburant comme combustible, reste la condition *sine qua non* permettant à la réaction de se produire. S'ajoute à cela l'énergie apportée au système, permettant l'initiation du phénomène et donc l'apparition de la flamme (*i.e.* énergie d'activation). Cette notion d'énergie d'activation n'est pas développée en détail dans le cadre de ce mémoire. Elle peut être un facteur limitant à l'apparition d'une flamme mais jamais à son maintien. En effet, après l'inflammation, la quantité d'énergie libérée par les réactions exothermiques d'oxydo-réduction en phase gazeuse est toujours suffisante à assurer la continuation du phénomène. En second lieu, l'environnement dans lequel s'opère la décomposition peut également influencer sur l'apparition d'une flamme et son maintien. Ces phénomènes sont en lien étroit avec la notion de mélange entre les gaz de pyrolyse et l'oxygène de l'air. Cette notion de mélange est très dépendante des conditions aérauliques du milieu dans lequel s'effectue la décomposition. Dans certains cas, la richesse du mélange gazeux peut ne pas être atteinte à cause des conditions aérauliques. Dans d'autres cas extrêmes, le mélange peut être tellement perturbé par ces conditions aérauliques que la flamme peut disparaître (soufflée).

1.2.6.1 Disponibilité du comburant

Dans le cas d'un phénomène d'incendie, le comburant intervenant dans la réaction de combustion est l'oxygène contenu dans l'air. Sa disponibilité conditionne donc l'initiation de la réaction de combustion et l'apparition et le maintien de la flamme. L'oxygène, une fois la réaction engagée, va être consommé au fur et à mesure pour réagir avec les espèces gazeuses combustibles. Dans le cas d'un incendie à l'air libre, la disponibilité de l'oxygène de l'air n'est pas un facteur limitant puisque la quantité d'air dans le milieu environnant n'est pas limitée. Par contraste, dans le cas d'un incendie encloué, le renouvellement d'air est faible voire nul. Ainsi, la concentration d'oxygène contenue dans l'air diminue au fur et à mesure du développement du feu puisqu'il est un des réactifs nécessaires à la réaction chimique de combustion. En deçà d'une limite critique, la stœchiométrie n'est plus assurée et la réaction ne peut plus avoir lieu. Pour la plupart des polymères plastiques, cette limite est comprise entre 10 et 15 % d'oxygène dans l'air.

En tunnel routier, la disponibilité d'oxygène est rarement limitative dès lors que la ventilation opérationnelle est déclenchée. Il est donc très rare qu'un incendie dans ce type d'infrastructure soit limité par la quantité d'oxygène en présence. Dans le cas de l'incendie du tunnel du Mont-Blanc, par exemple, l'incendie a fait rage pendant cinquante heures et s'est éteint faute de combustible (Lacroix, 2001). En ce sens, la disponibilité d'oxygène n'a jamais constitué un frein au processus de propagation et de développement de l'incendie.

En outre, dans le cadre d'incendies de grande ampleur tels que ceux se produisant en tunnels routiers, la concentration peut faire défaut localement (à proximité du foyer ou dans des zones localisée dont la géométrie ne permet pas un renouvellement d'air). Lorsque l'on s'intéresse à décrire le processus de décomposition d'un polymère à une échelle réduite, il faut donc considérer que la concentration d'oxygène ambiante peut localement être limitative. Cela conduit au besoin alors de quantifier l'influence de la concentration environnante d'oxygène sur la cinétique de décomposition thermique des matériaux considérés.

1.2.6.2 Disponibilité du combustible

Comme énoncé préalablement, dans le cas d'un incendie, le combustible gazeux provient de la décomposition thermique des matériaux solides ou liquides impliqués dans l'incendie. Pour respecter la stœchiométrie permettant la réaction de combustion, la concentration de ces gaz de pyrolyse doit être suffisante pour former avec l'oxygène de l'air un mélange réactif. Autrement dit, le débit d'émission de ces gaz de pyrolyse, directement lié à la vitesse de perte de masse de l'élément solide ou liquide dont ils émergent, représente donc un des éléments clés du phénomène de combustion. Certains auteurs se sont attachés à décrire cette notion avec un paramètre désigné comme le débit critique de pyrolyse. Il s'agit du débit minimum de dévolatilisation du solide permettant l'initiation d'une réaction de combustion et son maintien dans le temps. Ce débit minimal est principalement dépendant de la quantité d'énergie absorbée par le matériau participant à son échauffement et au phénomène de décomposition thermique. Ainsi, le débit de pyrolyse est directement dépendant du bilan d'énergie en surface et en profondeur du solide qui peut être décrit de manière schématique comme suit.

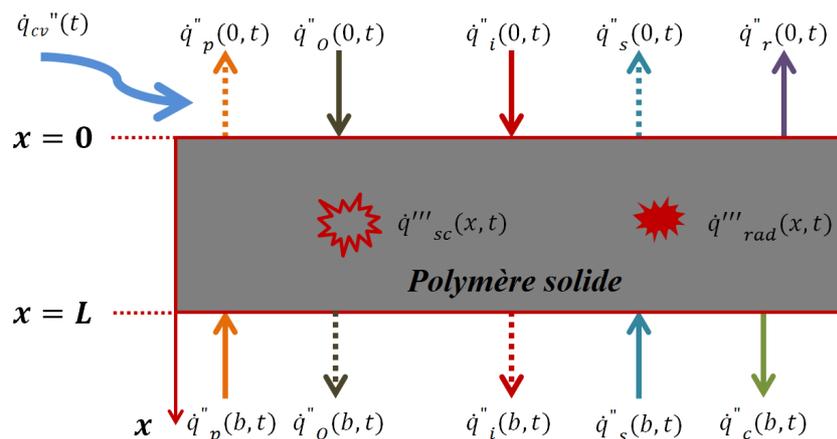


Figure 10 : Représentation schématique du bilan énergétique solide soumis à l'effet de l'incendie

Avec :

\dot{q}''_p : Densité de flux liée au transport des combustibles gazeux dans le volume de contrôle

\dot{q}''_o : Densité de flux liée au transport de l'oxydant dans le volume de contrôle

- \dot{q}_i'' : Densité de flux incident
- \dot{q}_s'' : Densité de flux transportée par le solide
- \dot{q}_c'' : Densité de flux conductif
- \dot{q}_{cv}'' : Densité de flux convectif
- \dot{q}_r'' : Radiosité
- \dot{q}_{rad}''' : Transfert radiatif par unité de volume
- \dot{q}_{sc}''' : Terme source chimique par unité de volume

Pour un solide « au repos », le terme d'état d'équilibre est généralement utilisé. Ceci implique une équivalence entre les gains et les pertes thermiques à la surface et en profondeur du solide du point de vue énergétique. Ainsi, dans un environnement stable en température, aucune évolution de l'état thermodynamique du système ne peut être observée. En revanche lorsque va être imposé au polymère solide un apport d'énergie extérieur, de quelque nature que ce soit, sa capacité de dissipation va être mise en concurrence avec sa capacité à emmagasiner de l'énergie. Le bilan va être modifié de manière telle que les phénomènes de dissipation d'énergie ne seront plus suffisants pour maintenir la stabilité thermodynamique dans le volume de contrôle et la température dans le solide va donc augmenter. Dans le cas d'une décomposition thermique, la température va augmenter jusqu'à permettre le craquage des liaisons chimiques intramoléculaires permettant ainsi des réactions des réarrangements et par là même le dégagement de gaz de pyrolyse. À noter que dans le schéma ci-dessus, le terme \dot{q}_{sc}''' correspond à l'énergie nécessaire à la réalisation des réactions chimiques occurrentes dans le solide, ainsi, ce terme est nul dans le cas d'un solide non soumis à une décomposition thermique.

De ce bilan, dont la résolution est extrêmement complexe, peut être déterminé un débit de pyrolyse et une valeur critique d'éclairement énergétique en deçà de laquelle, le dégagement de gaz de pyrolyse ne sera pas suffisant pour permettre l'apparition d'une flamme ou son maintien dans le temps. En réalité le débit critique de pyrolyse est fortement dépendant de la notion d'échelle et des caractéristiques de l'environnement dans lequel la décomposition thermique s'effectue. Il ne s'agit donc pas à proprement parler d'une valeur absolue car elle est fortement dépendantes des conditions mêmes du sinistre (conditions environnantes).

Il faut par ailleurs noter que tous les sous-produits gazeux issus de la décomposition thermique des matériaux ne sont pas combustibles et que ceux qui le sont possèdent chacun, de par leur nature chimique, une limite inférieure et supérieure d'inflammabilité propre.

Enfin, il est particulièrement important de cerner que chacun des termes du bilan présenté ci-avant évolue en fonction du temps tant il est vrai que dans des conditions d'incendie réelles, nombre de facteurs peuvent influencer l'environnement alentour. Pour ne citer qu'un seul exemple, l'éclairement énergétique incident est très lié à la présence d'une flamme. La valeur de cet éclairement peut donc être modifiée drastiquement au fur et à mesure de l'avancement du phénomène de décomposition (Tewarson & Pion, 1976).

Cette analyse montre que l'étude de la décomposition thermique de polymères requiert la détermination de l'influence de l'éclairement énergétique reçu par ceux-ci sur leur décomposition thermique et le débit de pyrolyse.

1.3 Décomposition thermique de polymères de véhicules routiers

Dans la section précédente, un état de l'art de la décomposition thermique et de la combustion des polymères a été présenté. L'objectif de la section suivante est de présenter plus précisément celle des deux matériaux distincts choisis dans le cadre de l'étude. Ces deux matériaux ont été choisis car ils sont ceux qui sont soumis à l'action directe d'un incendie

naissant en tunnel, que le foyer d'incendie soit une partie du véhicule lui-même ou un autre véhicule adjacent.

Cette considération des cibles de l'incendie est particulièrement importante car elle conditionne le développement du feu. En ce sens, elle renseigne sur la propagation de l'incendie sur le véhicule et entre véhicules. Alors que bien souvent, la source primaire de l'incendie se trouve dans le compartiment moteur d'un véhicule ou au niveau des roues, la transmission de chaleur va induire un stress thermique sur tous les éléments adjacents dont nombre d'entre eux sont des polymères plastiques. Ainsi, les matériaux constitutifs des éléments de carrosserie des véhicules (pour lesquels l'ABS est l'un des composants majoritaires) vont rapidement être soumis à une source d'énergie et propager l'incendie à la totalité des éléments externes des véhicules mais aussi à l'intérieur de ceux-ci via des passages privilégiés, comme les portières (dont l'étanchéité est assurée par l'EPDM).

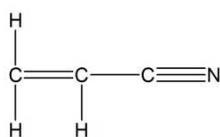
Ce sont donc les matériaux constitutifs de l'enveloppe externe des véhicules qui vont se comporter comme vecteurs de l'incendie, en imposant à leur environnement proche un transfert de chaleur par conduction, convection et rayonnement et en produisant des effluents gazeux propres à autoriser l'apparition d'une flamme, qui créera elle-même des résidus également vecteurs du transfert de chaleur à l'environnement proche et plus lointain. Il convient donc d'étudier le comportement au feu des matériaux constitutifs des enveloppes externes des véhicules et ainsi de comprendre comment ceux-ci peuvent alimenter l'incendie et imposer des contraintes thermiques à l'environnement. Deux matériaux privilégiés ont alors été choisis : l'ABS et l'EPDM.

1.3.1 L'Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS)

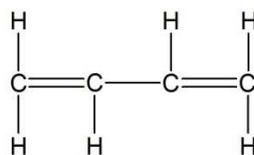
L'acrylonitrile butadiène styrène est un polymère thermoplastique qui présente une bonne tenue mécanique tout en conservant une certaine souplesse. Il est de ce fait largement employé pour la construction d'éléments extérieurs (pare chocs, garde boue, rétroviseurs, *etc.*) et intérieurs (planche de bord, console, garnitures de portières, boîte à gants, *etc.*) de véhicules routiers légers ou lourds, mais également pour des pièces de carrosseries (voitures sans permis) (Vandome, 1978).

L'ABS est un matériau biphasé, fabriqué par adjonction d'un matériau élastomère à base de polybutadiène à une matrice de copolymère Styrène Acrylonitrile (SAN). Du fait de sa fabrication impliquant trois comonomères, il appartient à la famille des terpolymères et d'un point de vue chimique, sa chaîne principale contient donc trois motifs de répétition. Sa formule chimique est $(C_8H_8-C_4H_6-C_3H_3N)$, il contient donc majoritairement du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Toutefois, il est souvent utilisé avec d'autres composés, tels que le Brome (Br) ou le Chlore (Cl) pour assurer différentes fonctions comme la tenue au feu, au rayonnement ultraviolet *etc.* Sont ainsi regroupés sous le terme ABS une multitude de matériaux de même base mais légèrement différents, du fait de ces charges.

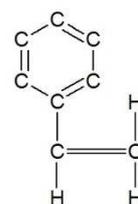
Les formules développées de l'ABS et de chacun de ses constituants sont données en Figure 11.



Acrylonitrile



Butadiène



Styrène

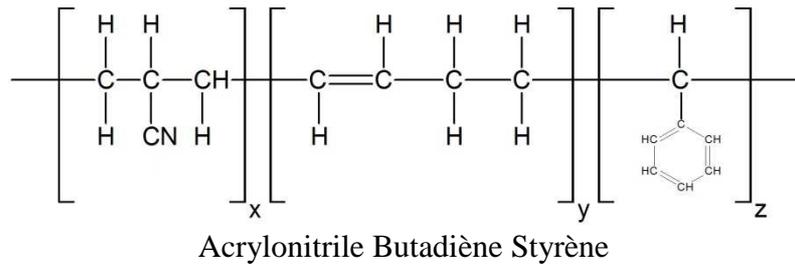


Figure 11 : Formules développées de l'acrylonitrile, du butadiène, du styrène et de l'ABS (Extrait de (Vandome, 1978)).

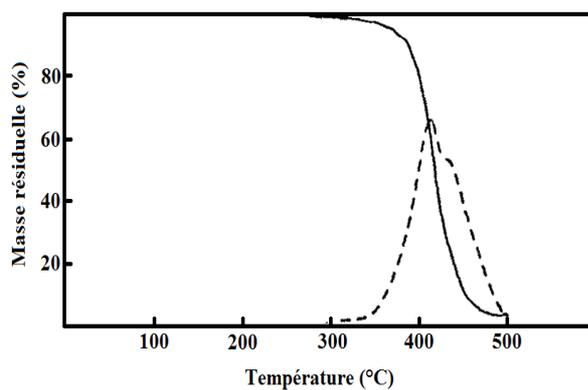
Suivant les propriétés recherchées en fonction de l'utilisation de l'ABS, les proportions de chaque constituant peuvent être radicalement différentes. Pour un ABS standard, les pourcentages en masse des différents constituants sont généralement compris dans les intervalles suivants :

- Acrylonitrile : 45 - 65 %
- Butadiène : 10 - 28 %
- Styrène : 10 - 35 %

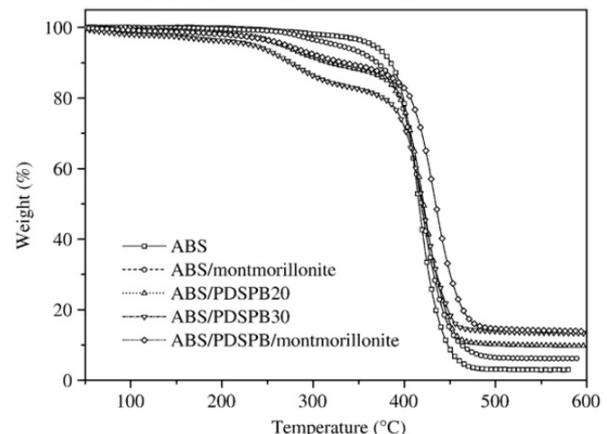
Une grande disparité existe donc dans la conception même de ce produit. De fait, les propriétés physiques, chimiques et thermiques de l'ABS peuvent être considérablement différentes en fonction de sa composition finale.

Ceci complique l'établissement de règles générales sur la décomposition thermique de ce copolymère.

La décomposition thermique de l'ABS a été étudiée par plusieurs auteurs grâce à des Analyses ThermoGravimétriques¹⁷ (ATG) sous atmosphère inerte. Cependant, du fait de l'adjonction quasi systématique d'autres composés à ce produit, il est délicat de décrire de manière générale les mécanismes associés à sa décomposition thermique. Des résultats ATG en atmosphère inerte provenant de différentes sources sont présentés en Figure 12 (Ma et al., 2007, 2008; Suzuki & Wilkie, 1995; Di Cortemiglia et al., 1985).

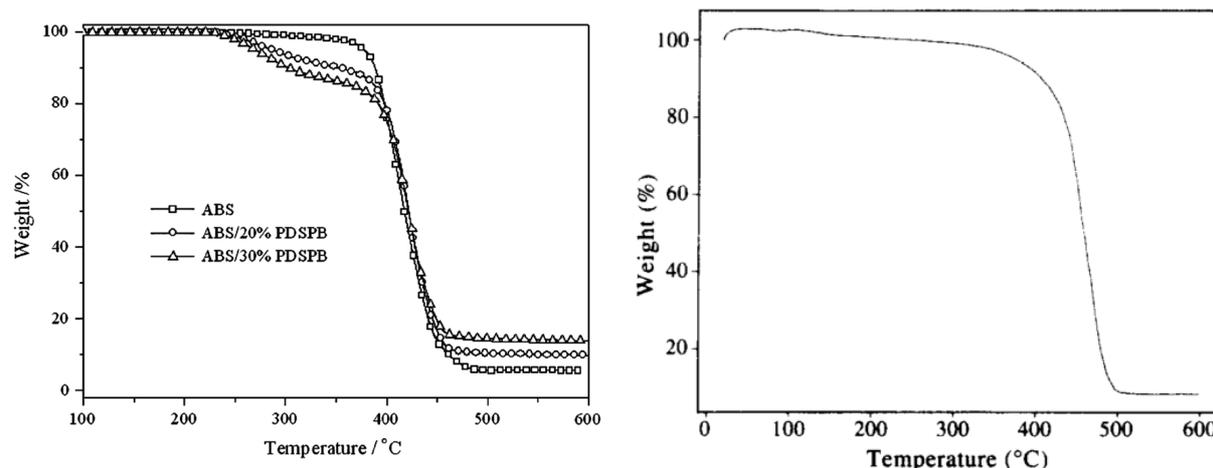


a) Di Cortemiglia et al. (Di Cortemiglia et al., 1985)
Vitesse de chauffage : $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



b) Ma et al. (Ma et al., 2008)
Vitesse de chauffage : $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

¹⁷ L'analyse thermogravimétrique est une méthode d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon de quelques milligrammes en fonction de l'évolution de la température imposée dans une enceinte où la concentration d'oxygène est contrôlée. Ce dispositif est souvent utilisé pour évaluer les propriétés thermochimiques des matériaux polymères et l'influence de la concentration d'oxygène sur la décomposition de ce matériau. Des informations complémentaires peuvent être trouvées dans (Coats & Redfern, 1963).



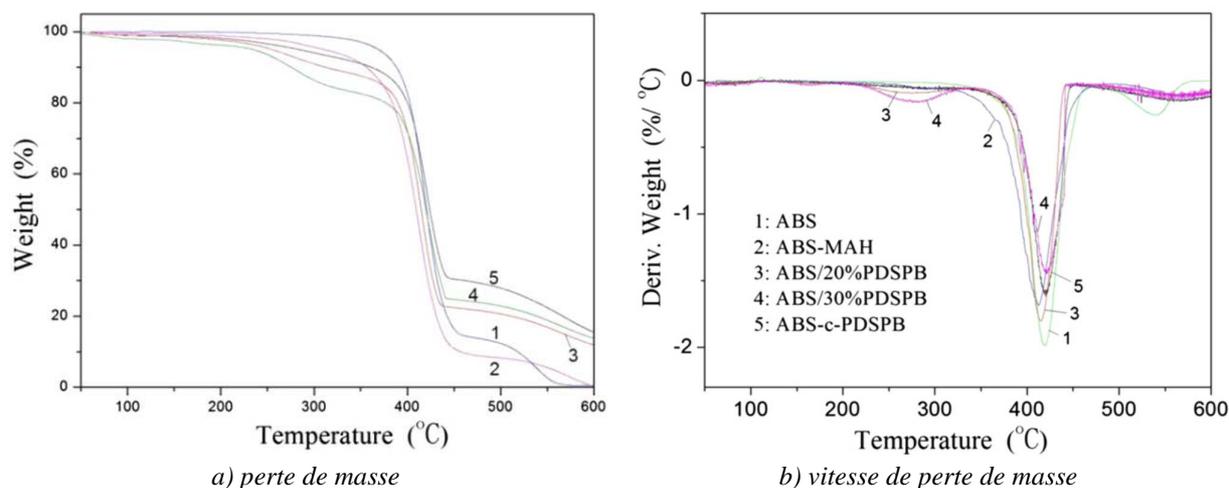
c) Ma et al. (Ma et al., 2007)
Vitesse de chauffage : $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

d) Suzuki et Wilkie (Suzuki & Wilkie, 1995)
Vitesse de chauffage : $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Figure 12: Courbes ATG de la décomposition de l'ABS sous atmosphère inerte

À partir des figures présentées et des conclusions des différents auteurs, la décomposition de l'ABS sous atmosphère inerte est très linéaire. Elle s'initie aux alentours de 250 à 300 °C et se termine généralement avant d'atteindre 500 °C. En outre, la totalité de la masse n'est jamais dégradée et une quantité de résidu représentant environ 5 % de la masse initiale subsiste en fin d'essai.

Ma et al. (Ma et al., 2012) se sont également attachés à décrire la décomposition de l'ABS en atmosphère oxydante en ATG. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 13.



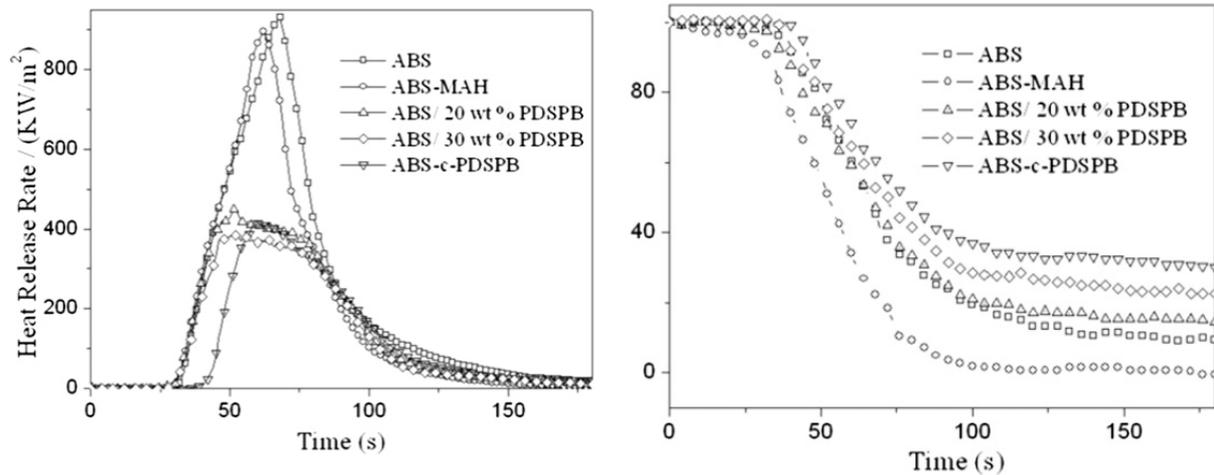
a) perte de masse

b) vitesse de perte de masse

Figure 13 : Décomposition de l'ABS en ATG sous une vitesse de chauffage de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (perte de masse a) et vitesse de perte de masse b)) en atmosphère oxydante selon (Ma et al., 2012)

Les résultats montrent (courbe 1) que le processus de décomposition de l'ABS est affecté par la concentration d'oxygène du milieu ambiant en ATG. En effet, une phase de décomposition supplémentaire apparaît à haute température (480 à 580 °C). Cependant, l'auteur n'apporte pas d'explication quant à cette phase de décomposition. En outre, lors de l'essai, la totalité de la masse d'ABS est dégradée.

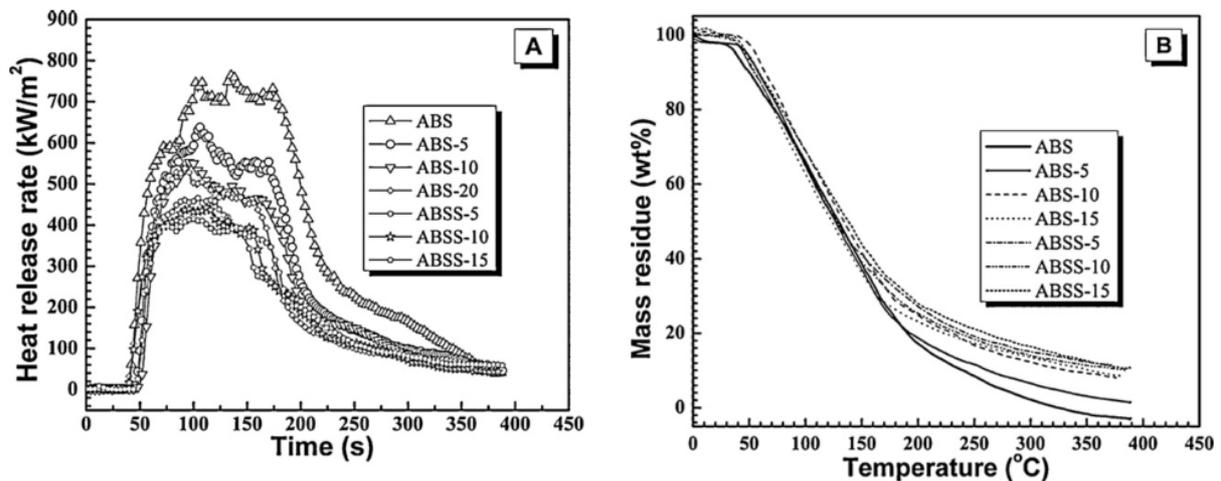
Très peu de travaux ont été effectués à une échelle plus importante et notamment à celle du cône calorimètre. Seules quelques données concernant le taux de dégagement de chaleur et la perte de masse sont disponibles (Ma et al., 2012; Song et al., 2011). Les deux études ont été réalisées dans les mêmes conditions et mettent en œuvre des échantillons de 3 mm d'épaisseur soumis à un éclairage énergétique de 35 kW.m^{-2} sous atmosphère oxydante. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 14.



a) Taux de dégagement de chaleur par unité de surface

b) Perte de masse

Ma et al. (Ma et al., 2012) - Eclairage énergétique prescrit : 35 kW.m^{-2} - épaisseur du matériau : 3 mm



a) Taux de dégagement de chaleur par unité de surface

b) perte de masse

Song et al. (Song et al., 2011) - Eclairage énergétique prescrit : 35 kW.m^{-2} - épaisseur du matériau : 3 mm

Figure 14 : Taux de dégagement de chaleur par unité de surface et perte de masse de l'ABS en cône calorimètre selon (Ma et al., 2012; Song et al., 2011).

Pour la première étude, la perte de masse du matériau n'est pas présentée sur une durée suffisamment longue pour définir la masse résiduelle après décomposition du polymère. La seconde étude confirme les résultats observés en ATG concernant la perte de masse lors de la décomposition (*i.e.* perte de masse quasi-totale). Les résultats montrent que la décomposition de l'ABS sous atmosphère oxydante et en cône calorimètre est très linéaire et s'exprime selon une phase unique.

En outre, les résultats obtenus illustrent d'importantes différences concernant notamment la durée de décomposition du matériau et le taux de dégagement de chaleur

maximal atteint. Ces différences peuvent, sans aucun doute, être attribuées à des différences de teneurs des composants de l'ABS qui ne sont pas pour autant précisées par les auteurs.

En complément, (Rutkowski & Levin, 1986) se sont attachés à synthétiser les données disponibles afin de décrire la toxicité des effluents gazeux associés à la décomposition thermique de l'ABS sous atmosphère oxydante et inerte. Vingt-sept espèces gazeuses peuvent être identifiées lors de la décomposition de ce matériau sous atmosphère oxydante (contre vingt sous atmosphère inerte) dont les polymères composant le terpolymère. Cette dernière information est à mettre en lien avec le travail de (Suzuki & Wilkie, 1995) qui indique que les trois monomères constitutifs de l'ABS (Acrylonitrile, Butadiène et Styène) sont émis successivement au fur et à mesure de l'augmentation de température du matériau.

Les résultats obtenus en ATG et en cône calorimètre concernant la décomposition de l'ABS illustrent les fortes disparités dans la décomposition thermique de ce matériau en fonction des teneurs de ses constituants. De fait, les paramètres thermiques couramment utilisés pour décrire la réaction au feu du matériau ne sont pas présentés dans ce mémoire. Ces informations peuvent être trouvées l'ouvrage de référence « Ignition Handbook » (Babrauskas, 2003).

1.3.2 L'Éthylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

L'EPDM est un terpolymère amorphe qui fait partie de la famille des élastomères (polymère présentant des propriétés élastiques). Il est obtenu en copolymérisant de l'éthylène et du propylène avec un diène (le plus couramment utilisé étant l'éthylène-norbornène (Techniques de l'Ingénieur, 2015b)). La proportion de polypropylène représente entre 25 et 56 % en masse du produit fini. Sa formule topologique est donnée en Figure 15 (Techniques de l'Ingénieur, 2015b).

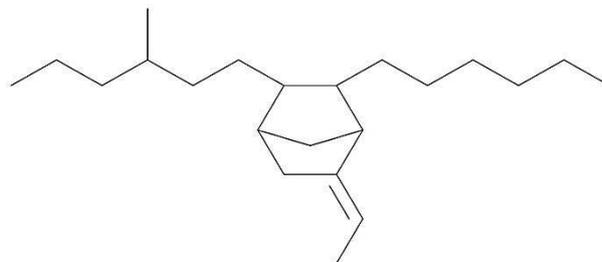


Figure 15 : Formule topologique de l'EPDM (Extrait de (Techniques de l'Ingénieur, 2015b))

Cet élastomère présente une très bonne résistance à la chaleur et aux intempéries. De fait, il est couramment utilisé dans le domaine de la construction automobile pour assurer l'étanchéité des joints de portières. Sur certains véhicules, il est également utilisé en mélange avec du polypropylène pour la conception des pare-chocs (Techniques de l'Ingénieur, 2015a).

En complément, la polymérisation de ce matériau peut être réalisée en solution ou en suspension. Toutefois la polymérisation n'est pas suffisante et une opération de réticulation est nécessaire pour obtenir le produit stable. Cette réticulation peut être effectuée grâce au peroxyde, au soufre ou à l'aide d'un rayonnement électromagnétique (rayonnement γ). De fait, la réactivité de l'EPDM est très liée à sa structuration chimique, qui diffère en fonction du processus utilisé pour sa création.

Contrairement à l'ABS, le matériau EPDM a été assez peu étudié du point de vue de sa décomposition thermique. Ne sont alors présentées ici que les rares études identifiées au sein de la littérature. De plus, comme précédemment énoncé, la composition de l'EPDM est très variable et les études sont difficilement comparables.

Ce matériau a tout de même fait l'objet d'études via des analyses thermogravimétriques, dont les résultats sont présentés en Figure 16 (Gamlin et al., 2001; Jiang et al., 2011).

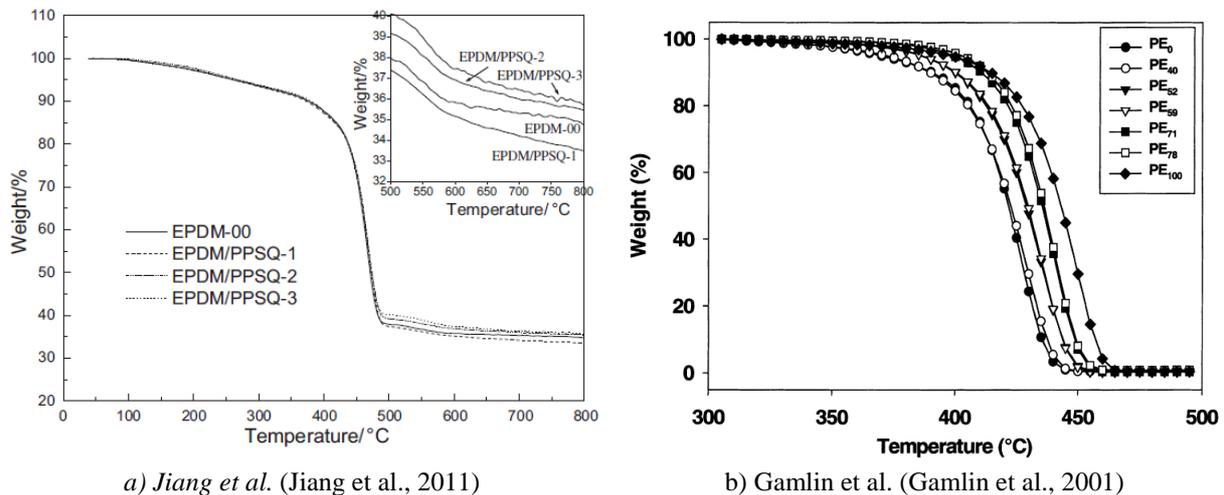


Figure 16 : Courbes ATG de la décomposition de l'EPDM sous atmosphère oxydante (a) et inerte (b)

La Figure 16 a) présente les résultats obtenus lors d'une étude cherchant à démontrer l'apport du polyphénylsilsésquioxane sur les propriétés de réaction au feu du matériau EPDM (Jiang et al., 2011). L'analyse effectuée sous atmosphère oxydante montre que la décomposition du matériau EPDM (EPDM 00) s'initie à basse température (environ 120 °C) de manière progressive jusqu'à environ 400 °C puis s'accélère nettement jusqu'à se stabiliser aux alentours de 480 °C environ. Après cette phase, la décomposition de la matrice perdure avec l'augmentation de la température. Cependant, il subsiste en fin d'essai une masse importante, représentant environ 30 % de la masse initiale.

La seconde étude (Figure 16 b)) cherche à déterminer, sous atmosphère inerte, la réactivité de l'EPDM en fonction de la proportion d'éthylène incorporée dans la matrice (la courbe PE₀ correspond donc à la décomposition du polypropylène pur tandis que la courbe PE₁₀₀ correspond à celle du Polyéthylène pur) (Gamlin et al., 2001). La courbe considérée pour l'analyse est celle pour laquelle la proportion des deux composant est équivalente : PE₅₀ (en pratique pour un EPDM le polypropylène représente entre 25 et 56 % de la masse totale (Techniques de l'Ingénieur, 2015b)). La décomposition thermique est initiée plus tardivement que pour la première étude (à environ 325 °C). Elle s'effectue progressivement jusqu'à environ 400 °C, puis la décomposition thermique s'accélère jusqu'à la consommation totale du matériau aux alentours de 450 °C.

L'évolution de la décomposition thermique est similaire pour les deux études, avec plusieurs phases de décomposition qui sont atteintes sensiblement aux mêmes températures. En outre, alors que dans la seconde étude, l'intégralité de la masse est consommée lors des essais, pour la première, un résidu d'environ 30 % est observé. Il est à noter que les deux matériaux utilisés au sein de ces études sont différents. Il est donc délicat d'effectuer une comparaison directe des résultats obtenus, du fait de l'influence de ces variations de composition et des additifs qui ont pu être utilisés. Ainsi, la première étude montre que la décomposition thermique de l'EPDM sous air conduit à la formation de charbon et de résidus.

Pour compléter l'analyse ATG, (Jiang et al., 2011) ont également effectué des essais en cône calorimètre sous atmosphère oxydante en imposant un éclairage énergétique de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Sont présentés en Figure 17 les résultats obtenus quant au taux de dégagement de chaleur par unité de surface.

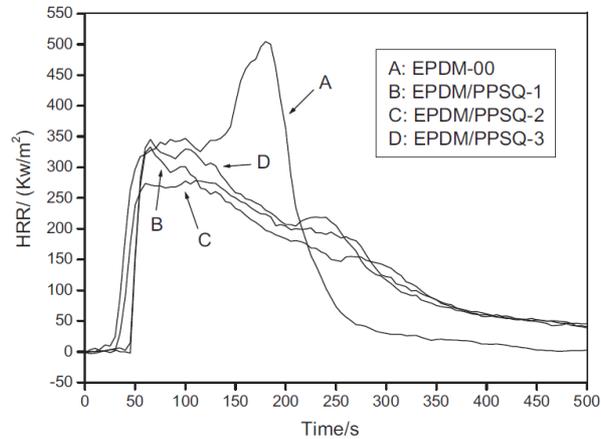


Figure 17 : Evolution du taux de dégagement de chaleur par unité de surface du matériau EPDM en cône calorimètre, sous air (Extrait de (Jiang et al., 2011))

La forme observée de la courbe EPDM-00 sur la Figure 17 montre que l'évolution de la cinétique de décomposition est largement ralentie sur la période 50-150 s. Les auteurs attribuent ce ralentissement à la formation de char en surface du matériau. La présence de ce charbon inhibe une partie de l'éclairage énergétique imposé à la matrice solide vierge.

Wang *et al.* (2012) ont également étudié l'impact d'un retardateur de flamme sur la réaction au feu de l'EPDM. L'intérêt est porté ici sur les résultats obtenus quant à la perte de masse du matériau brut en cône calorimètre (m-EPDM), dont le ratio éthylène propylène est de 55/45 % en masse. Les essais ont été réalisés pour un éclairage énergétique de $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ sous air. Les résultats sont présentés en Figure 18.

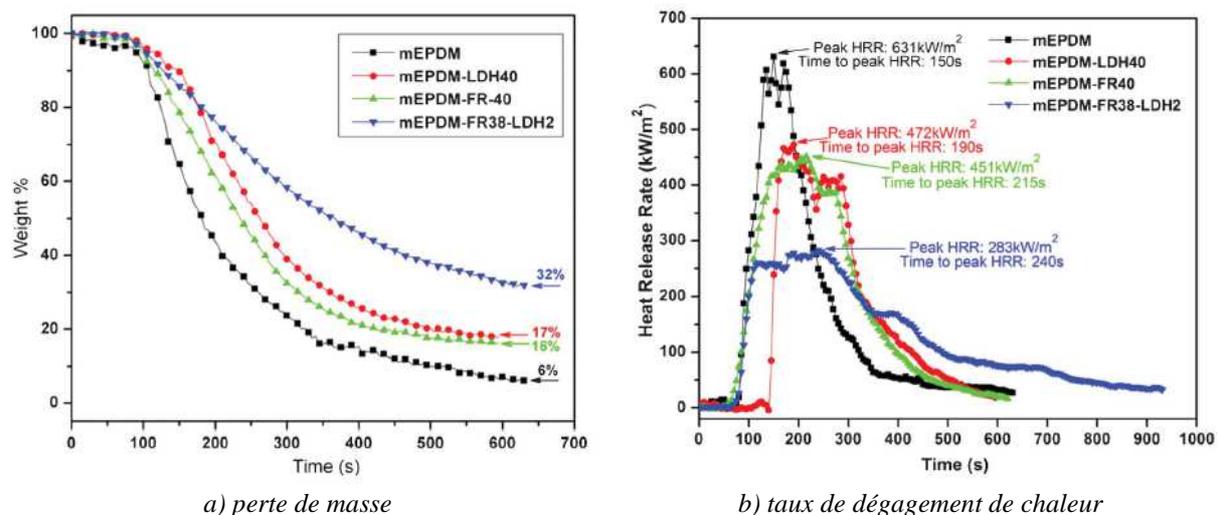


Figure 18 : Perte de masse et taux de dégagement de chaleur par unité de surface du matériau EPDM en cône calorimètre, sous atmosphère oxydante (Extrait de (Wang et al., 2012))

L'analyse de la Figure 18 montre que la décomposition du matériau mEPDM (matériau brut) est initiée peu après le début de l'essai. La rupture de pente de la Figure 18 *a*) correspond selon les auteurs à l'apparition de la flamme. La décomposition est alors largement accélérée, ce qui est confirmé par l'apparition du pic de taux de dégagement de chaleur sur la Figure 18 *b*). En fin d'essai, une faible quantité de masse subsiste, évaluée à 6 %.

Les deux études menées en cône calorimètre pour le matériau EPDM montrent des tendances fondamentalement différentes concernant l'évolution de la décomposition du matériau. Il est délicat de tirer des conclusions sur la réaction au feu de l'EPDM et plus spécifiquement sur sa décomposition thermique, tant la structuration chimique de ce matériau est variable.

1.3.3 Conclusion sur la décomposition thermique

Cette section n'a pas vocation à être exhaustive. Elle apporte les fondements nécessaires à l'appréhension des différents phénomènes physiques susceptibles de se produire lorsqu'un solide est soumis à une énergie. Elle permet d'introduire la notion d'échauffement du solide et par extension, l'initiation de sa décomposition thermique. Sont également présentés les phénomènes physico-chimiques associés à cette décomposition thermique.

Dans un second temps, est présenté un état de l'art de la décomposition thermique des deux matériaux ciblés dans le cadre de l'étude, l'ABS et l'EPDM. Cette description est toutefois restée assez sommaire, du fait :

- De la variabilité des additifs et des composés utilisés lors de la formulation des de l'ABS et de l'EPDM, conduisant à une multitude de matériaux aux propriétés différentes.
- De la très faible quantité de données bibliographiques identifiées concernant la décomposition thermique de l'EPDM.

L'étude de la décomposition thermique de matériau n'est pas une fin en soi. Elle permet de comprendre et de décrire les phénomènes concourant à la décomposition thermique et résultants de celle-ci. La description théorique de ces phénomènes permet l'établissement de modèles permettant, *in fine*, de déterminer l'évolution probable d'un incendie via des codes de calcul CFD. Une présentation des modèles permettant de décrire la décomposition thermique d'un matériau fait l'objet de la prochaine section.

1.4 Modèles prédictifs de la décomposition thermique

Depuis les années 1980 et devant la difficulté voire l'impossibilité de réaliser des essais incendie grandeur réelle à cause du coût et du caractère destructif de ces essais, une approche de modélisation s'est développée. Elle fait appel à des codes de calcul qui ont pour vocation de décrire temporellement l'évolution d'un incendie (initiation du phénomène, développement, propagation, génération de fumées, *etc.*).

Concernant les tunnels, ils permettent en premier lieu d'attester du dimensionnement des équipements de ventilation afin d'assurer l'évacuation ou le cantonnement des fumées d'incendie (comme énoncé dans la section 1.1). Ces modèles, dont l'utilisation permet la résolution numérique des équations de la mécanique des fluides (transfert de masse, de quantité de mouvement et d'énergie) sont dépendants de données d'entrée permettant de

décrire l'évolution de l'incendie. Cette évolution est dépendante de l'environnement de l'incendie que ces codes de calculs décrivent de manière évolutive.

Le besoin de description du terme source de l'incendie a donc conduit au développement de modèles prédictifs de la décomposition thermique de matériaux polymères. Ces modèles sont généralement construits sur la description et l'analyse de la décomposition à petite échelle. En effet, la description de la décomposition thermique est délicate à échelle réelle du fait de la complexité du phénomène d'incendie (multiplicité des sources énergétiques, géométrie des matériaux impliqués, *etc.*) (Torero, 2013b). De fait, il est courant de réduire l'échelle d'étude pour identifier chaque sous phénomène du processus global d'incendie pour en décrire les effets sur la décomposition thermique du matériau. La décomposition thermique est alors décrite par le biais d'une méthodologie qualifiée de multi-échelle (Bustamante Valencia, 2009; Marquis, 2010; Torero, 2013b). Cette approche consiste à étudier et caractériser les phénomènes et les facteurs qui les influencent, de la toute petite échelle jusqu'à une échelle réelle. À chaque changement d'échelle, de nouveaux processus sont identifiés et étudiés en vue d'obtenir un modèle prédictif global, faisant intervenir l'ensemble des processus physico-chimiques liés à la décomposition thermique d'un combustible (ignition, propagation de flamme à sa surface, *etc.*) et à ses interactions avec son environnement proche. En ce sens, l'objectif de cette méthodologie est d'approcher le processus d'incendie par son plus petit dénominateur commun : la décomposition thermique d'un combustible soumis à l'action de la chaleur. Les modèles construits sont validés à différentes échelles par comparaison avec l'expérimentation, jusqu'à une échelle réelle à laquelle ils peuvent être utilisés pour permettre une prédiction du développement de l'incendie.

L'utilisation de méthodes prédictives dans un cadre de recherche permet la compréhension des phénomènes physiques intervenant en phase solide lors de la décomposition. Ainsi, le processus global d'incendie est découpé en différents sous-processus, desquels il convient de décrire les aspects thermiques, physiques et chimiques, l'articulation de chacun d'entre eux par rapport aux autres et surtout leurs interactions. L'exemple le plus parlant de cette dissociation reste la considération des phases solides et gazeuses lorsqu'un polymère est soumis à l'action de la chaleur. Alors que des transformations chimiques irréversibles interviennent dans le solide qui, par ce biais, produit des éléments alimentant le phénomène de combustion en phase gazeuse, la flamme impose quant à elle une énergie à la surface du solide qui entretient l'échauffement du solide. Les phénomènes physico-chimiques intervenants dans les deux phases étant fondamentalement différents, ils ne peuvent être décrits de la même manière mais devront l'être conjointement pour prédire, *in fine*, à l'aide d'un code de calcul l'évolution d'un incendie.

Cette section s'attache à effectuer une synthèse des modèles existants pour décrire la décomposition thermique d'un polymère. Une synthèse des différents modèles de décomposition a été rédigée (Kim & Dembsey, 2012) et fait état de l'ensemble des modèles prédictifs de la décomposition thermique des solides existants. Un classement des modèles en catégories est proposé en fonction de leur complexité et du degré de connaissance des propriétés des matériaux nécessaire à leur construction. Ces catégories sont décrites brièvement ci-après. Les avantages et limites de chacune d'entre elles sont ensuite discutés.

1.4.1.1 Modèles empiriques

Les modèles empiriques n'ont d'avantage que leur simplicité de construction. Ils sont basés sur l'extrapolation à une échelle supérieure de résultats obtenus à petite échelle sur

différents bancs d'essais, tels que le cône calorimètre (ISO 5660, 2015). Les résultats font l'objet de corrections permettant une expression des résultats obtenus à petite échelle, à l'échelle à laquelle ils doivent être portés. L'une des principales hypothèses dans le cadre de l'utilisation de ces modèles est de considérer des paramètres pouvant être exprimés par unité de surface. De fait, l'expression du paramètre à une échelle plus importante revient à multiplier les résultats obtenus pour un paramètre, par le ratio d'échelle existant entre le banc d'essai à partir duquel ces paramètres ont été déterminés et l'échelle à laquelle ils doivent être portés (ou par une fonction exprimant ce ratio) (Van Hees et al., 2002; Wickström & Göransson, 1992).

L'hypothèse liée à l'utilisation de ce type de modèle est que seule la géométrie est modifiée. De fait, les conditions limites des bancs d'essais sont supposées négligeables et le temps d'ignition obtenu lors des essais à petite échelle est proportionnel ou égal au temps d'ignition à l'échelle modélisée (Kim & Dembsey, 2012).

La perte de masse est supposée nulle tant que l'ignition n'est pas atteinte. Le temps d'échauffement nécessaire à l'ignition est défini via l'atteinte dans le solide de la température d'ignition (T_{ig}). Dès lors, la perte de masse est définie très simplement par le ratio entre l'éclairement énergétique reçu à la surface du solide et son enthalpie de gazéification.

$$\text{Avant ignition} \quad \dot{m}'' = 0 \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\text{Après ignition} \quad \dot{m}'' = \frac{\dot{q}_i}{\Delta H_g} \quad \text{Eq. (2)}$$

Avec :

- \dot{m}'' : Vitesse de perte de masse du matériau (g.s^{-1})
- \dot{q}_i : Eclairement énergétique incident (kW.m^{-2})
- ΔH_g : Enthalpie de gazéification (kJ.g^{-1})

Les modèles empiriques peuvent prendre différentes formes mais sont toujours basés sur l'utilisation de corrélations entre des paramètres issus de différents essais à différentes échelles. Tsantaridis et Östman (Tsantaridis & Östman, 1989) définissent ainsi le temps après lequel survient l'embraselement généralisé éclair¹⁸ lors d'un essai Room Corner¹⁹ (ISO 9705, 1993), comme fonction de la densité du matériau et de paramètres déterminés à l'échelle du cône calorimètre (temps d'ignition et taux de dégagement de chaleur total trois-cent secondes après ignition). Karlsson dans sa thèse de doctorat (Karlsson, 1992) considère quant à lui que le temps d'ignition lors d'un essai Room corner est similaire à celui observé en cône calorimètre.

C'est dans cette catégorie que pourraient éventuellement être intégrés les modèles actuellement utilisés en tunnels (développés à la section 1.1). Ces modèles, ne sont pas à proprement parler des modèles empiriques dans la mesure où les puissances considérées pour leur construction sont basées sur des expérimentations à échelle réelle. Cependant, leur construction est basée sur des hypothèses dont la formulation correspond typiquement à l'utilisation de modèles empiriques (notamment concernant les différentes phases d'évolution

¹⁸ L'embraselement généralisé éclair est la traduction du terme initialement défini en langue anglaise « Flashover », plus couramment utilisé par abus de langage dans le domaine de la sécurité incendie.

¹⁹ L'essai normalisé désigné comme « Room Corner test » (ISO 9705) permet de déterminer la contribution des matériaux de parement de mur intérieur (autres que revêtements muraux) en cas d'incendie. Il est destiné à l'évaluation de la réaction au feu des éléments de finition des murs et plafonds.

de l'incendie). En outre, ils ne considèrent pas la décomposition thermique d'un matériau à proprement parler mais la puissance dégagée par une charge composée de multiples matériaux.

1.4.1.2 Modèles thermiques

Les modèles thermiques sont plus complexes que les modèles empiriques, ils visent à intégrer la pyrolyse du matériau. Ils ne permettent pas, cependant, de la décrire précisément (du point de vue chimique) mais de la déterminer à partir du transfert de chaleur au sein du matériau.

La décomposition du solide est initiée dès lors que la température dans la zone atteint une température de pyrolyse (T_p), fixée en fonction du matériau considéré.

La vitesse de perte de masse est déterminée mathématiquement par la résolution unidimensionnelle de l'équation de transfert thermique dans une zone de pyrolyse définie. De fait, la cinétique chimique n'est pas intégrée dans ce type de modèle. L'expression de la vitesse de perte de masse peut être réduite à la forme suivante :

$$\dot{m}'' = \frac{\dot{q}_{net}''}{\Delta H_g} \quad \text{Eq. (3)}$$

Avec :

\dot{m}'' : Vitesse de perte de masse du matériau

\dot{q}_{net}'' : Bilan d'énergie du volume de contrôle (zone de pyrolyse)

ΔH_g : Enthalpie de gazéification ($\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)

À la différence des modèles précédents, l'éclairage énergétique n'est donc pas fixé mais calculé en résolvant l'équation de transfert thermique. La méthode de résolution peut différer en fonction des hypothèses formulées (Kim & Dembsey, 2012).

En outre, lors du processus de décomposition, les propriétés thermiques du solide sont maintenues constantes de même que la température de surface et le coefficient de transfert thermique. Ces modèles ne prennent donc pas en compte la chimie du matériau et sont limités dans leur utilisation, du fait de l'invariance de nombreux paramètres lors du processus de décomposition.

1.4.1.3 Modèles compréhensifs

Les modèles compréhensifs (Lautenburger, 2007; Rein et al., 2006), très largement utilisés pour modéliser la pyrolyse (Bustamante Valencia, 2009; Torero, 2013a), décrivent la décomposition thermique du solide en représentant la cinétique chimique. Ce sont les plus complexes puisqu'ils ont pour objectif de décrire localement les processus chimiques apparents concourant à la perte de masse du matériau. Ces processus chimiques sont difficiles à identifier et sont composés de multiples réactions.

Les modèles compréhensifs sont fonction de la température de la phase solide du matériau et peuvent être décrits par une loi utilisant la forme d'Arrhenius (Equation 4).

$$\dot{\omega} = AY_o^m Y_s^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Avec :

$\dot{\omega}$: Taux de réaction (s^{-1})

A : Facteur pré-exponentiel (s^{-1})

Y_O : Fraction massique d'oxygène

Y_S : Fraction massique du solide

m et n : Constantes de réaction

E_a : Energie d'activation nécessaire à la réaction chimique ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

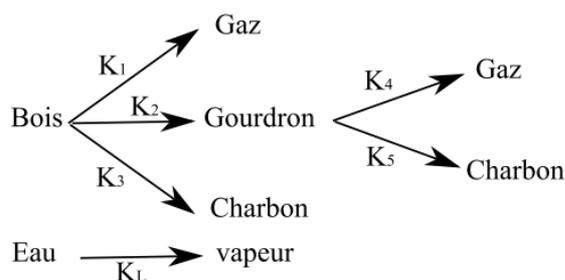
T : Température (K)

L'équation 4 permet de décrire la vitesse de réaction en fonction de la température. En outre, le processus chimique de pyrolyse, dans un élément de volume isotherme, est extrêmement complexe et implique généralement de nombreuses réactions, en interactions ou indépendantes. Ces réactions peuvent se produire successivement ou de manière concomitante et un mécanisme réactionnel peut parfois en contenir des milliers. Ainsi, ces modèles nécessitent d'établir des mécanismes réactionnels globaux sur la base de données obtenues expérimentalement.

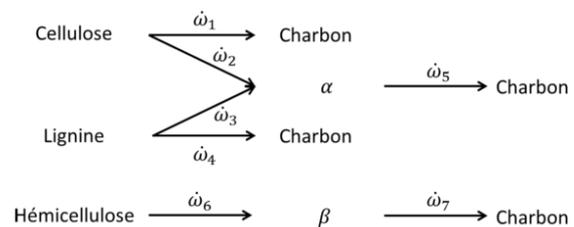
Dans ce cadre, l'ATG est généralement utilisée pour identifier en fonction de l'évolution de la température, les réactions caractéristiques et le mécanisme réactionnel de décomposition d'un matériau (Guillaume, 2013). Les mécanismes réactionnels lient les réactions entre elles en décrivant une transition du solide d'un état à un autre. Cette transition s'accompagne parfois d'une perte de masse.

En ATG, l'évolution de la température est contrôlée et plusieurs vitesses de chauffage sont généralement prises en compte pour l'établissement du mécanisme réactionnel. Généralement, chaque pic caractéristique de perte de masse est associé à une ou plusieurs réactions permettant la construction d'un mécanisme chimiquement plausible.

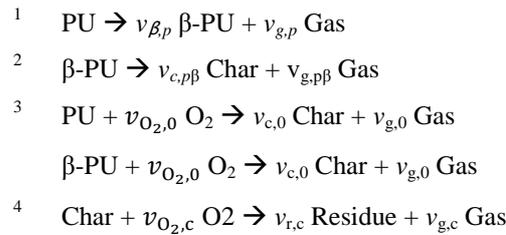
Des exemples de mécanismes réactionnels sont présentés en Figure 19 depuis les travaux de (Batiot, 2014; Di Blasi, 1993; Marquis, 2010; Rein et al., 2006).



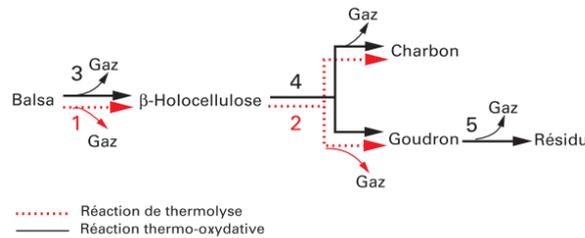
a) Décomposition du bois - (Di Blasi, 1993)



b) Décomposition du sapin -
Approche par constituant - (Batiot, 2014)



Décomposition d'une mousse polyuréthane - (Rein et al., 2006)



Décomposition d'un bois (Balsa) –(Marquis, 2010)

Figure 19 : Exemples de mécanismes réactionnels pour différents matériaux

Chaque étape du mécanisme peut alors être représentée par une équation ayant la forme d'une loi d'Arrhenius modifiée (Equation 4). La définition du mécanisme réactionnel et de sa complexité représente un enjeu de taille, car elle conditionne les résultats obtenus. En outre, dans l'optique de l'intégration de ce type de modèle dans un code CFD, celui-ci doit être capable de décrire l'évolution de la décomposition en fonction de l'environnement de décomposition (*i.e.* de l'évolution de la concentration d'oxygène). Pour les besoins des codes CFD et en fonction des contraintes de ces codes (temps de calcul, instabilité numérique, précision du modèle, *etc.*), le mécanisme réactionnel doit être capable de décrire le comportement global du matériau. De plus, ce dernier peut être très différent en atmosphère oxydante, par rapport à celui observé en atmosphère inerte comme l'illustre la Figure 20.

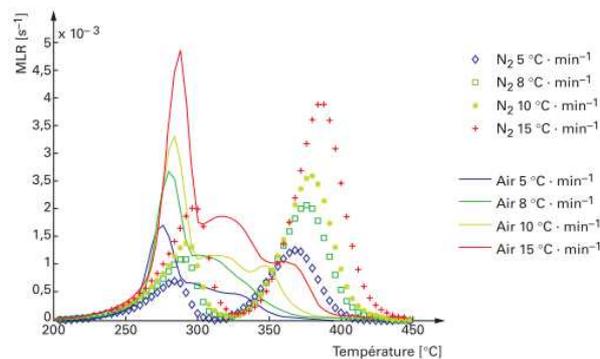


Figure 20 : Décomposition d'une mousse polyéther-polyuréthane en ATG sous atmosphère inerte et oxydante, pour plusieurs vitesses de chauffage (Extrait de (Guillaume, 2013) d'après (Bustamante Valencia, 2009))

Dès lors que le mécanisme cinétique est défini et qu'une loi cinétique est associée à chaque réaction (cf. Equation 4), il reste à identifier les paramètres inconnus (A , E_a , n et m). Pour cela, la méthode utilise des techniques mathématiques par des processus itératifs de résolution. Les algorithmes génétiques étant les plus utilisés.

Cette méthode revient à simuler l'évolution de la vitesse de perte de masse obtenue en ATG, par la résolution du modèle global. Ainsi, les paramètres A , E_a , n et m , de chaque réaction sont modifiés jusqu'à obtenir le jeu de paramètre permettant la meilleure résolution des courbes expérimentales. Ces processus de résolution ne sont pas abordés plus en détails

dans ce mémoire, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage suivant qui offre une synthèse des méthodes utilisables (Guillaume, 2013).

Un exemple de résultats obtenus (reproduction numérique de courbes expérimentales obtenues en ATG) grâce à l'utilisation de la méthode des algorithmes génétiques est donné en Figure 21.

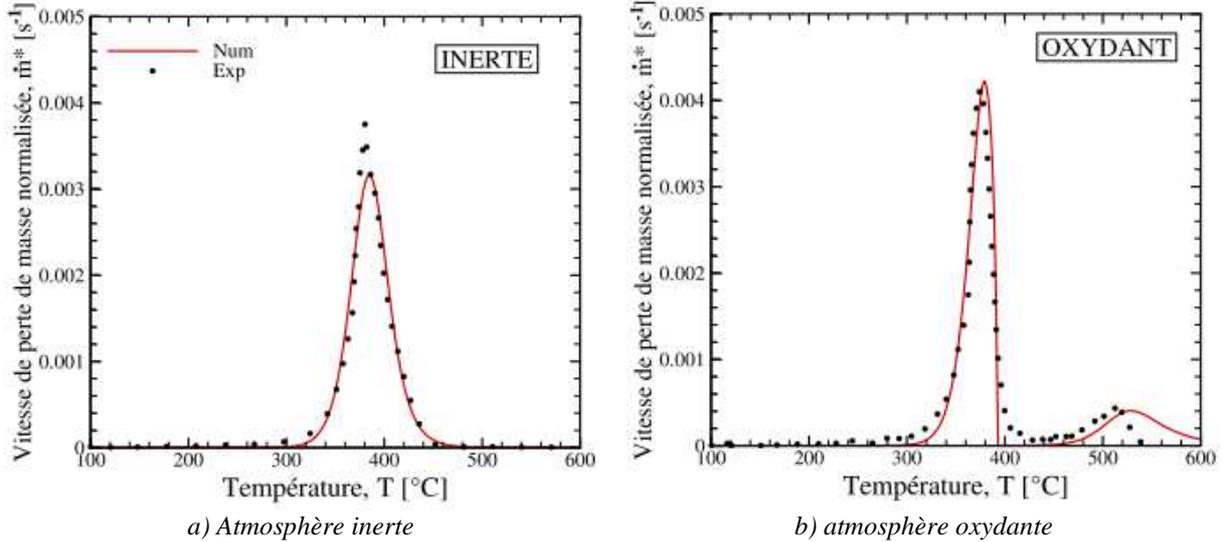


Figure 21 : Exemple de résolution numérique de courbes expérimentales grâce à la résolution d'un mécanisme cinétiques par la méthode des algorithmes génétiques (Extrait de (Marquis, 2010))

À partir de la détermination des jeux de paramètres associés à la vitesse de chaque réaction, il est possible de déterminer la vitesse de perte de masse localement par extension de l'Equation 4 (Torero, 2013a).

$$\dot{m}_p''(x, t) = Y_{F,S}(x, t) \sum_{i=1}^{i=N} \left[A_i Y_O^{m_i}(x, t) Y_S^{n_i}(x, t) e^{\frac{-E_{ii}}{RT(x,t)}} \right] \quad \text{Eq. (5)}$$

La définition de la vitesse de perte de masse obtenue à petite échelle peut alors être intégrée dans un code de calcul pour modéliser l'évolution de l'incendie à une échelle supérieure (Marquis, 2010).

Dans le cadre de cette application, les modèles dits de pyrolyse sont soumis aux mêmes limites que les modèles thermiques. En effet, la résolution de la cinétique de décomposition est soumise à la connaissance de la température en chaque point du solide (*i.e.* de chaque élément de volume considéré dans le cadre de l'utilisation d'un code de calcul CFD). La température doit donc être déterminée en résolvant l'équation de transfert thermique dans l'épaisseur du solide. La résolution de cette équation nécessitant la connaissance fine des propriétés intrinsèques du solide (capacité thermique, masse volumique, propriétés radiatives, *etc.*).

1.4.1.4 Limites à l'utilisation des modèles existants

Chacun des modèles présentés ci-avant est adapté à un problème posé particulier. En ce sens, il n'est pas de modèle plus performant qu'un autre car chacun peut être adapté à un problème spécifique à résoudre. La synthèse proposée par Kim et Dembsey (Kim &

Dembsey, 2012) met en avant l'opportunité d'utilisation de tel ou tel modèle en fonction du problème à résoudre et identifie leurs limites et avantages.

Tous les modèles utilisés aujourd'hui dans le cadre de la prédiction de l'évolution de l'incendie, sont basés sur des données expérimentales obtenues à différentes échelles. À partir de ces données expérimentales, sont obtenus des paramètres associés à l'évolution d'un incendie (taux de dégagement de chaleur, temps d'ignition, vitesse de perte de masse). Plus l'échelle d'étude est importante, plus les paramètres obtenus sont « grossiers », en ce sens qu'ils englobent les phénomènes physiques intervenant en phase solide et gazeuse sans les décrire de manière précise (cette constatation constitue d'ailleurs la justification de l'approche multi-échelle utilisée aujourd'hui (Torero, 2013b)). En ce sens, les modèles thermiques et compréhensifs permettent de mieux décrire les processus liés à l'évolution de la décomposition thermique en introduisant des propriétés fondamentales.

Les modèles empiriques permettent de décrire l'évolution d'un incendie du point de vue de paramètres clés (tels que le temps d'ignition, le taux de dégagement de chaleur, *etc.*) déterminés à une échelle particulière. Ils permettent d'obtenir rapidement des résultats à échelle réelle et de manière simple, en considérant un minimum de paramètres dont la détermination est basée sur un minimum d'essais expérimentaux. Cependant, l'utilisation de facteurs ou de fonctions (parfois déterminées arbitrairement) permettant le portage d'un paramètre d'une échelle laboratoire à une échelle réelle, est sujette à critique. Ces modèles ne considèrent ainsi aucunement les hypothèses simplificatrices formulées quant à l'utilisation de bancs d'essais à petite échelle (*e.g.* uniformité de l'éclairement énergétique en cône calorimètre non représentatif d'une situation d'incendie réelle).

En complément, les paramètres généralement considérés sont déterminés dans des conditions qui peuvent ne pas être représentatives d'incendies à échelle réelle. À titre d'exemple, l'ensemble des paramètres extrapolés ne prennent pas en compte le caractère évolutif de l'environnement de décomposition du solide (*i.e.* concentration d'oxygène) qui peut être déterminante pour l'évolution d'un incendie.

Les modèles thermiques sont par nature plus précis que les modèles empiriques car ils permettent la détermination de paramètres en considérant certains des processus responsables de la décomposition thermique du matériau considéré. En outre, la résolution du transfert thermique au sein du matériau fait l'objet d'hypothèses fortes et le processus est généralement considéré unidimensionnel. Par ailleurs, ces modèles ne permettent pas de résoudre la décomposition du matériau dans l'intégralité d'un volume solide mais sur une zone de pyrolyse dont les conditions limites sont maintenues constantes (*e.g.* température de surface, propriétés thermiques du matériau). Comme les modèles empiriques, ils ne permettent pas pour autant de décrire la dépendance de la décomposition thermique aux caractéristiques du milieu de décomposition.

Les modèles compréhensifs sont sans aucun doute les modèles les plus aboutis à ce jour. Ce sont les seuls modèles qui permettent de décrire l'évolution de la décomposition d'un point de vue chimique. La décomposition du matériau est résolue à partir d'une approche de cinétique chimique dont la température est le moteur. La cinétique chimique n'est pas pour autant résolue de manière rigoureuse mais approchée par la détermination d'un mécanisme réactionnel chimiquement plausible et représentatif. La construction de ce mécanisme constitue un frein à l'application de ce type de modèles sorti du contexte de la recherche. En effet, la détermination d'un mécanisme robuste et fiable permettant de prendre en compte l'effet de l'oxygène sur la décomposition thermique, sur un large domaine d'utilisation est un processus très long.

L'utilisation de ce type de modèles n'est pas non plus exempte de limitations. En effet, la température dans le volume de contrôle que constitue le solide est déterminée par la résolution de l'équation de transfert thermique, comme pour les modèles thermique. La résolution de cette équation nécessite de connaître avec précision les propriétés thermophysiques (*e.g.* conductivité thermique (k), masse volumique (ρ), capacité thermique massique (c)) et radiatives du matériau (*e.g.* émissivité, absorbance). En outre, ces propriétés évoluent au fur et à mesure de la décomposition.

Pour décrire l'évolution d'un incendie de tunnel, aucun des modèles présentés ci-avant n'est vraiment adapté.

En effet, les modèles empiriques et thermiques sont trop simplistes puisqu'ils ne permettent pas à proprement parler de décrire la cinétique de décomposition dans des conditions dynamiques. Pour ces modèles, les hypothèses formulées sont limitatives et leur utilisation dans des domaines complexes peut amener à d'importantes imprécisions quant à la caractérisation du terme source de l'incendie.

Les modèles compréhensifs, quant à eux, bien que permettant de décrire l'évolution de la décomposition de manière très précise, trouvent leurs limites lorsqu'ils sont utilisés pour décrire des foyers d'incendie complexes dans lesquels de nombreux matériaux sont impliqués. L'un des principaux freins à l'utilisation de tels modèles est leur difficulté de construction. En pratique, il faut construire un modèle par matériau considéré (voire envisager des couplages de modèles indépendants pour des matériaux complexes ou composites). Chaque matériau doit donc être étudié en détail pour déterminer sa réactivité chimique lorsqu'il est soumis à l'action de la chaleur.

Même si ces modèles compréhensifs montrent une excellente propension à modéliser les résultats obtenus à petite échelle (ATG), leur utilisation dans des codes de calculs peut être limitative. Les résultats de modélisation à grande échelle sont déterminés par la complexité du modèle physique dans lequel ils sont intégrés. En outre, leur application nécessite une détermination des propriétés physiques des matériaux (dont certaines doivent par ailleurs être estimées à cause des limitations technologiques actuelles).

En complément, ces modèles compréhensifs n'ont pas vocation, à l'heure actuelle, à être utilisés dans de très grands domaines tels que les tunnels. Les temps de calcul associés à leur utilisation représentent en effet une barrière importante à l'obtention des résultats.

1.5 Conclusion du chapitre

La stratégie de sécurité dans un tunnel routier se concentre sur une approche par mesures d'atténuation d'un sinistre établi. La ventilation opérationnelle apporte une bonne réponse puisqu'elle permet d'évacuer les fumées ou de les cantonner à une zone proche du foyer. Ces systèmes doivent pour autant être dimensionnés pour s'assurer qu'ils sont capables d'assurer le rôle qui leur est dévolu en fonction de l'ampleur du sinistre (définie par des scénarii probables d'incendie fonction du type de tunnel et de son usage). Devant l'impossibilité, principalement pour des raisons de coût, de réaliser des expériences systématiques à échelle réelle, les équipements de ventilation sont dimensionnés à l'aide d'outils de simulation numérique tels que des codes CFD. Ces codes de calculs nécessitent cependant des données d'entrées permettant une description de la puissance du foyer et de la quantité de fumées dégagées lors de l'incendie. Les foyers d'incendie en tunnel sont généralement complexes et il est délicat de décrire leur évolution. De fait, la représentation actuelle du terme source de l'incendie est basée sur une approche empirique et imprécise. Il existe donc un besoin d'établir de nouvelles approches plus robustes permettant de considérer

la dynamique du sinistre en fonction des matériaux impliqués dans l'incendie et de l'environnement spécifique que représente un tunnel.

En ce sens, la décomposition thermique des matériaux de transport routiers doit être appréhendée. Dans le cadre de la présente étude, deux matériaux représentatifs ont été choisis, l'ABS et l'EPDM. L'état de l'art de la décomposition de ces deux matériaux est donc appréhendé dans ce chapitre. De nombreux facteurs peuvent avoir une influence sur la décomposition thermique des matériaux polymères parmi lesquels l'énergie qui leur est transmise et la concentration d'oxygène du milieu ambiant.

La description de la décomposition thermique des matériaux peut être envisagée de manière analytique, en faisant appel à des modèles prédictifs. Ces modèles sont basés sur des expérimentations à échelle réduite réalisées avec des bancs expérimentaux permettant de décrire les paramètres de réaction au feu des matériaux. Les modèles existants, présentés dans ce chapitre sont par ailleurs difficilement capables de répondre à la problématique posée dans le cas des incendies de tunnels. Alors que certains (modèles empiriques et thermiques) sont basés sur trop d'hypothèses simplificatrices pour envisager une description fiable de la décomposition thermique, d'autres (modèles compréhensifs) sont trop lourds à mettre en œuvre.

Dans cette optique, le travail présenté dans ce mémoire vise à la construction d'un modèle se situant à la jonction entre les modèles thermiques et compréhensifs. Celui-ci doit être simple et rapide à mettre en œuvre sans pour autant être simpliste. Il doit permettre la prédiction de la décomposition thermique de polymères et son évolution en fonction de la variabilité du milieu (représentative des conditions en tunnel) dans lequel s'effectue la décomposition.

CONSTRUCTION DU MODELE NUMERIQUE PREDICTIF DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE

SOMMAIRE DU CHAPITRE

2.1	Prérequis à la construction du modèle numérique	49
2.1.1	Evolution de la vitesse de perte de masse	49
2.1.2	Influence de l'éclairement énergétique	49
2.1.3	Influence de la concentration d'oxygène	53
2.1.4	Conclusion sur l'influence des deux paramètres	55
2.2	Etablissement du modèle	57
2.2.1	Méthodologie expérimentale des surfaces de réponse	58
2.2.2	Présentation de la construction du modèle	59
2.2.3	Validation d'un modèle de régression polynomiale	61
2.2.4	Evolution dynamique du modèle : création d'un métamodèle	66
2.2.5	Validation d'un métamodèle	67
2.2.6	Discussion des éléments de validation	73
2.3	Application de l'outil prédictif numérique	73
2.3.1	Application du modèle en conditions statiques	76
2.3.2	Application du métamodèle	79
2.4	Discussion du chapitre	92

Au cours de ce travail de doctorat, un modèle prédictif de la décomposition thermique d'un matériau, du point de vue de sa vitesse de perte de masse a été développé. L'objectif de ce chapitre est de présenter la méthodologie employée pour parvenir à la construction et à la validation de ce modèle.

La première section fait état de la dépendance de la réaction au feu d'un matériau à l'éclairement énergétique et à la concentration d'oxygène ambiante. Elle permet une analyse

de l'effet de ces deux paramètres sur l'évolution de la vitesse de perte de masse. Sont également établies les hypothèses de construction du modèle numérique.

La deuxième section, permet la présentation de la construction du modèle. En premier lieu, est démontrée l'opportunité d'utiliser une régression polynomiale pour décrire numériquement l'évolution de la vitesse de perte de masse d'un matériau (moyennée ou à l'équilibre), en fonction de l'éclairement énergétique reçu à sa surface et de la concentration d'oxygène présente dans l'environnement de décomposition, dans des conditions statiques. La construction est, en second lieu, élargie pour permettre une détermination dynamique de la vitesse de perte de masse, autrement dit de la cinétique de décomposition. Cette section permet également de présenter et de justifier l'ensemble des critères utilisés pour valider la construction du modèle numérique et attester de la qualité des résultats obtenus. La validation représentant la condition *sine qua non* à l'utilisation de ce type de modèle numérique.

La troisième section présente l'étude d'applicabilité d'un tel modèle prédictif afin de représenter la cinétique de décomposition thermique d'un matériau. Les résultats obtenus pour différents modèles y sont analysés et validés.

Enfin, la quatrième section ouvre une discussion sur les avantages et les limites à l'utilisation de ce type de modèle numérique.

2.1 Prérequis à la construction du modèle numérique

2.1.1 Evolution de la vitesse de perte de masse

Devant la difficulté de construction des modèles présentés dans le Chapitre 1, une alternative possible consiste à créer un modèle simple, permettant une prédiction fiable de la vitesse de perte de masse et intégrant un minimum de facteurs. Ainsi, l'enjeu de la construction du modèle revient à s'affranchir de la détermination de nombre de paramètres physico-chimiques, inhérents au matériau, et définissant sa réactivité en phase solide. De fait, le modèle a été développé sur la base d'observations expérimentales, en prenant en compte deux paramètres, ayant une influence sur la réaction au feu d'un matériau.

- L'éclairement énergétique imposé à la surface de celui-ci, qui dicte l'augmentation de la température dans le volume et, par là même, sa décomposition thermique.
- La concentration d'oxygène dans le milieu ambiant, qui peut d'une part avoir une influence en phase gazeuse en autorisant ou non l'apparition d'une flamme mais également sur la réactivité du matériau en phase solide.

Ainsi, en prérequis à la construction d'un modèle numérique, il apparaît nécessaire de déterminer l'influence de ces deux paramètres, sur la décomposition thermique d'un matériau et plus spécifiquement sur sa vitesse de perte de masse. Les sections suivantes ont alors pour objet de déterminer l'influence de ces deux facteurs et d'identifier, si les tendances observées dans son évolution peuvent être décrites, de manière simple, par un modèle mathématique. Cette analyse n'a pas vocation à être exhaustive et l'ensemble des travaux concernant l'influence de l'éclairement énergétique et de la concentration d'oxygène ne sera pas présenté. Elle s'appuie principalement sur les ouvrages majeurs faisant foi dans le domaine et permettant d'expliquer ce comportement.

2.1.2 Influence de l'éclairement énergétique

L'éclairement énergétique imposé à la surface d'un matériau est le facteur le plus influent dans la décomposition thermique d'un polymère. En effet, sa valeur définit l'augmentation énergétique dans le volume de contrôle que constitue le solide. Dès lors qu'une énergie suffisante est appliquée au solide, s'initie la décomposition thermique dont la cinétique va dépendre de la quantité d'énergie reçue par le solide, des caractéristiques du matériau (propriétés, structure, *etc.*) et des pertes thermiques associées.

De fait, la vitesse de perte de masse d'un solide est en lien étroit avec le bilan d'énergie établi dans le volume de contrôle constitué par le solide. Le bilan étant la différence entre l'énergie totale transmise au solide et les pertes énergétiques liées à différents facteurs (réflectivité optique, dissipation aux limites par convection, *etc.*). Pour simplifier l'analyse, il est courant d'assimiler ce bilan d'énergie à une différence entre un éclairement énergétique imposé à la surface de l'échantillon et les pertes thermiques. L'énergie, dès lors représentée par cette différence, est mise en relation avec l'énergie nécessaire à la décomposition thermique du matériau. Sous certaines hypothèses, la vitesse de perte de masse à l'équilibre¹ d'un solide décrite par (Drysdale, 2011) selon l'Equation 6.

¹ La notion d'équilibre fait ici référence à une vitesse de perte de masse stabilisée lorsque la décomposition thermique s'effectue en présence d'une flamme et que l'énergie fournie au solide peut être considérée comme stable.

$$\dot{m}'' = \frac{\dot{q}_E'' - \dot{q}_L''}{\Delta H_g} \quad \text{Eq. (6)}$$

Avec :

\dot{m}'' : Vitesse de perte de masse par unité de surface à l'équilibre ($\text{g.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

\dot{q}_E'' : Éclairement énergétique imposé à la surface du matériau (kW.m^{-2})

\dot{q}_L'' : Pertes énergétiques (kW.m^{-2})

ΔH_g : Enthalpie de gazéification (kJ.g^{-1})

Le terme \dot{q}_E'' exprime un éclairement énergétique total. Il est la combinaison de plusieurs sources d'énergie d'origine distinctes. En supposant que l'émissivité est égale à l'unité et que les propriétés thermophysiques sont invariantes, dans le cas d'un solide en cône calorimètre, la forme de l'équation est similaire à celle définie par (Tewarson et al., 1981) comme suit :

$$\dot{m}'' = \frac{(\dot{q}_e'' + \dot{q}_{fr}'' + \dot{q}_{fc}'' - \dot{q}_r'')}{\Delta H_g} \quad \text{(Eq. (7))}$$

Avec :

\dot{m}'' : Vitesse de perte de masse par unité de surface à l'équilibre ($\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

\dot{q}_e'' : Éclairement énergétique provenant du cône calorimètre (kW.m^{-2})

\dot{q}_{fr}'' : Éclairement énergétique radiatif imposé par la flamme (kW.m^{-2})

\dot{q}_{fc}'' : Énergie apportée par la flamme par convection (kW.m^{-2})

\dot{q}_r'' : Radiosité (kW.m^{-2})

ΔH_g : Enthalpie de gazéification (kJ.g^{-1})

Dans cette équation, seule la radiosité à la surface du matériau est considérée. Ainsi, plusieurs termes font défaut pour décrire avec précision l'ensemble des pertes liées aux échanges entre le solide et son environnement (convection notamment).

Les Equations 6 et 7 présentées montrent le lien entre l'énergie reçue par le solide et sa décomposition thermique (*i.e.* vitesse de perte de masse à l'équilibre). De fait, il existe une relation de linéarité entre l'éclairement énergétique imposé à un échantillon et sa décomposition thermique. Ce lien a été établi pour de nombreux polymères par divers auteurs. La Figure 22 met en perspective cette tendance pour différents matériaux plastiques (Hopkins & Quintiere, 1996).

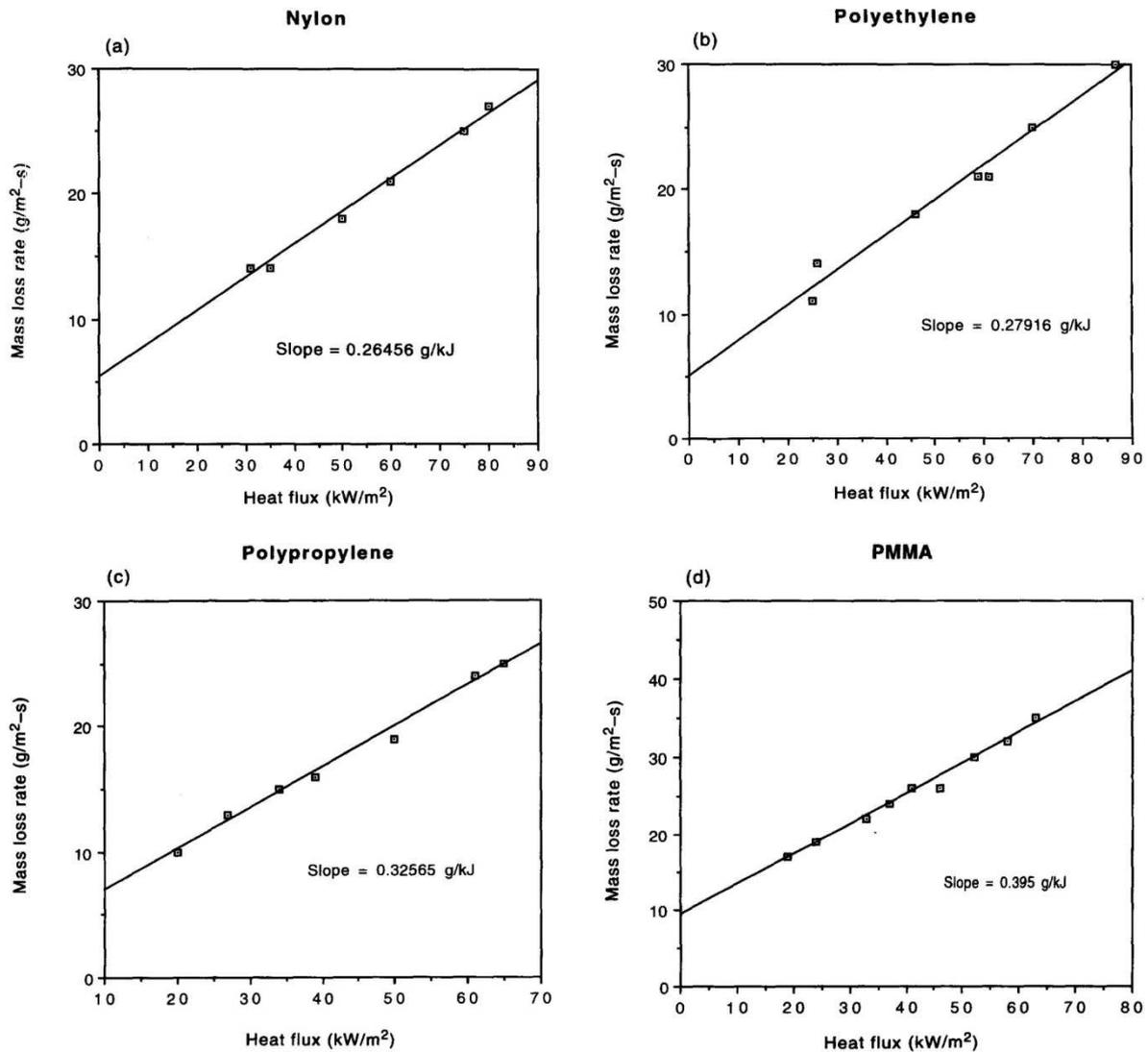
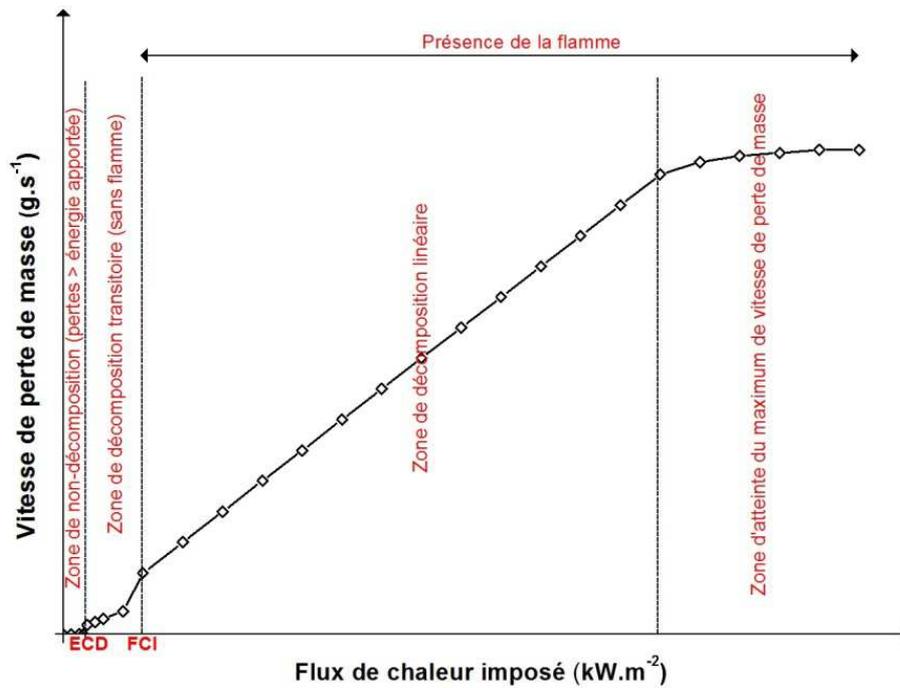


Figure 22 : Relation de linéarité observée entre l'éclairement énergétique imposé à un matériau et sa vitesse de perte de masse à l'équilibre pour différents matériaux (Extrait de (Hopkins & Quintiere, 1996))

Il faut noter que la linéarité n'est vraie que pour une certaine gamme d'éclairement énergétique. Au regard des différentes composantes de la Figure 22, une valeur d'éclairement énergétique nulle ne peut renvoyer une vitesse de perte de masse de l'ordre de 5 à 10 g.m⁻².s⁻¹. Ceci implique que la relation de linéarité existante entre l'éclairement énergétique et la vitesse de perte de masse n'est vraie que pour une partie du domaine. Il existe en réalité quatre zones distinctes permettant de décrire l'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de l'éclairement énergétique, comme illustré par la Figure 23.



*ECD : Energie Critique de Décomposition ; FCI : Flux Critique d'Inflammation¹

Figure 23 : Evolution schématique de la vitesse de perte de masse d'un solide en fonction de l'éclairement énergétique

La première zone couvre des valeurs d'éclairement énergétique de 0 kW.m^{-2} jusqu'à une limite nommée ici « énergie critique de décomposition (ECD) » correspondant à la plus faible valeur d'énergie pour laquelle une décomposition thermique peut être constatée. Elle correspond à l'éclairement énergétique pour lequel la quantité d'énergie transmise au matériau n'est pas suffisante pour initier sa décomposition thermique. Dans ce cas, l'énergie dissipée par le solide (*i.e.* les pertes énergétiques) est plus importante ou au moins aussi importante que l'énergie qui lui est transmise. Le solide atteint donc un état d'équilibre et la température en son sein se stabilise, n'atteignant jamais la température critique nécessaire pour amorcer la décomposition thermique.

La seconde zone couvre des valeurs d'éclairement énergétique comprises entre l'énergie critique de décomposition et le « Flux¹ Critique d'Inflammation (FCI) » du matériau considéré. Dans cette zone, l'inflammation du matériau ne peut être constatée et la vitesse de perte de masse n'est dictée que par l'influence de l'éclairement énergétique imposé au solide. Les pertes thermiques sont importantes, cependant, la proportion de celles-ci est moindre que l'énergie reçue, ce qui autorise une augmentation de température au-delà du seuil permettant l'initiation de la décomposition thermique. Dans le cas du cône calorimètre, le bilan d'énergie est celui décrit dans l'équation 1 et le terme \dot{Q}_E'' ne correspond qu'à la seule émittance provenant des spirales radiatives.

La troisième zone est celle où s'exprime la relation de linéarité telle que présentée précédemment (cf. Figure 22). La vitesse de perte de masse est définie en fonction de la

¹ En langue française, le terme flux (ou flux de chaleur) est souvent utilisé, improprement, pour désigner un éclairement énergétique (irradiance en langue anglaise). Le flux critique d'inflammation provenant d'une traduction littérale du terme anglo-saxon Critical Heat Flux (CHF). Ce terme est utilisé dans ce mémoire car il est établi et reconnu par la communauté française. En outre, c'est le seul cas pour lequel la notion d'éclairement énergétique sera assimilée à la notion de flux.

valeur d'éclairement énergétique fournie par le cône calorimètre et par la présence de la flamme. Il faut noter que cette zone couvre la plus large gamme d'éclairement énergétique.

Enfin, la quatrième zone correspond à l'atteinte d'un maximum de vitesse de perte de masse, la décomposition thermique d'un solide étant limitée par la vitesse de réaction chimique. Dès lors que la valeur de l'éclairement énergétique va atteindre une valeur très importante, il est constaté une limitation asymptotique de la vitesse de perte de masse liée à la quantité de solide en présence. De fait, à très haute énergie, la linéarité dans le rapport vitesse de perte de masse, éclairement énergétique imposé n'est plus respectée.

En outre, aucune valeur des énergies de transition d'une zone à l'autre ne sont données, celles-ci étant propres à chaque matériau.

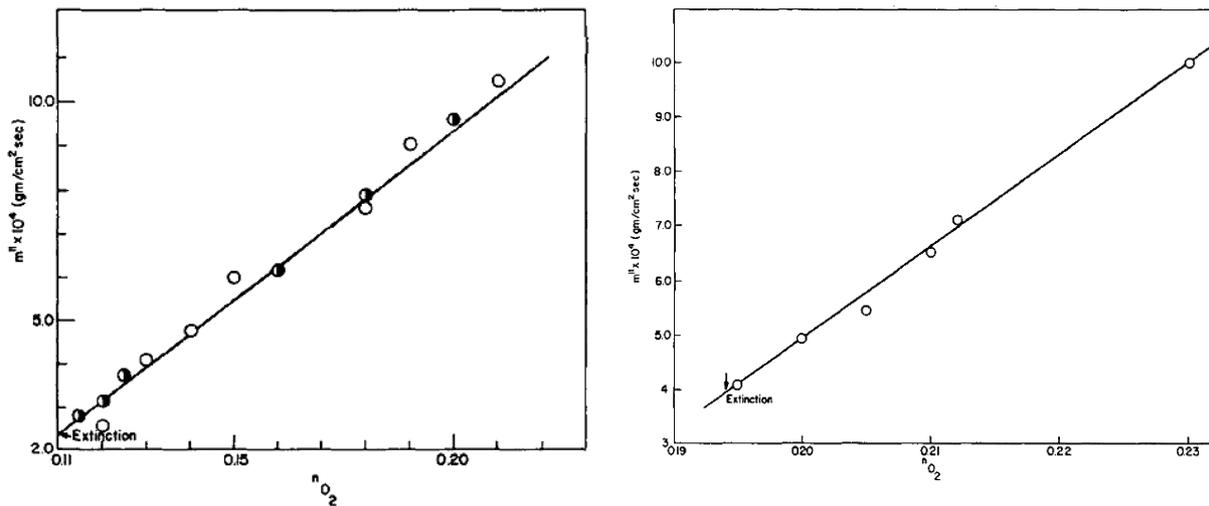
2.1.3 Influence de la concentration d'oxygène

La concentration d'oxygène a deux impacts distincts sur la réaction au feu d'un matériau. Le premier, largement étudié correspond à son action en phase gazeuse et sa capacité à autoriser ou non l'apparition d'une flamme (lorsque le mélange combustible issu de la thermolyse se trouve dans les limites d'inflammabilité). Le second, encore mal pris en compte mais bien connu (Bolland & Gee, 1946), correspond aux réactions qualifiées de thermo-oxydative, pouvant se produire à la surface et en profondeur du matériau concomitamment aux réactions de thermolyse. Dans ce cas, l'oxygène sert soit à l'initiation, soit à la propagation, soit à la décomposition (cf. Chapitre 1).

L'impact de la concentration d'oxygène en phase gazeuse a notamment fait l'objet du développement d'un banc d'essai spécifique développé par l'unité de recherche américaine Factory Mutual Research Corporation (Tewarson & Pion, 1976). Ce banc désigné plus tard par l'acronyme AFM (Advanced Flammability Apparatus) permet une variation de la concentration d'oxygène dans une enceinte dans laquelle un échantillon de matériau solide est soumis à un éclairement énergétique. De fait, il permet, lorsque la décomposition thermique est associée à une inflammation, d'attester de la relation existante entre la concentration d'oxygène dans l'enceinte et la cinétique de décomposition thermique. Il faut noter que ce travail s'intègre par ailleurs dans une recherche plus globale, visant à quantifier l'impact de la flamme sur la décomposition du matériau.

C'est dans le cadre de ce travail que l'Equation 6 a été modifiée pour faire apparaître un terme lié à l'éclairement énergétique de la flamme dont la valeur dépend de la concentration d'oxygène (cf. Equation 7).

Ces travaux ont montré que lorsque l'éclairement énergétique imposé par l'élément chauffant est maintenu constant et que la concentration d'oxygène dans l'enceinte diminue (dans la limite de la stœchiométrie gazeuse permettant la présence de la flamme), la vitesse de perte de masse diminue également linéairement (Tewarson & Pion, 1976). Un exemple de cette tendance est illustré par la Figure 24 pour deux matériaux distincts. Là encore et tout comme pour l'étude de l'influence de l'éclairement énergétique, le travail réalisé n'a pas pour vocation à être exhaustif. Il repose seulement sur des articles et ouvrages de référence.



a) Polyoxyméthylène (vitesse de perte de masse en fonction de la fraction molaire d'oxygène dans le milieu sans apport d'éclairage énergétique après inflammation (flamme libre)) - Les symboles correspondent à la méthode d'allumage (flamme d'heptane ou de propane)

b) Polystyrène (vitesse de perte de masse en fonction de la fraction molaire d'oxygène dans le milieu sans apport d'éclairage énergétique après inflammation (flamme libre))

Figure 24 : Illustration de la dépendance de la vitesse de perte de masse à la concentration d'oxygène ambiante. Vitesse de perte de masse en fonction de la concentration d'oxygène pour le polyoxymethylene a) et le polystyrène b) (Extrait de (Tewarson & Pion, 1976))

L'analyse de ces figures confirme que la valeur de l'énergie fournie par la flamme est liée à l'efficacité de la combustion (modification de la forme de la flamme), elle-même liée à la concentration d'oxygène ambiante.

L'influence de la concentration d'oxygène sur le processus direct de décomposition thermique (réactions hétérogènes thermo-oxydantes) en phase solide d'un polymère est difficile à décrire. Cependant, elle peut être évaluée dès lors que la décomposition thermique s'effectue sans flamme et à éclairage énergétique constant. Dans le cadre de leurs essais, Tewarson et Pion ont également mis en avant le rôle de l'oxygène sur la décomposition en phase solide du matériau. La Figure 25 ci-après présente les résultats obtenus pour un bois traité avec des retardateurs de flamme (Tewarson & Pion, 1976). D'autres informations sur le sujet et concernant d'autres matériaux peuvent être trouvées dans (Tewarson, 2013).

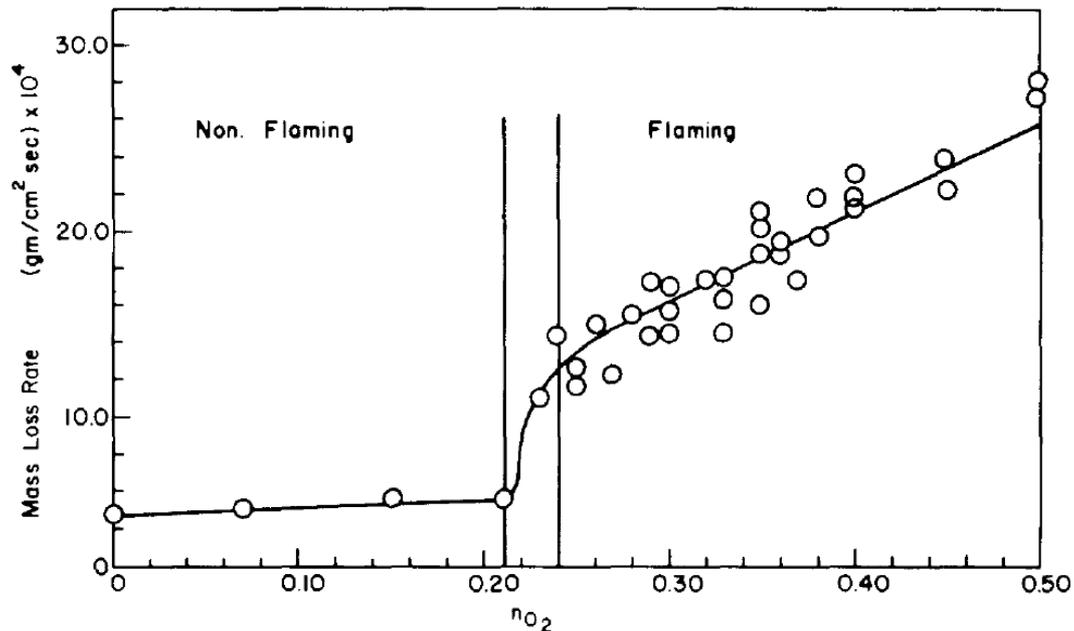


Figure 25 : Impact de la concentration d'oxygène sur la cinétique de décomposition - Vitesse de perte de masse d'un bois contreplaqué ignifugé en fonction de la fraction molaire d'oxygène dans le milieu (Extrait de (Tewarson & Pion, 1976))

L'étude de cette figure montre qu'en absence de flamme, on constate tout de même, pour ce matériau, qu'une augmentation de la concentration d'oxygène implique une augmentation de la vitesse de perte de masse. Il faut tout de même nuancer le propos au regard de la possibilité de diffusion de l'oxygène à la surface du matériau. Celle-ci n'étant possible (à la surface et en profondeur du solide) qu'en absence de flamme et à condition que le dégagement de gaz issus de la thermolyse soit faible. L'intensité du dégagement gazeux est d'autant plus importante que l'éclairement énergétique imposé à la surface du matériau est important.

En outre, tous les matériaux ne sont pas sensibles à la présence d'oxygène et pour certains, la décomposition en phase solide n'est dictée que par les réactions de thermolyse. Pour ces matériaux, la valeur de la vitesse de perte de masse à des concentrations d'oxygène ne permettant pas l'apparition de la flamme, n'est influencée que par l'éclairement énergétique imposé au solide.

2.1.4 Conclusion sur l'influence des deux paramètres

Les études et expériences présentées dans les deux précédentes sections confirment l'influence des deux facteurs que sont l'éclairement énergétique à la surface d'un matériau et la concentration d'oxygène, sur la cinétique de décomposition thermique d'un solide.

En premier lieu, l'augmentation de l'éclairement énergétique imposé à la surface du solide dicte la décomposition. Son élévation a donc pour effet une augmentation de la vitesse de perte de masse. Selon les résultats bibliographiques analysés et les formules empiriques permettant de définir la vitesse de perte de masse en fonction de l'éclairement énergétique, cette augmentation est linéaire. Cependant, ce caractère linéaire n'est pas continu mais plutôt défini pour certaines zones distinctes d'éclairement énergétique dont les transitions sont caractérisées par de fortes ruptures de linéarité.

En second lieu, la concentration d'oxygène peut également avoir un impact important sur la décomposition du matériau soit en favorisant l'apparition d'une flamme associée à la décomposition soit directement sur la réactivité en phase solide.

L'analyse montre que la présence de la flamme augmente considérablement la vitesse de décomposition d'un matériau. En effet, l'apparition d'une flamme implique un apport énergétique supplémentaire à la surface du matériau. De plus, l'efficacité énergétique de la combustion est dépendante de la concentration d'oxygène ambiante, atteignant un maximum lorsque celle-ci intervient dans une atmosphère normale (21% [v/v] O₂). Enfin, l'analyse montre que l'efficacité énergétique de la flamme est en lien étroit avec la concentration d'oxygène ambiante et que celle-ci est corrélée de manière linéaire avec l'évolution de la cinétique de décomposition.

En l'absence de flamme, la concentration d'oxygène présente dans l'environnement peut avoir, pour certains matériaux, un impact direct sur la décomposition thermique. Encore une fois, il existe une relation linéaire dans ce cas entre la concentration d'oxygène dans l'environnement et la vitesse de perte de masse d'un matériau.

En conclusion, l'évolution de la décomposition thermique d'un polymère, est fortement liée à l'éclairement énergétique imposé à sa surface et à la concentration d'oxygène ambiante. Elle revêt un caractère continu et parfois linéaire. La représentation de l'évolution attendue de ce paramètre en fonction de ces deux critères prend donc, en corrélant les informations collectées, une forme semblable à celle présentée en Figure 26. Cette figure ne fait ici office que d'exemple et les valeurs, choisies arbitrairement, ne sont absolument pas représentatives. Elle vise simplement à montrer l'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction des deux critères pris en compte dans le cadre de l'étude.

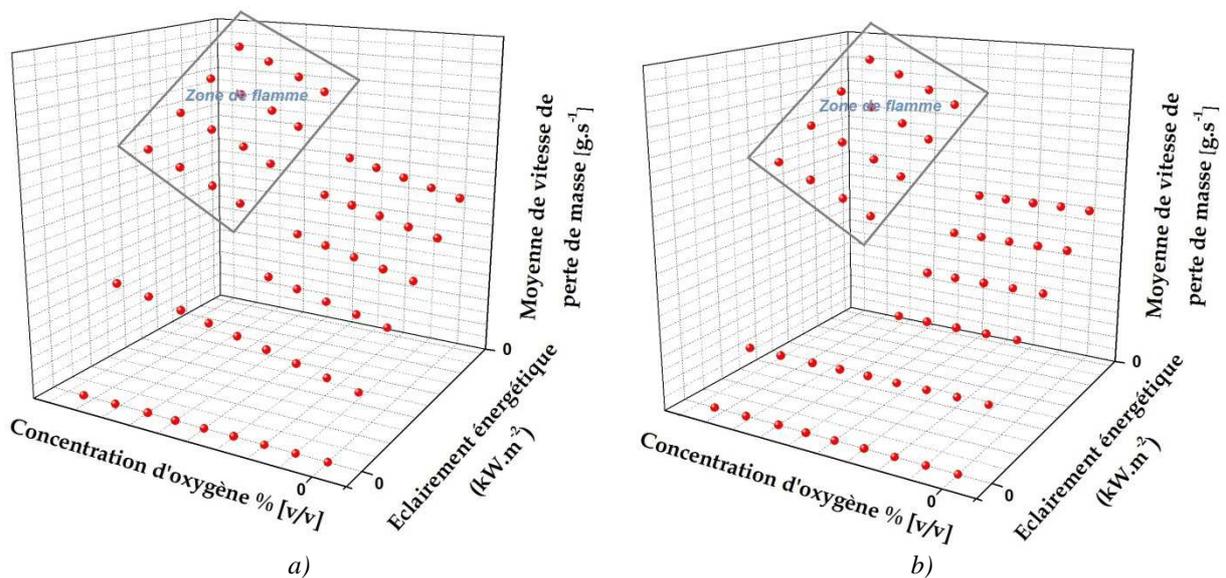


Figure 26 : Evolution attendue de la vitesse de perte de masse d'un polymère en fonction de l'éclairement énergétique imposé à sa surface et de la concentration d'oxygène ambiante présentées pour des matériaux dont la décomposition en phase solide est affectée a) ou non b) par la présence d'oxygène

La représentation de l'effet combiné des deux facteurs pris en compte sur l'évolution du paramètre de vitesse de perte de masse fait nettement apparaître des zones de linéarité, ainsi que des ruptures de l'une à l'autre de ces zones. Il semble ainsi, *a priori*, possible

d'envisager une détermination numérique de l'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de l'évolution de ces deux facteurs. En effet, aux vues des projections obtenues, la vitesse de perte de masse peut être prédite numériquement en utilisant des modèles simples, capables de décrire la linéarité dans l'évolution du paramètre sur certaines zones et surtout les transitions d'une zone à l'autre. L'obtention d'une équation globale permettant de décrire la forme générale de la surface en trois dimensions offrirait la possibilité de prédire la valeur de vitesse de perte de masse à partir des seules données d'entrée que constituent l'éclairement énergétique et la concentration d'oxygène.

2.2 Etablissement du modèle

L'étude préliminaire de l'impact de la concentration d'oxygène et de l'éclairement énergétique imposé à la surface d'un solide sur la décomposition thermique de celui-ci, permet de fixer les bases de la construction du modèle. L'enjeu revient donc à être capable d'élaborer un modèle mathématique simple, dont la construction est basée sur l'effet de l'évolution de ces deux facteurs physiques sur le paramètre déterminant la décomposition thermique d'un matériau : la vitesse de perte de masse.

Ce modèle doit nécessairement être construit à partir de données collectées via une approche expérimentale. Il doit être capable de prendre en compte des variations du paramètre considéré (en l'occurrence la vitesse de perte de masse) sur un large domaine, dont les limites sont définies par les bornes fixées par les valeurs d'éclairement énergétique et de concentration d'oxygène.

De manière sous-jacente, apparaît donc la notion de définition du domaine expérimental et du nombre de conditions nécessaires à cette définition. En premier lieu, le domaine est déterminé par des bornes hautes et basses. Celles-ci doivent être définies au préalable en fonction de l'objectif de l'étude (incendie naissant, développé, pleinement développé, post-flashover) et des conditions dans lesquelles peuvent s'opérer la décomposition thermique (atmosphère bien ventilée, sous ventilée, inerte). À partir de cette définition, il est possible de déterminer les phénomènes qui peuvent survenir sur le domaine en fonction de l'évolution de l'éclairement énergétique et de la concentration d'oxygène (transition entre un régime de décomposition avec et sans flamme en fonction de l'éclairement énergétique, ou de la concentration d'oxygène, *etc.*). Le nombre de ces transitions et la taille du domaine déterminent alors le nombre de conditions expérimentales à étudier et les conditions dans lesquelles elles doivent l'être (la répartition spatiale, sur le domaine, des conditions expérimentales devant permettre d'encadrer toutes les transitions ayant un impact sur l'évolution de la vitesse de perte de masse). Les valeurs d'éclairement énergétique et de concentration d'oxygène auxquelles se produisent les transitions sont propres à chaque matériau. Ainsi, une analyse bibliographique préliminaire du comportement au feu du matériau est nécessaire pour définir, *a priori*, les conditions expérimentales permettant d'encadrer les phénomènes. Le nombre de conditions peut ensuite être complété en fonction des observations lors des expériences.

La régression polynomiale offre une réponse intéressante au problème, au sens où elle permet de décrire les variations d'une variable dite expliquée (ou dépendante), associée aux variations de plusieurs variables dites explicatives. Basée, comme son nom l'indique, sur l'utilisation de lois polynomiales, sa modularité permet de capter des variations faibles de même que des ruptures fortes dans la représentation d'une variable. L'utilisation de ce type de résolution mathématique a déjà fait l'objet d'applications, dans différents domaines, et est plus connue sous la dénomination de méthodologie des surfaces de réponse.

2.2.1 Méthodologie expérimentale des surfaces de réponse

À l'origine, la méthodologie des surfaces de réponse a été créée pour modéliser le comportement d'un paramètre, dont l'évolution a été démontrée empiriquement comme dépendante de l'influence d'un certain nombre de facteurs (Box & Draper, 1987). Cette méthodologie a depuis été utilisée assez largement dans de nombreux domaines (industrie, biologie, sciences humaines, nutrition et sciences de l'ingénieur) pour la modélisation numérique de résultats expérimentaux. Cette méthodologie avait d'ailleurs déjà été utilisée dans le domaine de l'incendie (Guillaume et al., 2011) pour décrire numériquement l'évolution du taux de dégagement de chaleur, en fonction de la concentration d'oxygène et de l'éclairement énergétique reçu à la surface d'un matériau en cône calorimètre à atmosphère contrôlée.

Le modèle présenté dans ce chapitre est dérivé de l'utilisation de la méthodologie des surfaces de réponse qui consiste en l'élaboration d'un modèle (équation) permettant de prédire la réponse d'un paramètre en fonction de l'évolution des facteurs qui l'influencent. Cette méthode revient à déterminer la réponse d'un paramètre (variable expliquée prédite) à partir de données expérimentales préalablement déterminées (variables expliquées connues) influencée par plusieurs variables indépendantes (variables explicatives). Elle peut être vue comme une méthode inverse, dans le sens où l'on construit un modèle à partir de variables expliquées connues dont la réponse est préalablement déterminée expérimentalement en fonction de la variation de facteurs également connue.

Cette méthode revêt un caractère prédictif très intéressant. En effet, l'obtention de l'équation (régissant l'évolution de la variable expliquée en fonction des valeurs prises par les variables explicatives), permet d'évaluer la réponse du paramètre considéré quelles que soient les valeurs des facteurs influençant la réponse. Cette dernière observation doit tout de même être nuancée, dans la mesure où le modèle permet seulement d'offrir une prédiction sur le domaine encadré expérimentalement. Ainsi, aucune prédiction ne saurait être effectuée hors des limites de ce domaine (même si cela est mathématiquement possible).

L'utilisation de cette méthodologie exige nécessairement que les variations du paramètre étudié en fonction des autres facteurs, soient connues dans les grandes lignes, ce qui implique une détermination expérimentale préalable.

D'une manière générale, l'utilisation de la régression polynomiale revient à déterminer une fonction f (de forme polynomiale), décrivant l'évolution d'une variable expliquée prédite y elle-même dépendante de l'évolution de k facteurs (x_1, x_2, \dots, x_n) dont les interactions d'ordre n sont prises en compte.

Un modèle global de régression polynomiale est exprimé comme suit.

$$\hat{y} = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i x_i + \sum_i a_{ii} x_i^2 + \sum_{i \neq j} a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum_{i \neq j \neq k} a_{ijk} x_i x_j x_k + a_{i \dots N} x_i \dots x_N \quad \text{Eq. (8)}$$

Avec :

\hat{y} : Réponse de la variable expliquée prédite

a_i : Coefficients du polynôme

x_i : Facteurs influents

La méthodologie des surfaces de réponse se limite à la détermination de variables expliquées obtenues à partir de deux facteurs. Elle permet ainsi une représentation visuelle de la réponse de la variable dans un espace à trois dimensions sous forme de surface (d'où son nom). La forme de l'équation qui décrit cette méthodologie n'est pour autant pas différente de l'Equation 8.

2.2.2 Présentation de la construction du modèle

La construction du modèle est basée sur le nombre de réponses disponibles de variables expliquées connues. Si la détermination expérimentale de la réponse du paramètre souhaité a été effectuée pour x conditions, le modèle revient à déterminer les coefficients a_n pour un système d'équation constitué de x variables expliquées connues. L'enjeu de la démarche est d'obtenir les coefficients du modèle qui permettent la détermination d'une valeur de variable expliquée prédite pour n'importe quelle valeur de facteurs.

À titre d'exemple, dans le cas du modèle correspondant à la détermination de l'évolution de la vitesse de perte de masse, pour cinq valeurs d'éclairiments énergétique et de concentrations d'oxygène, il est nécessaire de résoudre un système de quinze équations, toutes ayant la forme de l'Equation 8. De fait et pour faciliter la lecture, l'expression mathématique du modèle global doit prendre une forme matricielle définie comme suit :

$$\begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \vdots \\ \hat{y}_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{m1} & x_{m2} & \dots & x_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} \quad \text{Eq. (9)}$$

Qu'il est plus simple d'exprimer dans sa forme réduite :

$$Y = Xa + \varepsilon \quad \text{Eq. (10)}$$

La matrice créée est désignée comme la matrice de calcul, ou matrice de modèle. Elle comporte les éléments x_{mn} qui désignent la réponse expérimentale du paramètre étudié x_n pour chacune des conditions d'essais x_m . Les coefficients, qui représentent les inconnues du système sont désignées par les termes a_n . Enfin, les termes ε_n représentent l'erreur du modèle. Ces termes expriment l'information manquante dans l'explication linéaire des valeurs de réponses y_n obtenues à partir des facteurs x_{mn} . Dans la construction d'un modèle, ce terme exprime la justesse de celui-ci.

Par ailleurs, dans la construction du modèle, sont également prises en compte les interactions entre facteurs. Celles-ci définissent d'ailleurs la propension du modèle à décrire justement les variations des réponses connues, sur le domaine étudié. Un modèle peut prendre en compte les interactions simples entre facteurs, mais également les interactions d'ordre supérieures. Ces interactions sont donc associées à la notion d'ordre du modèle pour faire le lien avec l'utilisation des polynômes. Plus l'ordre du modèle est important et plus les interactions entre facteurs sont prises en compte. Chaque interaction devient ainsi un terme du système. Plus le nombre d'interactions considéré est important et plus le nombre de coefficients du modèle est grand. Les équations 6, 7 et 8 montrent une forme développée du modèle prenant en compte respectivement des interactions d'ordre un, deux et trois.

$$\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2 \quad \text{Eq. (11)}$$

$$\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2 + a_4x_1^2 + a_5x_2^2 + a_6x_1^2x_2 + a_7x_1x_2^2 + a_8x_1^2x_2^2 \quad \text{Eq. (12)}$$

$$\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2 + a_4x_1^2 + a_5x_2^2 + a_6x_1^2x_2 + a_7x_1x_2^2 + a_8x_1^2x_2^2 + a_9x_1^3 + a_{10}x_2^3 + a_{11}x_1^3x_2 + a_{12}x_1x_2^3 + a_{13}x_1^3x_2^2 + a_{14}x_1^2x_2^3 + a_{15}x_1^3x_2^3 \quad \text{Eq. (13)}$$

Le développement de ces modèles indique que le nombre de facteurs pris en compte augmente très rapidement, dès lors que les interactions d'ordre supérieur sont considérées. Le nombre de coefficients à déterminer augmente d'autant. Le Tableau 4 met en relation le nombre de coefficients a_i à déterminer en fonction de l'ordre des interactions prises en compte dans le modèle.

Ordre du polynôme (interactions entre facteurs)	Nombre de coefficients a_n
1	4
2	9
3	16
4	25
5	36

Tableau 4 : Relation entre l'ordre des interactions considérées dans le modèle et le nombre de coefficients à déterminer

Pour s'affranchir de la désignation d'un modèle utilisé par le terme « modèle dont la construction prend en compte les interactions d'ordre n entre facteurs », le terme « modèle d'ordre n » sera préféré dans la suite de ce mémoire.

La résolution du système d'équation permettant de définir les coefficients a_i est réalisée par une série de transformations de matrices. La première des transformations est basée sur l'hypothèse de nullité de la moyenne des erreurs ε (hypothèse d'égalité de répartition des erreurs). Il est alors possible de construire la matrice d'information $X'Xa$ comme suit, où X' représente la matrice transposée de X .

$$X'Y = X'Xa \quad \text{Eq. (14)}$$

Dès lors, à partir de cette matrice, il est possible d'obtenir la matrice des coefficients grâce à l'Equation 15 où les coefficients sont déterminés par la multiplication de l'inverse de la matrice $X'X$ ($(X'X)^{-1}$) et de la matrice $X'Y$.

$$a = (X'X)^{-1}X'Y \quad \text{Eq. (15)}$$

La matrice a obtenue contient alors l'ensemble des valeurs des coefficients du modèle, a_0 à a_n , avec lesquels il est possible de déterminer la valeur de réponse du paramètre étudié à partir de n'importe quel couple de facteurs x_1 et x_2 .

L'utilisation d'un tel modèle pose la question de la validité des prédictions obtenues par son application. Une méthode de validation basée sur une observation visuelle instinctive des résultats obtenus (forme de la surface, résolution locale des variables expliquées prédites), se révèle en effet très insuffisante.

En outre, lorsque le nombre de facteurs influençant la variable de sortie est supérieur à deux, la réponse ne peut plus être représentée graphiquement puisque elle est définie dans un espace à $n+1$ dimensions, où n représente le nombre de facteurs pris en compte (et où n est nécessairement supérieur à deux). Ainsi, une variable de sortie définie par n facteurs devrait être représentée par un hypercube n -dimensionnel, dont la dimension quatre correspond à la fameuse figure mathématique désignée comme un tesseract. Cette dernière remarque induit une limite importante concernant la validation du modèle. Elle implique que l'analyse visuelle des surfaces représentées ne peut en aucun cas être un élément de validation du modèle créé. En effet, si un facteur influent supplémentaire est ajouté, la représentation visuelle en trois dimensions n'est plus possible.

Il faut donc nécessairement associer à la construction du modèle un ensemble de méthodes de validation mathématique et statistique permettant d'apprécier la qualité et la robustesse du modèle.

2.2.3 Validation d'un modèle de régression polynomiale

Pour obtenir un modèle prédictif fiable, un certain nombre de critères doivent être respectés. Le premier d'entre eux, et certainement le plus déterminant, est l'adéquation entre le nombre de variables expliquées connues considéré pour la construction du modèle et le nombre de variables explicatives permettant sa résolution. Autrement dit, il convient de respecter un équilibre entre le nombre de réponses expérimentales connues et l'ordre du polynôme utilisé pour la résolution du système.

Cette adéquation peut être exprimée par le nombre de degrés de liberté du modèle¹.

2.2.3.1 Notion de degré de liberté

Les degrés de liberté, par définition, désignent le nombre de variables aléatoires qui ne peuvent être déterminées ou fixées par une équation. En régression polynomiale, ce nombre de degrés de liberté est calculé selon l'Equation 16.

$$dl = n - k - 1 \quad \text{Eq. (16)}$$

Avec :

dl : Nombre de degrés de liberté

n : Nombre de variables expliquées

k : Nombre de variables explicatives

Le nombre de degrés de liberté est ainsi calculé par la différence entre le nombre de variables expliquées connues et le nombre de variables explicatives, à laquelle on soustrait un. De plus, sont exclues du calcul les variables explicatives faisant l'objet d'une colinéarité. En effet, dans certains cas, une ou plusieurs variables explicatives peuvent n'avoir aucun poids dans la résolution du système. En d'autres termes, l'élimination d'une ou plusieurs variables explicatives peut mener à une prédiction des variables expliquées tout aussi précise. Dans ce

¹ Les degrés de liberté d'un modèle permettent généralement une validation statistique de la qualité du modèle car ils sont utilisés pour réaliser un test de Fisher. Dans ce travail, un test plus adapté à l'utilisation de la régression polynomiale a été utilisé et est présenté dans la section relative à la validation du modèle.

cas, les variables explicatives peuvent être exclues du modèle de régression. Ce phénomène est désigné par le terme « colinéarité », car n'importe quelle variable explicative redondante peut être exprimée comme une somme ou une multiplication de variables explicatives non redondantes. En outre, le nombre de variables explicatives faisant l'objet d'une colinéarité, ne peut être déterminé *a priori*. En effet, il est dépendant du nombre de variables expliquées connues et de leur répartition sur le domaine ainsi que du nombre de variables explicatives. Il est donc nécessaire de construire le modèle pour les déterminer.

Dans le cadre de l'utilisation de la régression polynomiale pour la prédiction de la vitesse de perte de masse, il faut réduire au maximum le nombre de degrés de liberté pour identifier le problème. L'identification du problème revient à établir une solution unique à la résolution de l'équation. De fait, moins le modèle dispose de degrés de liberté, mieux il est résolu théoriquement.

En complément, pour un modèle décrivant une surface, le nombre de degrés de liberté définit sa laxité. Moins le modèle dispose de degrés de liberté, plus la surface le représentant est contrainte et décrit au mieux l'évolution de la variable expliquée. Dès lors que le nombre de degrés de liberté atteint une valeur nulle, une solution unique du système d'équation est admise.

En complément, il n'est pas forcément nécessaire, ni judicieux, de considérer l'ensemble des variables expliquées connues pour construire le modèle de régression polynomial. Si de nombreuses conditions expérimentales ont été définies, il est possible de s'affranchir de l'utilisation systématique de l'ensemble de celles-ci. Ceci soulève une question de fond, sur le nombre de conditions expérimentales à définir pour élaborer un modèle numérique représentatif des tendances physiques observées dans l'évolution de la vitesse de perte de masse. Cette question fait l'objet d'une analyse approfondie au sein du Chapitre 4 de ce mémoire. Dans le cadre de cette étude, le nombre de variables expliquées connues est souvent désigné par le terme « schéma », qui correspond à une répartition des variables expliquées connues (*i.e.* les conditions pour lesquelles la vitesse de perte de masse a été déterminée) sur l'espace tridimensionnel étudié. Ainsi, un modèle construit à partir de l'ensemble des réponses connues est désigné par le terme « schéma complet », alors qu'un modèle construit sur une partie seulement des réponses connues, est désigné comme un modèle à « schéma réduit ». Dans ce chapitre, seuls sont considérés des modèles construits sur un schéma complet.

À partir de ces observations, la qualité des résultats obtenus via un modèle de régression polynomial, dépend principalement de l'ordre utilisé pour sa construction. Celui-ci définit le rapport entre le nombre de variables expliquées connues et explicatives. En effet, plus l'ordre du modèle est important plus le nombre de variables explicatives augmente (le nombre de variables expliquées connues restant constant). Avec l'augmentation du nombre de variables explicatives et selon l'Equation 16, le nombre de degrés de liberté du modèle diminue. Cependant, si le nombre de variables explicatives est trop élevé devant le nombre de variables expliquées connues, le modèle présente un risque de sur-ajustement. Le sur-ajustement est un problème bien connu dans le cadre de l'utilisation d'un modèle statistique, tel que la régression polynomiale. Il provient de l'utilisation de modèles exagérément complexes vis-à-vis du problème à résoudre. Dans les faits, un sur-ajustement implique que le modèle cherche à minimiser l'erreur de prédiction pour la résolution de certaines variables expliquées connues, au détriment de la représentation de la linéarité existante entre les valeurs de celles-ci. Le modèle peut donc diverger très largement et ne plus être en mesure d'offrir une prédiction correcte sur l'ensemble du domaine étudié. Le risque de sur-ajustement peut

survenir dès lors que le nombre de degrés de liberté du modèle est nul. C'est-à-dire lorsque le nombre de variables explicatives (non colinéaires) moins une est égal au nombre de variables expliquées connues ($k - 1 = n$). En outre, même si cette dernière condition est atteinte, le modèle ne fait pas forcément l'objet d'un sur-ajustement.

Le sur-ajustement d'un modèle de régression polynomiale peut être évalué par l'intermédiaire du critère d'information d'Akaike (AIC¹)

2.2.3.2 Critère d'information d'Akaike

Le critère d'information d'Akaike est une mesure de la qualité d'un modèle qui permet, en régression polynomiale, de comparer des modèles de différents ordres et construits à partir d'un nombre de variables expliquées connues différent. Il permet de s'assurer qu'un modèle numérique respecte le critère de parcimonie², c'est-à-dire que la résolution du problème ne soit plus complexe que ce qu'elle ne doit être. En ce sens, l'AIC représente un très bon outil pour la détermination de l'ordre préférentiel du modèle, notamment car il permet de détecter un sur-ajustement. Le critère AIC s'appuie sur une pénalisation d'un sous-modèle en fonction de son nombre de variables explicatives et de son nombre de variables expliquées. En pratique, plus l'AIC d'un modèle numérique est faible, meilleur est le modèle. La formule permettant de calculer ce critère est donnée par l'Equation 17.

$$AIC = -2\ln(\hat{L}) + 2k \quad \text{Eq. (17)}$$

Avec :

AIC : Akaike Information Criterion

\hat{L} : Vraisemblance maximisée du modèle

k : Nombre de variables explicatives libres du modèle

Cette Equation est la première expression de l'AIC qui a été développée (Akaike, 1973). Elle exprime la relation entre la vraisemblance maximisée du modèle (ou maximum de vraisemblance) et le nombre de variables à partir duquel il est construit. Le maximum de vraisemblance est une méthode statistique permettant d'inférer³ les paramètres de la distribution de probabilité d'un échantillon (elle est permise par l'hypothèse de distribution normale des erreurs). En régression polynomiale, la vraisemblance maximisée (basée sur l'hypothèse d'une distribution normale des erreurs) est définie comme la somme du carré des écarts (SCE) entre les variables expliquées connues et prédites, pondérée par le nombre de ces variables (autrement dit comme la moyenne de la somme du carré des écarts (MSCE)). La formule est dès lors exprimée comme suit.

¹ Akaike Information Criterion en langue anglaise

² Le critère de parcimonie est avant tout un concept philosophique, cependant très souvent appliqué au domaine des statistiques. Il énonce que « les hypothèses suffisantes les plus simples sont les plus vraisemblables ».

³ L'inférence statistique consiste à tirer des conclusions sur la distribution de variables, dont on ne dispose des valeurs que pour un échantillon réduit. Il implique que les variables connues représentent un échantillon représentatif de l'ensemble des variables.

$$\begin{aligned}
 AIC &= -2 \ln(MSCE) + 2k \\
 &= -2 \ln\left(\frac{SCE}{n}\right) + 2k \\
 &= -2 \ln\left(\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}\right) + 2k
 \end{aligned}
 \tag{Eq. (18)}$$

Avec :

$MSCE$: Moyenne de la somme du carré des écarts

SCE : Somme du carré des écarts

n : Nombre de variables expliquées connues

Pour pallier le manque d'information fourni dans le cadre de l'utilisation de ce critère pour un petit nombre d'échantillons (limiter l'erreur introduite par l'hypothèse de l'inférence statistique sur la vraisemblance mathématique), une amélioration de ce critère a été proposée (Hurvich, 1995). Elle revient à intégrer une pénalité supplémentaire pour les paramètres additionnels du modèle. Autrement dit, plus le nombre de variables explicatives est important, plus le modèle est pénalisé. Le critère est alors désigné par l'acronyme AICc pour AIC corrigé.

$$AICc = -2 \ln\left(\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}\right) + \frac{2k(k+1)}{n-k-1}
 \tag{Eq. (19)}$$

Même si ce critère corrigé est intéressant, il possède une limite qui empêche son utilisation pour la validation des modèles. En effet, si le nombre de variables explicatives du modèle est égal au nombre de valeurs expliquées du modèle moins un ($k = n - 1$), ce critère ne peut plus être calculé. Dans ce cas en effet, le dénominateur du second terme du second membre de l'équation 14 est systématiquement égal à 0 (la division n'est alors plus possible). Dans le cadre de la construction d'un modèle prédictif de la vitesse de perte de masse, ce cas peut être rencontré assez fréquemment puisqu'on recherche un nombre de degrés de liberté le plus petit possible et donc une valeur de k approchant celle de n . Ainsi, le critère AICc ne sera pas retenu car il ne constitue pas un critère robuste pouvant être utilisé de manière systématique et seul le critère AIC sera utilisé.

Avec l'utilisation du critère AIC tel que défini par l'Equation 17, le second terme du membre de droite permet une pénalisation d'un modèle prenant en compte un trop grand nombre de variables explicatives. Cependant, il ne faut pas pour autant pénaliser les modèles complexes plus que de raison. Avec l'utilisation de ce critère sur des sommes des carrés des écarts faibles, le poids du second terme ($2k$) peut s'avérer plus important que celui du premier terme. C'est le cas avec l'utilisation d'un modèle exprimant la vitesse de perte de masse, pour lesquels les valeurs des variables expliquées sont de l'ordre du dixième voire du centième de gramme. Il est alors nécessaire de s'assurer que le poids de ce second terme est plus faible que celui du premier terme. Le cas échéant, le second terme n'agit plus comme un terme de pénalisation. L'utilisation du critère revient alors à effectuer une simple comparaison entre le nombre de variables explicatives de chaque modèle. Pour s'assurer que le terme ($2k$) agisse bien comme une pénalisation, il est modifié pour être pondéré par le nombre d'observations. L'Equation 18 devient alors :

$$AIC = -2\ln\left(\frac{\sum_{i=1}^n(\hat{y}_i - y_i)^2}{n}\right) + \left(\frac{2k}{n}\right) \quad \text{Eq. (20)}$$

Il n'est pas de contre-indication majeure à la modification de la formule de l'AIC, si tant est que le calcul de la vraisemblance maximisée, basée sur l'inférence statistique ne soit pas faussé. En effet, il existe des dizaines de formules de détermination de l'AIC, dont la modification depuis la formule de base est fonction du problème à traiter et du type de données étudiées.

Enfin, il faut noter que lorsque le critère AIC est utilisé pour des valeurs de vraisemblance inférieures à 1 ($SCE/n < 1$), le meilleur modèle du point de vue du critère est celui qui renvoie la valeur la plus forte pour ce critère. L'utilisation de la fonction logarithme (négative sur l'intervalle [0 : 1]) appliquée à la vraisemblance renvoie des valeurs d'autant plus fortes que les écarts sont faibles. En outre, il n'existe pas de valeurs d'AIC « bonne » ou « mauvaise » pour un sous-modèle, ce critère permettant uniquement *in fine*, une comparaison entre différents modèles créés (et notamment des modèles créés à partir de différents ordres).

2.2.3.3 Le coefficient de détermination :

L'un des critères couramment utilisé en régression polynomiale, est le coefficient de détermination (R^2 ou r^2 indifféremment). Il offre une mesure de la qualité prédictive d'un modèle, par le ratio entre la somme des carrés des écarts à la moyenne des valeurs prédites et la somme des carrés des écarts à la moyenne des valeurs expliquées. Il peut donc être utilisé en complément de l'AIC pour attester de la qualité des résultats obtenus via l'utilisation d'un modèle prédictif. L'Equation 21 détaille la manière dont il est déterminé.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n(y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Eq. (21)}$$

Avec :

R^2 : Coefficient de détermination

\hat{y}_i : $i^{\text{ème}}$ valeur d'une variable expliquée prédite par le modèle

\bar{y} : Moyenne des valeurs des variables expliquées

y_i : $i^{\text{ème}}$ valeur d'une variable expliquée connue

La valeur de ce coefficient de détermination est toujours comprise entre 0 et 1. Plus la valeur est proche de 1, plus le pouvoir prédictif du modèle est fort.

Toutefois, le coefficient de détermination n'est pas toujours en mesure d'offrir une comparaison entre des sous-modèles de différents ordres. En effet, les résultats obtenus via l'utilisation de ce coefficient sont liés au nombre de variables explicatives de ce sous-modèle. Ainsi, l'augmentation du nombre de variables explicatives (liée à l'augmentation de l'ordre du modèle) a toujours un effet positif sur la valeur du coefficient.

Ce critère ne doit donc, en aucun cas, être utilisé seul au sens où il peut conduire au choix d'un sous-modèle non adapté à la résolution du problème. En revanche, il est un bon critère de vérification de l'adéquation entre les résultats obtenus numériquement et expérimentalement et peut être utilisé en tant que critère de validation secondaire, pour déterminer la capacité du modèle à résoudre numériquement les points connus.

2.2.4 Evolution dynamique du modèle : création d'un métamodèle

Le propos développé dans les sections précédentes, démontre la possibilité d'utiliser la méthodologie des surfaces de réponse, pour déterminer l'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de celle de l'éclairement énergétique et de la concentration d'oxygène. Toutefois, l'utilisation de cette méthodologie restitue des valeurs moyennées de vitesse de perte de masse (ou stables sur une période de décomposition) et permet ainsi la prédiction d'une condition « statique » (*i.e.* valeur unique non dépendante du temps) de vitesse de perte de masse.

Le modèle présenté est donc incomplet, au sens où il n'est pas capable de capter les variations de cinétique de manière dynamique, c'est-à-dire en incluant une dimension temporelle. Il doit évoluer pour permettre de décrire non plus une seule valeur moyennée ou stable de la vitesse de perte de masse par condition, mais bien l'évolution de la cinétique de la vitesse de perte de masse.

Les données obtenues en cône calorimètre à atmosphère contrôlée concernent la décomposition thermique d'un matériau (*i.e.* vitesse de perte de masse) et présentent un caractère dynamique. Sont obtenues des vitesses de perte de masse instantanées, pour chaque pas de temps de l'essai, et ce pour toutes les conditions étudiées. L'enjeu, dans la construction du modèle, est de prédire temporellement l'évolution de cette cinétique pour les différentes conditions expérimentales étudiées (et plus largement sur l'ensemble du domaine). Ainsi, en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse, il est possible de construire un modèle de régression polynomial, pour chaque intervalle de temps pour lesquels les données sont collectées, expérimentalement.

La méthode revient donc à créer x modèles distincts (où x représente le rapport entre le temps total d'un essai et l'intervalle de temps sur lequel sont collectées les données), qui utilisés successivement permettent de décrire l'évolution temporelle de la vitesse de perte de masse. L'ensemble des modèles créés est désigné par le terme « métamodèle ». Dès lors, chaque modèle intégré dans la création du métamodèle est qualifié de « sous-modèle ».

Le métamodèle est qualifié selon l'ordre utilisé pour la construction des sous-modèles. Un métamodèle d'ordre deux, par exemple, est construit à partir de x sous-modèles d'ordre deux, utilisés successivement.

La définition d'un métamodèle est donc un processus itératif de création de sous-modèles, à partir des données collectées, sur un intervalle de temps donné, pour chacune des conditions testées expérimentalement. Son objectif, est de décrire la cinétique numérique de perte de masse sur la totalité du domaine, dont les bornes sont définies par les essais expérimentaux. Cette description s'applique, en premier lieu, aux conditions d'essais connues afin de vérifier la capacité du métamodèle à décrire fidèlement la cinétique de perte de masse. En second lieu, elle peut s'appliquer à n'importe quelle valeur de réponse pour des conditions d'éclairement énergétique et de concentration d'oxygène choisies.

Comme dans le cas de la création d'un sous-modèle, se pose la question de la validité des résultats obtenus. Celle-ci doit en premier lieu faire appel à la validation de chaque sous-modèle créé lors du processus et, en second lieu, à la vérification de l'adéquation entre les cinétiques de décomposition prédites et celles obtenues expérimentalement.

2.2.5 Validation d'un métamodèle

La validation d'un métamodèle s'appuie sur deux éléments distincts. Le premier concerne l'évaluation de la qualité des différents sous-modèles qui le composent. Le second est relatif à l'évaluation de la capacité prédictive du modèle, autrement dit à sa capacité de résolution des cinétiques de décomposition.

2.2.5.1 Evaluation systémique des sous-modèles

L'évaluation systémique de la qualité des sous-modèles intégrés dans la construction d'un métamodèle, est effectuée en se basant sur les critères déjà définis pour la validation d'un sous-modèle. Chaque sous-modèle est donc étudié séparément et validé avant de pouvoir être utilisé dans le métamodèle. La validation du métamodèle revient donc à réaliser une étude systémique de la qualité des sous-modèles, du point de vue des trois critères que sont : l'adéquation entre le nombre de variables expliquées connues et le nombre de variables explicatives, le critère d'information d'Akaike et le coefficient de détermination.

Le nombre de degrés de liberté d'un sous-modèle ne dépend que du nombre de variables expliquées connues sur lequel il est basé et du nombre de variables explicatives permettant la résolution du système. Dans le cadre de la construction d'un métamodèle, ces deux valeurs ne sont pas modifiées au fur et à mesure de la construction des sous-modèles. En outre, le nombre de variables explicatives colinéaires est également constant. Ainsi, le nombre de degrés de liberté de chacun des sous-modèles reste identique pour chaque sous-modèle.

Pour ce critère, une valeur unique peut donc être présentée pour s'assurer que le métamodèle respecte l'adéquation entre le nombre de variables expliquées connues et le nombre de variables expliquées utilisées pour l'établissement des différents sous-modèles.

Le critère AIC offre pour un sous-modèle, une valeur permettant d'attester la qualité de la prédiction de celui-ci par rapport à un autre modèle. Pour apprécier la qualité prédictive d'un métamodèle, il est de rigueur d'évaluer l'évolution de ce critère pour chaque sous-modèle. Une évolution de la valeur de critère décrite temporellement¹, pouvant être appréciée sous forme de courbe. En complément, en vue de comparer différents métamodèles, une valeur moyenne de critère AIC calculée sur l'ensemble des sous-modèles définis est utilisée. Même si ce n'est pas forcément rigoureux au sens statistique du terme, puisque les valeurs sont propres à chaque sous-modèles et que ceux-ci n'ont aucun lien, il n'existe pour autant pas de meilleure méthode pour arrêter le choix d'un métamodèle.

Pour compléter l'analyse, le coefficient de détermination peut également être utilisé en complément de l'AIC pour attester de la qualité des prédictions obtenues. Dans ce cadre, une valeur de coefficient de détermination moyennée (*i.e.* moyenne de tous les R^2 définis pour chaque sous-modèle) est assortie à l'analyse de l'évolution du critère AIC.

2.2.5.2 Evaluation de la capacité prédictive d'un métamodèle

L'évaluation de la capacité prédictive d'un métamodèle est un point primordial permettant d'attester, *in fine*, l'opportunité de son utilisation. Cette capacité prédictive s'illustre en premier lieu par la propension d'un sous-modèle à capter les variations de vitesses de perte de masse pour toutes les conditions observées, et ce, pour chaque pas de temps pour lequel un sous-modèle est construit. Le coefficient de détermination donne, en ce

¹ Le terme temporel, même s'il est ici explicite, est improprement utilisé. En effet, l'objectif est d'évaluer l'évolution du critère renvoyé par les sous-modèles successivement créés, à partir des données de vitesse de perte de masse. Ces données ayant un caractère évolutif vis-à-vis de l'avancement des essais, on peut donc admettre ici le caractère temporel de la démarche.

sens, une information basique intéressante. Cette analyse doit cependant nécessairement être complétée au regard de critères objectifs permettant de quantifier les écarts entre cinétiques expérimentales et cinétiques numériques obtenues via les métamodèles.

En outre, une validation comparative est autorisée seulement pour les cinétiques de décomposition prédites pour des conditions expérimentales connues. Il n'existe, aucun critère de validation objectif pour une cinétique prédite pour des conditions d'éclairement énergétique et de concentration d'oxygène non déterminées expérimentalement. Pour répondre à ce manque, une méthode de validation est proposée en fin de section.

Analyse fonctionnelle :

Une des méthodes permettant d'apprécier la résolution de valeurs expérimentales par un modèle numérique a été introduite par Peacock et al. (1999). Elle permet d'attester de la qualité d'un modèle en offrant deux critères de validation distincts basés sur la comparaison des courbes obtenues numériquement et expérimentalement. Ces deux critères sont l'erreur relative et la résolution de la forme de la courbe. Les auteurs définissent cette méthode comme relevant de l'analyse fonctionnelle, domaine d'étude né des travaux de Hilbert, dérivé d'une généralisation de l'algèbre linéaire, de l'analyse et de la géométrie. Elle revient à construire des vecteurs représentant respectivement chaque jeu de données obtenu expérimentalement et numériquement et à comparer leurs normes et leur déphasage.

Chaque point x d'une courbe de vitesse de perte de masse peut être assimilé à un vecteur dont la norme $\|\overline{x}\|$ est déterminée par la valeur de la vitesse de perte de masse et dont la direction est définie par le signe de la valeur (positif ou négatif). En étendant cette méthode à chaque point de la courbe, est obtenu à partir de l'ensemble des vecteurs primaires $\|x_i\|$, un vecteur complet représentant l'ensemble des points de la courbe. Il est dès lors possible de construire deux vecteurs, représentant respectivement l'évolution de la vitesse de perte de masse expérimentale (\vec{E}) et numérique (\vec{N}). La différence entre les normes des deux vecteurs représente l'erreur globale liée à la résolution numérique, alors que le cosinus de l'angle formé entre les deux vecteurs représente quant à lui une mesure de la correspondance entre les formes respectives des deux courbes. Ce dernier caractérise la résolution numérique de l'allure générale de la courbe expérimentale et du déphasage existant entre les deux courbes, expérimentale et numérique. Il peut être assimilé, par abus de langage, à un critère permettant d'attester de la résolution temporelle de la cinétique de décomposition.

Il existe plusieurs méthodes de détermination de la norme et du déphasage de l'angle des vecteurs en fonction du type d'espace vectoriel considéré (Euclidien, Hellinger). Elles ne sont pas définies ici et le lecteur est invité à se référer à l'article original pour plus d'informations (Peacock et al., 1999). Dans le cadre de ce travail, deux géométries distinctes ont été utilisées pour la détermination de l'écart relatif et de la résolution temporelle.

Pour le calcul de l'écart relatif, la géométrie Euclidienne a été utilisée car elle fournit un moyen simple et efficace pour mesurer la différence relative entre courbes expérimentales et numériques. Le détail du calcul est donné par l'Equation 22.

$$E_r = \frac{\|\vec{E} - \vec{N}\|}{\|\vec{E}\|} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - N_i)^2}{\sum_{i=1}^n (E_i)^2}} \quad \text{Eq. (22)}$$

Avec :

E_r : Erreur relative liée à la modélisation numérique

$\|\vec{E}\|$: Norme du vecteur représentant les données expérimentales

$\|\vec{N}\|$: Norme du vecteur représentant les données numériques

E_i : $i^{\text{ème}}$ valeur de vitesse de perte de masse expérimentale

N_i : $i^{\text{ème}}$ valeur de vitesse de perte de masse numérique

Le résultat obtenu offre une erreur relative qui s'exprime en pourcentage d'écart entre valeurs numériques et expérimentales. Plus cet écart est bas, meilleure est la résolution numérique.

Pour le calcul de la correspondance temporelle entre les courbes, la géométrie sécante a été utilisée. Cet espace vectoriel est dérivé de la géométrie de Hellinger qui base l'analyse non plus sur les valeurs brutes de chaque point des courbes, mais sur leur dérivée première¹. Cette géométrie offre ainsi une possibilité de comparaison de la forme des courbes, de manière beaucoup plus sensible qu'avec l'utilisation d'une méthode Euclidienne. L'utilisation de la géométrie sécante revient à utiliser également la dérivée première des valeurs, mais consiste à construire les vecteurs primaires sur un intervalle s choisi. Cette méthode offre donc naturellement un lissage des valeurs comparées. Elle est particulièrement intéressante lorsque les données expérimentales sont bruitées ou fluctuantes ou lorsque les données numériques font l'objet d'instabilités très localisées. Elle permet de s'affranchir partiellement des oscillations liées à des biais expérimentaux et numériques et assure une analyse de la résolution temporelle plus sensible. Pour la détermination des résolutions temporelles, il est préférable d'utiliser une valeur de s égale à 5 s (les séries de données expérimentales pouvant faire l'objet d'oscillations aléatoires liées aux bruits lors du mesurage de la masse). Les Equations 23 et 24 donnent la méthode de détermination du cosinus de l'angle formé entre les vecteurs \vec{E} et \vec{N} , permettant d'illustrer l'adéquation entre les courbes.

$$\cos(\angle(\vec{E}, \vec{N})) = \frac{\langle \vec{E}, \vec{N} \rangle}{\|\vec{E}\| \|\vec{N}\|} \quad \text{Eq. (23)}$$

$$\frac{\langle \vec{E}, \vec{N} \rangle}{\|\vec{E}\| \|\vec{N}\|} = \frac{\sum_{i=2}^n (E_i - E_{i-s})(m_1 - m_{i-s})/(t_i - t_{i-1})}{\sqrt{\sum_{i=2}^n (E_i - E_{i-s})^2 / (s^2 (t_i - t_{i-1})) \sum_{i=2}^n (m_i - m_{i-s})^2 / (s^2 (t_i - t_{i-1}))}} \quad \text{Eq. (24)}$$

Avec :

$\cos(\angle(\vec{E}, \vec{N}))$: Cosinus de l'angle formé entre les deux vecteurs

$\|\vec{E}\|$: Norme du vecteur représentant les données expérimentales

$\|\vec{N}\|$: Norme du vecteur représentant les données numériques

E_i : $i^{\text{ème}}$ valeur de la série de données expérimentale E

N_i : $i^{\text{ème}}$ valeur de la série de données numérique N

¹ Evaluation de la dérivée sous la forme $\left(\frac{E_{x+dx}-E_x}{dx}\right)$.

Le résultat est donc le cosinus d'un angle formé entre les vecteurs. Plus la valeur du cosinus est proche de 1 meilleure est la résolution numérique de la forme de la courbe. En effet, si les vecteurs sont confondus, l'angle formé prend une valeur 0 et donc un cosinus de 1.

L'analyse fonctionnelle offre deux critères de validation robustes permettant d'attester de la qualité de la résolution numérique des cinétiques de perte de masse. Elle constitue en ce sens un outil particulièrement intéressant, se substituant à une analyse visuelle, encore trop souvent utilisée, pour attester de la qualité d'un modèle numérique.

En revanche, elle ne revêt pas pour autant un caractère péremptoire de validation des cinétiques obtenues numériquement et doit être utilisée conjointement avec d'autres critères. En effet, l'analyse fonctionnelle permet d'évaluer une résolution numérique globale de la cinétique de décomposition et, ne permet donc pas de capter des erreurs de résolution locales pouvant faire l'objet de compensations au fil de l'analyse.

Evaluation de l'écart type relatif :

La comparaison de deux séries de données, telles que des cinétiques de décomposition expérimentales et numériques, peuvent faire l'objet d'une comparaison de leur écart type. Par définition, l'écart type offre une mesure de la dispersion de données. C'est un critère basique qui peut pour autant se révéler utile pour la validation d'un modèle numérique. Meilleure est la capacité de résolution locale d'un modèle numérique, plus les écarts constatés entre les valeurs expérimentales et numériques sont réduits. De fait, l'écart relatif entre les écarts-types des séries expérimentales et numérique est faible. L'écart type relatif permet ainsi de capter de faibles variations locales ou des erreurs ponctuelles de résolution. La formule permettant sa détermination est donnée par l'Equation 25.

$$\sigma_r = \left| \frac{\sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{(n_E - 1)}} - \sqrt{\frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2}{(n_N - 1)}}}{\sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{(n_E - 1)}}} * 100 \right| \quad \text{Eq. (25)}$$

Avec :

- σ_r : Écart type relatif
- y_i : $i^{\text{ème}}$ valeur de la série de données expérimentale
- n_E : Nombre de valeurs expérimentales
- \hat{y}_i : $i^{\text{ème}}$ valeur de la série de données numérique
- n_N : Nombre de valeurs numériques

Evaluation de la conservation de la masse lors du traitement numérique :

Le dernier critère pouvant être utilisé pour attester de la qualité de la prédiction du modèle est la conservation de la masse. Ce critère est d'ailleurs le seul paramètre non statistique de validation. Il s'agit d'un critère purement physique permettant d'estimer la perte d'information globale liée à l'utilisation du modèle sur la valeur de perte de masse. Pour évaluer cette perte d'information, il faut calculer l'écart relatif existant entre la masse expérimentale et celle obtenue numériquement. En pratique, la masse totale peut être déterminée en additionnant l'ensemble des valeurs de vitesse de perte de masse instantanées.

L'Equation 26 illustre la méthode de calcul permettant d'obtenir le critère de conservation de la masse.

$$C_m = \left(\frac{\sum y_i - \sum \hat{y}_i}{\sum y_i} \right) * 100 \quad \text{Eq. (26)}$$

Avec :

C_m : Conservation de la masse

y_i : $i^{\text{ème}}$ valeur de la série de données expérimentale

\hat{y}_i : $i^{\text{ème}}$ valeur de la série de données numérique

La validation de la qualité d'un métamodèle par ce dernier critère est sans aucun doute celle qui doit avoir le plus de poids dans l'analyse. En effet, l'intérêt du métamodèle étant de fournir une prédiction de la vitesse de perte de masse, celle-ci doit être en très bon accord avec les résultats expérimentaux ayant servi de base à la construction du métamodèle.

Définition de seuils :

En analyse de données, la définition de seuils peut se révéler particulièrement problématique. La plupart du temps, la définition de seuils est entachée d'une forte part de subjectivité en fonction des données considérées, du contexte et de la sensibilité de l'individu qui les définit. Pour les quatre critères considérés, sont proposés dans le Tableau 5 des seuils permettant de définir les écarts constatés dans la résolution numérique des cinétiques de décomposition comme faibles, acceptables et inacceptables.

	Faible	Acceptable	Inacceptable
Ecart relatif (%)	< 5 %	5 % < x < 10 %	> 10 %
Résolution temporelle	> 0,9	0,8 < x < 0,9	< 0,8
Ecart type relatif (%)	< 10 %	10 % < x < 20 %	> 20 %
Conservation de la masse (%)	< 5 %	5 % < x < 10 %	> 10 %

Tableau 5 : Seuils définis pour chacun des critères permettant d'attester de la qualité prédictive des métamodèles

Ces seuils ont donc été fixés subjectivement, en prenant en compte pour autant l'importance que peuvent revêtir chacun des critères dans le cadre de l'analyse.

Par exemple, les seuils du critère d'écart type relatif ont été choisis pour ne pas avoir à exclure une cinétique bien résolue globalement (ce qu'atteste les critères d'erreur relative et de conservation de la masse), mais faisant l'objet de nombreuses variabilités locales.

2.2.5.3 Validation du caractère prédictif pour des conditions inconnues

La qualité du caractère prédictif d'un métamodèle peut donc être validée par un ensemble de critères permettant une comparaison des données obtenues numériquement et expérimentalement. Toutefois, cette validation n'est possible que pour la prédiction d'une cinétique de perte de masse correspondant à une condition préalablement déterminée expérimentalement. L'aspect prédictif du modèle n'est pas, pour autant, limité à ces conditions et est valable pour tout le domaine, encadré par les conditions expérimentales déterminées. Ainsi, il est nécessaire de trouver des critères de validation pour des cinétiques de perte de masse prédites n'ayant pas de correspondance avec des cinétiques expérimentales déterminées.

Il faut garder à l'esprit que l'aspect prédictif des métamodèles est basé sur une hypothèse forte, liée à la continuité dans l'évolution de la cinétique de perte de masse en fonction de l'éclairement énergétique et de la concentration d'oxygène. Elle autorise ainsi, l'utilisation de la régression polynomiale. L'utilisation du caractère prédictif revient donc à assumer pleinement l'hypothèse de continuité dans l'évolution de la cinétique de décomposition thermique selon l'évolution d'éclairement énergétique et de la concentration d'oxygène. En ce sens, le modèle impose une linéarité entre les points expérimentaux servant de base à sa construction. Dans la mesure où le métamodèle revient à l'utilisation successive des sous-modèles, il obéit strictement aux mêmes règles.

Il n'existe, *a priori*, qu'une seule méthode de validation du caractère prédictif d'un métamodèle lorsque les données obtenues numériquement ne sont pas comparables avec des données expérimentales. Elle revient à analyser la capacité du modèle à traduire la linéarité, ou tout du moins la continuité entre les conditions connues expérimentalement. La méthode consiste donc à opérer une analyse visuelle et quantitative des données obtenues via un métamodèle pour une condition inconnue avec les conditions qui l'encadrent sur le domaine spatial. Quoique sommaire et contestable, cette méthode reste la seule disponible pour attester de la qualité des résultats obtenus.

L'analyse visuelle consiste en la comparaison de la cinétique de décomposition obtenue grâce à un métamodèle donné, pour une condition choisie, aux cinétiques obtenues expérimentalement et qui encadrent cette condition.

L'analyse quantitative, quant à elle, revient à opérer une comparaison mathématique des vitesses de perte de masse moyennes sur la durée de la décomposition, des cinétiques déterminées grâce au métamodèle à celles expérimentales les plus proches. En toute logique et en considérant l'hypothèse de linéarité de la vitesse de perte de masse, les valeurs obtenues numériquement doivent être encadrées par les valeurs déterminées expérimentalement.

Pour valider pleinement l'utilisation de la capacité prédictive du métamodèle, ce type d'analyse doit revêtir un caractère exhaustif. Ainsi, une validation sur l'ensemble du domaine telle que présentée schématiquement en Figure 27 doit être encouragée. Ainsi, pour un métamodèle basé sur un schéma comportant 15 points, 30 points de validation doivent être utilisés. La position de ces points n'est pas figée et la représentation schématique de la Figure 27 n'est qu'un exemple pour lequel les points de validation sont des points médians entre chaque condition de référence.

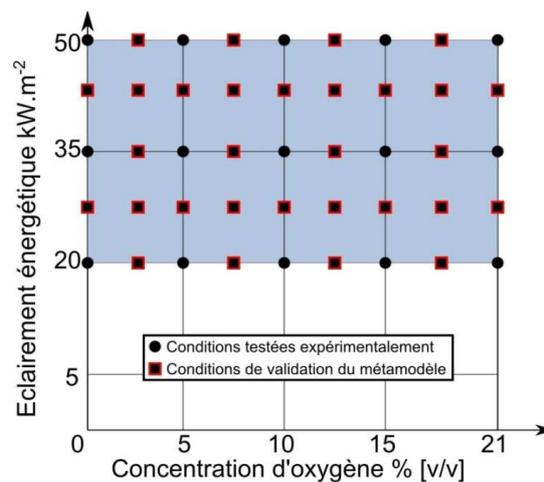


Figure 27 : Conditions à considérer pour la validation prédictive d'un métamodèle

En complément, si le schéma de construction utilisé pour le métamodèle n'est pas un schéma complet, les conditions pour lesquelles la cinétique de décomposition est connue expérimentalement et qui ont été exclues peuvent être utilisées comme des références privilégiées pour une validation. Dans ce cas, la comparaison des résultats prédits à ces conditions expérimentales est menée par le biais d'une analyse sur les quatre critères définis auparavant : l'erreur relative, la résolution temporelle, l'écart type relatif et la conservation de la masse.

2.2.6 Discussion des éléments de validation

Les éléments abordés dans cette section permettent d'asseoir une méthodologie de validation complète liée à la construction et à l'utilisation d'un métamodèle de régression polynomial. L'analyse met en avant un ensemble de critères robustes et non redondants, permettant une validation de la qualité des sous-modèles et du métamodèle en lui-même.

Devant les biais potentiels liés à la construction des sous-modèles ou des métamodèles, il est nécessaire de définir un ensemble de critères de validation. En effet, la validité des résultats obtenus via un métamodèle ne peut pas être attestée par un seul et unique critère, mais bien par un ensemble de critères permettant l'établissement d'une méthodologie de validation rigoureuse.

Il est important de noter que cette méthodologie de validation ne permet pas de justifier, de quelque manière que ce soit, l'utilisation de ce type de modèle numérique, mais bien de s'assurer de la qualité et de la fiabilité des résultats obtenus lors de son utilisation. Elle offre également des critères de choix afin d'orienter vers le type de métamodèle à utiliser ainsi que le nombre de conditions à considérer dans le modèle (ce point sera développé plus en détails dans le Chapitre 4).

Pour vérifier l'opportunité de la méthodologie développée, son application à un matériau est développée dans la suite de ce chapitre.

2.3 Application de l'outil prédictif numérique

La construction du modèle s'appuie nécessairement sur une base expérimentale comme énoncée auparavant. Pour valider l'opportunité de son utilisation, des données expérimentales obtenues via l'utilisation du CCAC et déjà disponibles, ont été utilisées. Le matériel ainsi que le protocole d'essai étant strictement identiques à ceux utilisés dans le cadre de ce travail, ceux-ci ne seront pas développés ici. Une description détaillée du banc d'essai et du protocole est réalisée au sein du Chapitre 3 de ce mémoire.

Il s'agit dans cette partie d'évaluer l'applicabilité et la pertinence de tels modèles afin de représenter la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides.

Le matériau sur lequel s'est appuyée la construction du modèle est un sandwich composite constitué de deux peaux stratifiées en verre-polyester ignifugé (adjonction à la matrice de try-hydrate d'alumine (ATH) et d'un retardateur de flamme à base de chlore) encadrant une âme en mousse Polyuréthane-isocyanurate (PIR). Les épaisseurs des peaux stratifiées et de la mousse sont respectivement de 4 mm et de 30 mm.

Le schéma de la Figure 28 présente l'aspect visuel de ce matériau, désigné sous l'acronyme SWPIR (SandWich PIR) dans la suite du mémoire.

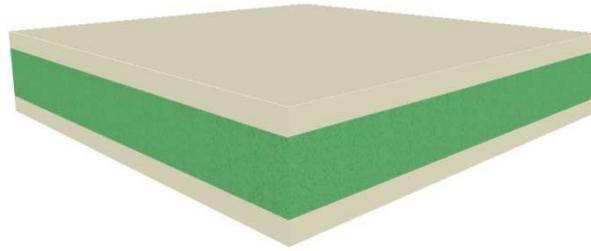


Figure 28 : Aspect visuel du matériau sandwich PIR servant à l'application du modèle

Les résultats obtenus dans le cadre des essais expérimentaux visant à déterminer la réaction au feu du matériau ne sont pas analysés en détails. Ils n'ont été utilisés qu'à des fins de construction et de validation du modèle.

La vitesse de perte de masse a été déterminée pour trois valeurs d'éclairement énergétique (20, 35 et 50 kW.m^{-2}) et pour cinq concentrations d'oxygène (0, 5, 10, 15, 21 % [v/v] O_2). Des résultats sont ainsi obtenus pour quinze conditions distinctes et couvrent un large domaine, illustré par la Figure 29.

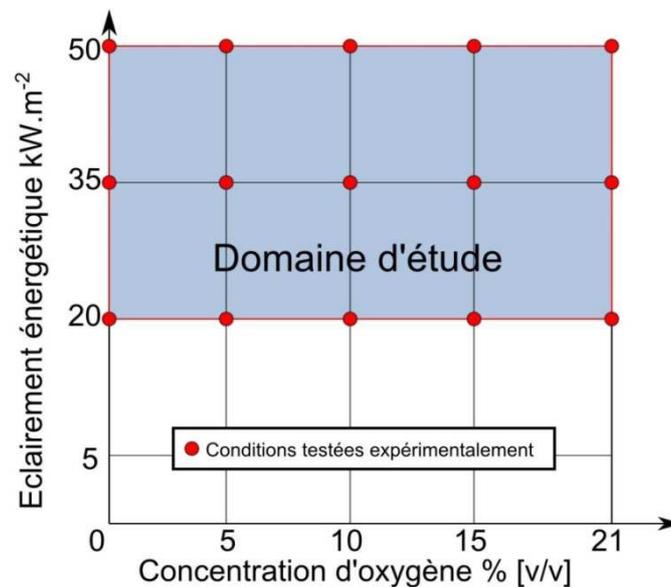


Figure 29 : Domaine d'étude de la vitesse de perte de masse pour le Sandwich PIR

La Figure 30 présente quant à elle, les vitesses moyennes de perte de masse obtenues selon les conditions expérimentales. Ces moyennes ont été calculées pour chaque condition sur des temps d'essais similaires (1800s) pour assurer une validité dans la comparaison des résultats. La méthode de détermination des incertitudes associées à ces valeurs est détaillée dans le Chapitre 3.

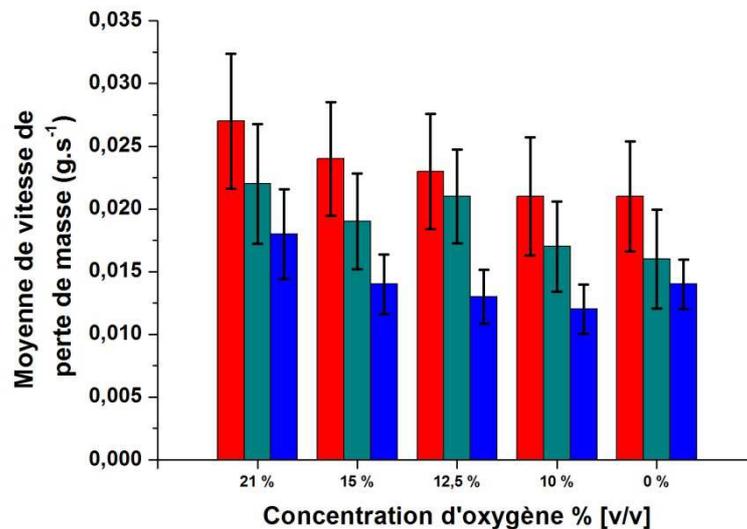


Figure 30 : Présentation des valeurs moyennes de perte de masse sur la durée de la décomposition et des incertitudes expérimentales associées à chaque condition d'essai pour le matériau SWPIR

Les résultats peuvent dès lors être présentés sur un domaine à trois dimensions comme suit.

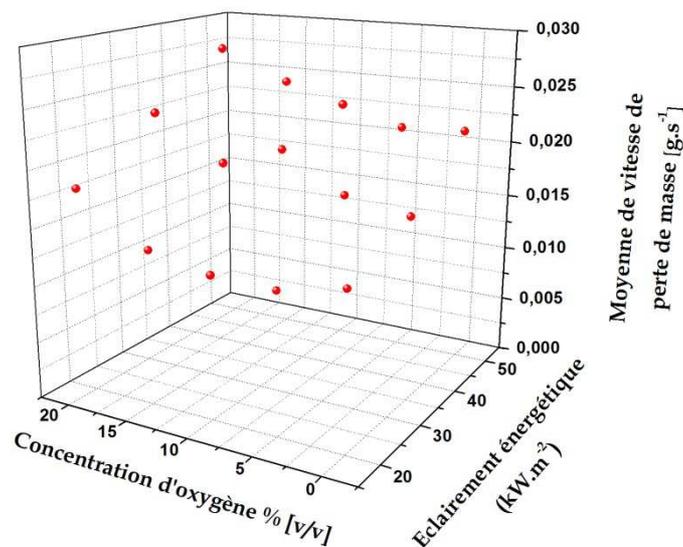


Figure 31 : Représentation surfacique de la vitesse moyenne de perte de masse du matériau SWPIR en fonction de l'éclairement énergétique et de la concentration d'oxygène

Les vitesses moyennes de perte de masse obtenues confirment les tendances attendues sur l'évolution de la vitesse de perte de masse, en fonction de l'éclairement énergétique et de la concentration d'oxygène (voir section 1 de ce chapitre). En effet, une augmentation de la valeur des deux facteurs se traduit par une élévation de la vitesse de perte de masse moyenne. Une des conditions testée montre cependant un léger écart (35 kW.m⁻² - 10 % [v/v] O₂), dont l'origine peut être liée à un biais expérimental et/ou aux méthodes de post-traitement utilisées (lissage et filtrage).

2.3.1 Application du modèle en conditions statiques

L'évolution observée de la vitesse moyenne de perte de masse peut se prêter à une analyse numérique par le biais de la régression polynomiale. Pour obtenir numériquement la réponse du paramètre, des modèles d'ordre deux à cinq ont été utilisés. Le modèle de premier ordre a volontairement été ignoré car son utilisation revient à effectuer une régression linéaire qui exprime un plan parfait. Ce modèle ne permet donc pas de capter le caractère évolutif de la vitesse de perte de masse et encore moins les ruptures de pente selon les conditions expérimentales.

La représentation surfacique des résultats obtenus pour chaque ordre de modèle est présentée en Figure 32.

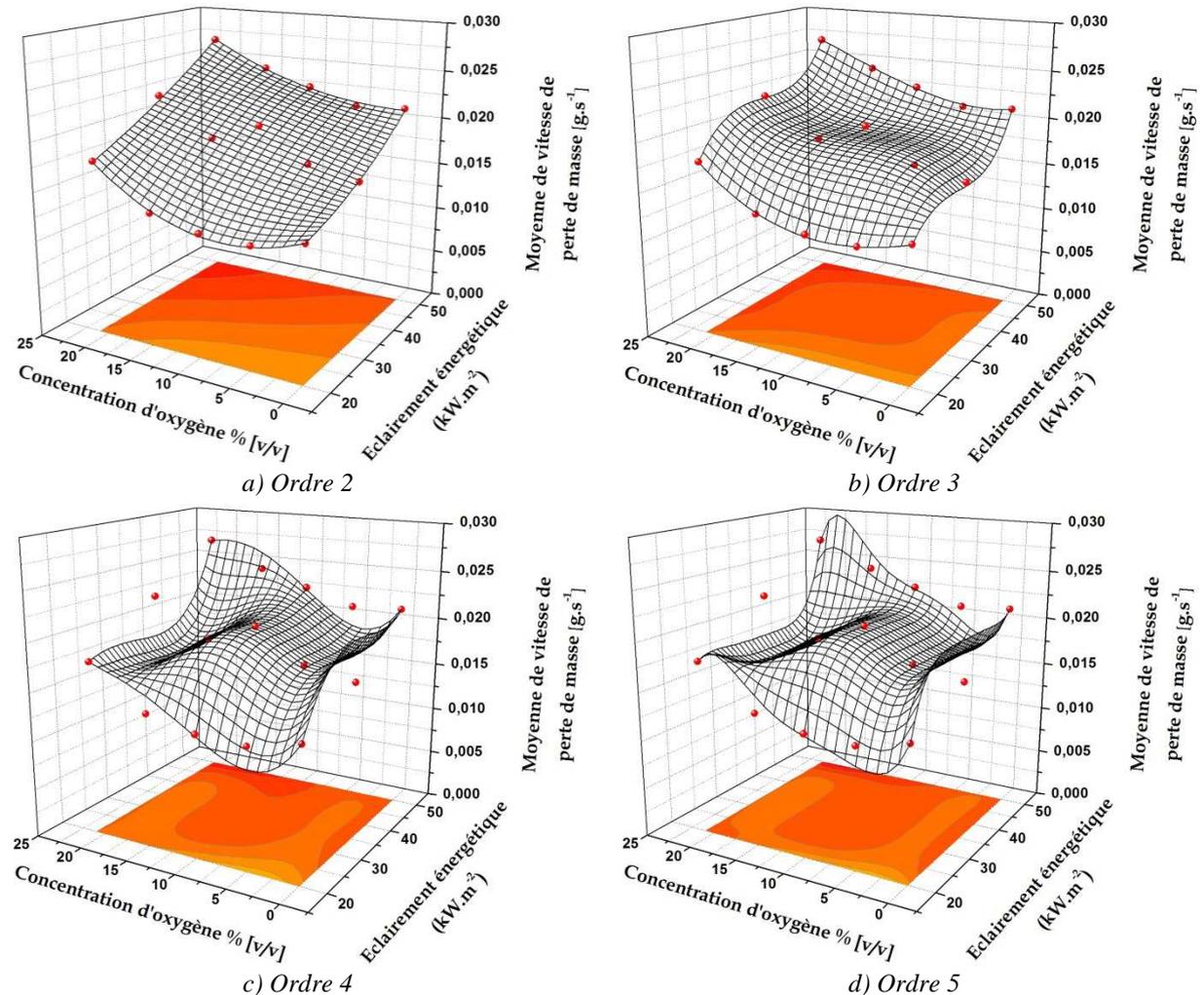


Figure 32 : Modélisation numérique de la vitesse moyenne de perte de masse du matériau SWPIR pour différents ordres de modèles.

La représentation surfacique proposée en Figure 32 pour les modèles construits à partir de différents ordres, montre des tendances particulièrement intéressantes.

En premier lieu et en se basant sur le seul critère visuel, les données expérimentales sont plutôt bien reproduites par l'utilisation d'un modèle d'ordre deux et encore mieux avec un modèle d'ordre trois. Les écarts entre les points expérimentaux et les modèles construits sont faibles. La forme des surfaces est en accord avec l'évolution attendue du paramètre de vitesse de perte de masse.

Par opposition, l'utilisation des modèles d'ordre supérieur (quatre et cinq) montrent des résultats aberrants. Les modèles d'ordre élevé sont en effet incapables de représenter ni l'évolution attendue du paramètre, ni la valeur de la réponse expérimentale pour toutes les conditions. L'utilisation des modèles d'ordre quatre et cinq met en avant deux limites du modèle de régression polynomiale :

- La première est très bien illustrée visuellement par les Figure 32 *c*) et *d*). Même si une très grande divergence peut être observée dans la résolution des données expérimentales ayant permis la construction des modèles, les conditions des extrémités du domaine sont très bien résolues (50 kW.m⁻² - 21 % [v/v] O₂, 50 kW.m⁻² - 0 % [v/v] O₂, 20 kW.m⁻² - 21 % [v/v] O₂, 20 kW.m⁻² - 21 % [v/v] O₂). Ces conditions constituent des points « d'attache » privilégiés pour la régression polynomiale. De fait, quel que soit le modèle utilisé, celui-ci cherche avant tout à minimiser les écarts aux points extrêmes du domaine, même si cela doit entraîner des écarts forts en d'autres points du domaine.
- La seconde illustre la question de l'adéquation entre le nombre de variables expliquées connues considéré pour la construction du modèle et le nombre de variables explicatives permettant sa résolution.

Les modèles d'ordre quatre et cinq, mettent parfaitement en perspective la notion de sur-ajustement. Le nombre de variables explicatives prises en compte pour la construction de ces modèles est très largement supérieur au nombre de variables expliquées connues.

Le tableau suivant regroupe les informations concernant le nombre de variables expliquées, explicatives, explicatives colinéaires et le nombre de degré de liberté associé à chaque modèle.

	Variables expliquées	Variables explicatives	Variables explicatives colinéaires	Degrés de liberté des sous-modèles
Ordre 2	15	8	0	6
Ordre 3	15	15	4	3
Ordre 4	15	24	10	0
Ordre 5	15	35	21	0

Tableau 6: Matériau SWPIR - Présentation pour les modèles d'ordre deux à cinq, du nombre de degrés de liberté en fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.

L'étude du Tableau 6 confirme que l'utilisation des modèles d'ordre supérieur à trois pour une construction basée sur quinze réponses expérimentales est déraisonnable. Trop de variables explicatives sont considérées, comparativement au nombre de variables expliquées et même si le modèle admet une solution unique, il est sur-ajusté et diverge très largement.

En complément, les modèles d'ordre deux et trois disposent respectivement de six et trois degrés de liberté. Ainsi, il n'existe pas de risque de sur-ajustement. Cependant, il faut tout de même remarquer que l'utilisation d'un ordre trois pour la construction d'un sous-modèle (lorsqu'il est construit à partir de quinze variables expliquées connues) peut déjà en théorie faire l'objet d'un sur-ajustement. Dans ce cas, le nombre de variables expliquées colinéaires est de quatre, ce qui offre trois degrés de liberté. Si toutes les variables explicatives étaient prises en compte dans le sous-modèle, celui-ci présenterait un risque de divergence puisqu'il ne disposerait plus d'aucun degré de liberté et que le nombre de variables expliquées serait égal à celui des variables explicatives.

Pour identifier le potentiel caractère sur-ajusté des modèles construits, le critère AIC a été calculé pour chacun d'entre eux. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

Ordre du sous-modèle	Valeur du critère AIC
2	30,48
3	31,41
4	27,01
5	27,14

Tableau 7 : Critères AIC des sous-modèles d'ordre 2 à 5 représentant la vitesse moyenne de perte de masse du matériau SWPIR

Les résultats obtenus illustrent la propension du critère AIC à détecter la mauvaise adéquation entre le nombre de variables expliquées et le nombre de variables explicatives d'un sous-modèle. En effet, les sous-modèles d'ordre quatre et cinq renvoient les valeurs d'AIC les plus faibles.

En outre, la plus forte valeur de l'AIC est obtenue pour le sous-modèle d'ordre trois, ce qui indique qu'il possède un meilleur caractère prédictif que le sous-modèle d'ordre deux, et ce, même en étant pénalisé par le nombre de variables explicatives à partir duquel il est construit.

Enfin, il faut noter que le sous-modèle d'ordre cinq renvoie une valeur d'AIC plus forte que celle du sous-modèle d'ordre quatre. On pourrait donc penser que ce sous-modèle est le meilleur des deux, cependant le critère de pénalisation est équivalent dans les deux cas car ces deux modèles ont un même nombre de variables explicatives non colinéaires (cf. Tableau 6). De fait, l'utilisation du critère pour ces deux modèles revient simplement à comparer leur vraisemblance mathématique.

En complément, sont présentées dans le Tableau 8, les valeurs des coefficients de détermination pour chacun des modèles construits.

Ordre du sous-modèle	Coefficient de détermination
2	0,979
3	0,986
4	1
5	1

Tableau 8 : Coefficients de détermination des sous-modèles d'ordre 2 à 5 représentant la vitesse moyenne de perte de masse du matériau SWPIR

Les résultats présentés dans ce tableau confirment l'incapacité du coefficient de détermination à permettre une comparaison entre les modèles obtenus. En effet, les valeurs observées des coefficients de détermination poussent à choisir un sous-modèle d'ordre quatre ou cinq. Ces sous-modèles, au regard de ce critère, permettraient une parfaite prédiction de la vitesse de perte de masse aux points connus. Or, l'observation visuelle, l'analyse menée sur les degrés de liberté des sous-modèles et les valeurs obtenues de critère AIC indiquent qu'ils sont soumis à de très fortes divergences. Ce critère ne doit donc, en aucun cas, être utilisé seul au sens où il peut conduire au choix d'un sous-modèle non adapté à la résolution du problème. En revanche, il est un bon critère d'évaluation de l'adéquation entre les résultats obtenus numériquement et expérimentalement et peut être utilisé en tant que critère de validation secondaire, pour déterminer la capacité du modèle à résoudre numériquement les points connus.

En conclusion, les résultats prédictifs obtenus pour le matériau SWPIR avec l'utilisation de modèles d'ordre deux et trois montrent que ceux-ci sont capables de capter les

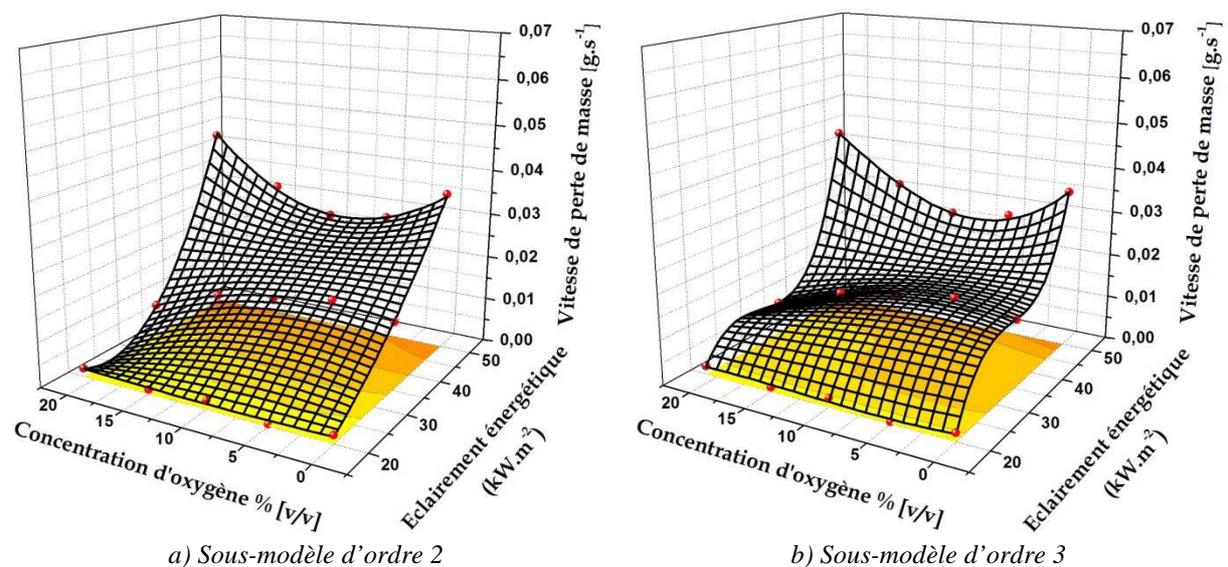
variations de vitesse de perte de masse en fonction des deux facteurs et d'offrir des prédictions en accord avec les résultats expérimentaux obtenus. Ces résultats confirment l'opportunité d'utilisation de la méthodologie développée, qui doit dès lors être élargie à une description dynamique de la vitesse de perte de masse. Les modèles d'ordre quatre et cinq montrent des résultats qui ne sont aucunement satisfaisants, tous deux faisant l'objet d'un surajustement. Dès lors, l'utilisation de ces métamodèles est exclue de l'analyse, leur utilisation ne pouvant être envisagée que si un très grand nombre de variables expliquées connues sont disponibles (vingt-cinq pour le modèle d'ordre quatre et trente-six pour le modèle d'ordre cinq).

2.3.2 Application du métamodèle

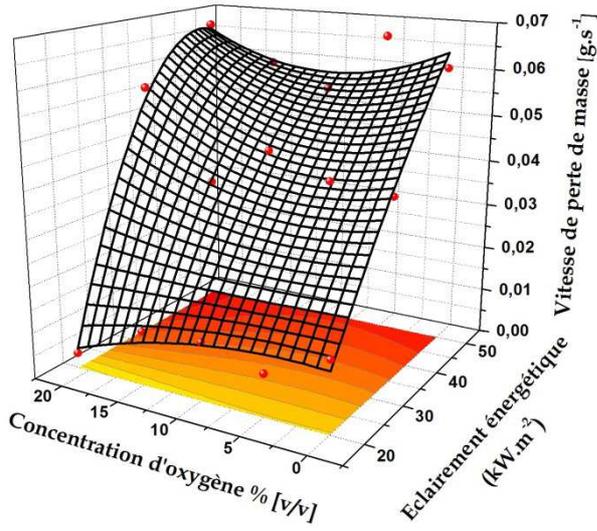
L'analyse menée dans la section précédente démontre l'opportunité d'utiliser la méthodologie des surfaces de réponse, pour déterminer l'évolution de la vitesse de perte de masse moyenne (ou à l'équilibre) en fonction de l'évolution de l'éclairement énergétique et de la concentration d'oxygène. Ces résultats permettent l'extension de l'utilisation de la méthodologie, à la construction de métamodèles d'ordre deux et trois, pour prédire la cinétique de décomposition du matériau SWPIR.

Un sous-modèle d'ordre deux et trois est donc construit sur la base de quinze variables expliquées connues (conditions expérimentales testées cf. Figure 29), pour chaque pas de temps des essais expérimentaux. Lors des essais en CCAC, le pas de temps a été fixé à 5 s et le temps total d'essai à 1800 s. Ainsi, pour chaque métamodèle, trois-cent-soixante sous-modèles d'ordre deux et trois sont construits successivement.

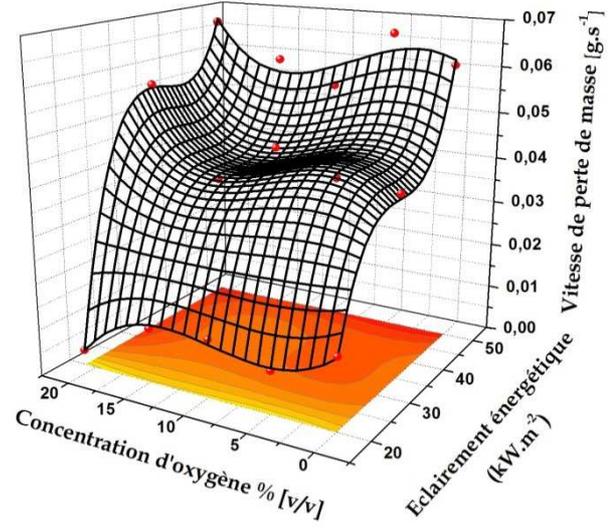
Des exemples de sous-modèles, intégrés dans les métamodèles d'ordre deux et trois, sont donnés ci-dessous (Figure 33). Ceci pour apprécier la propension de ceux-ci à représenter les valeurs expérimentales de vitesse de perte de masse instantanées et l'évolution attendue de la vitesse de perte de masse sur le domaine étudié. Ceux-ci ont été choisis arbitrairement à des pas de temps différents des essais.



50 s

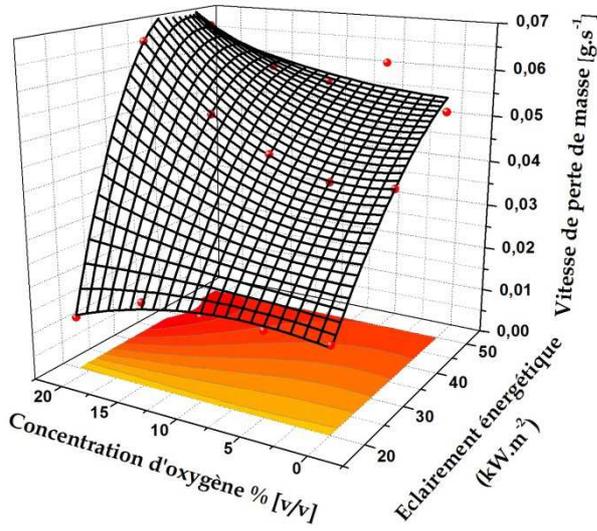


c) Sous-modèle d'ordre 2

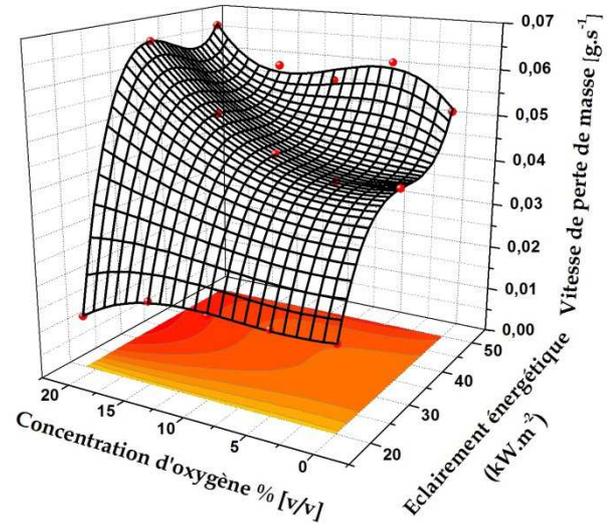


d) Sous-modèle d'ordre 3

145 s

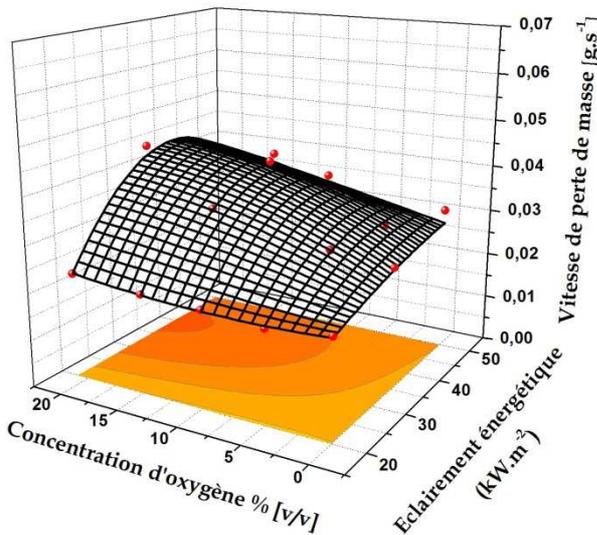


e) Sous-modèle d'ordre 2

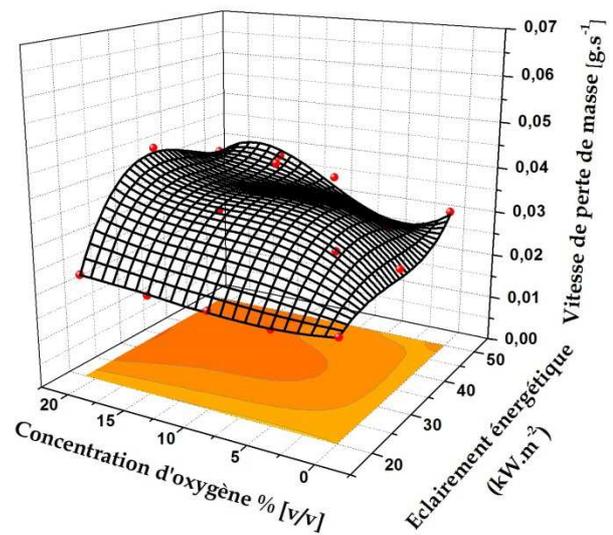


f) Sous-modèle d'ordre 3

370 s



g) Sous-modèle d'ordre 2



h) Sous-modèle d'ordre 3

530 s

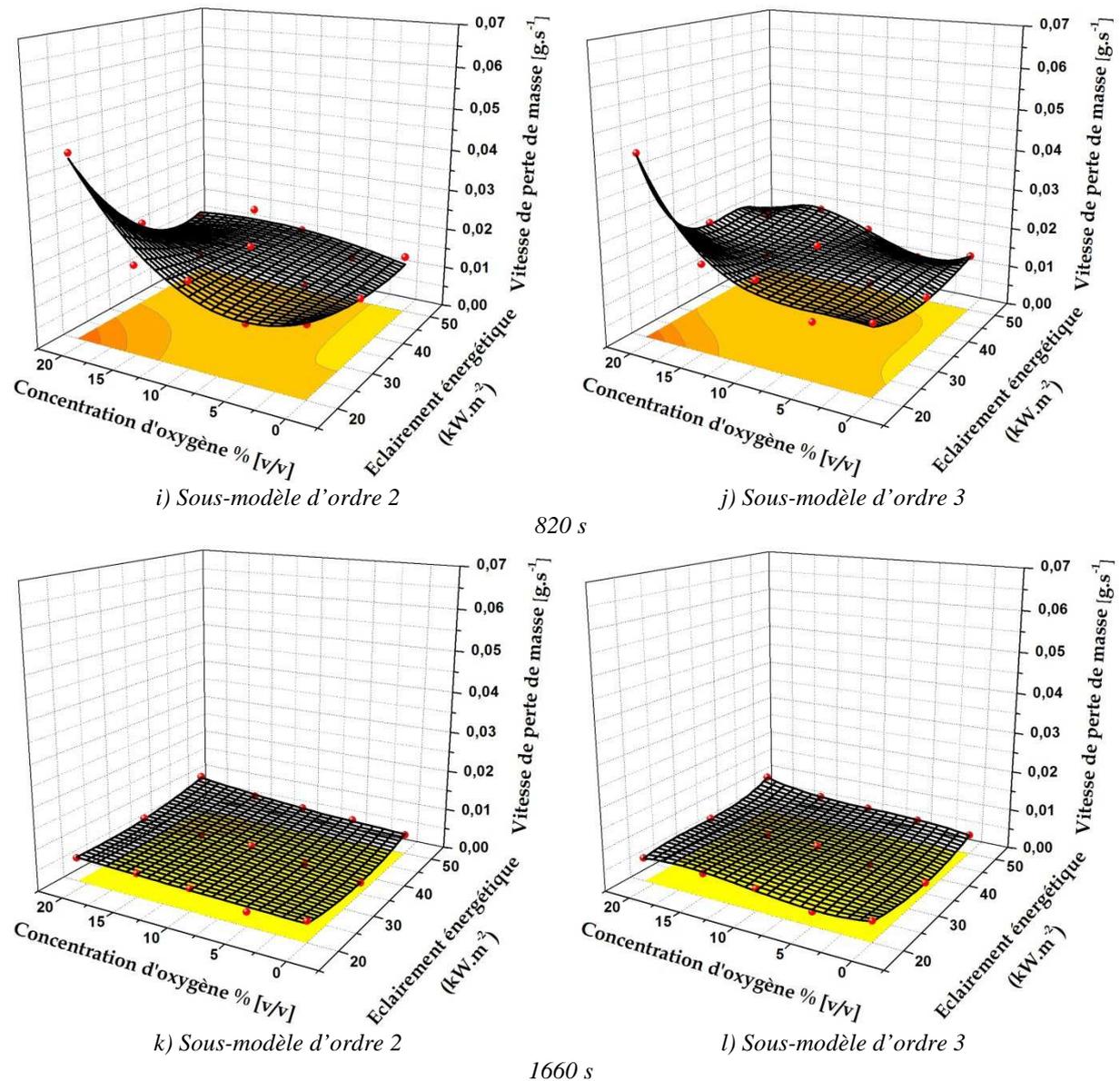
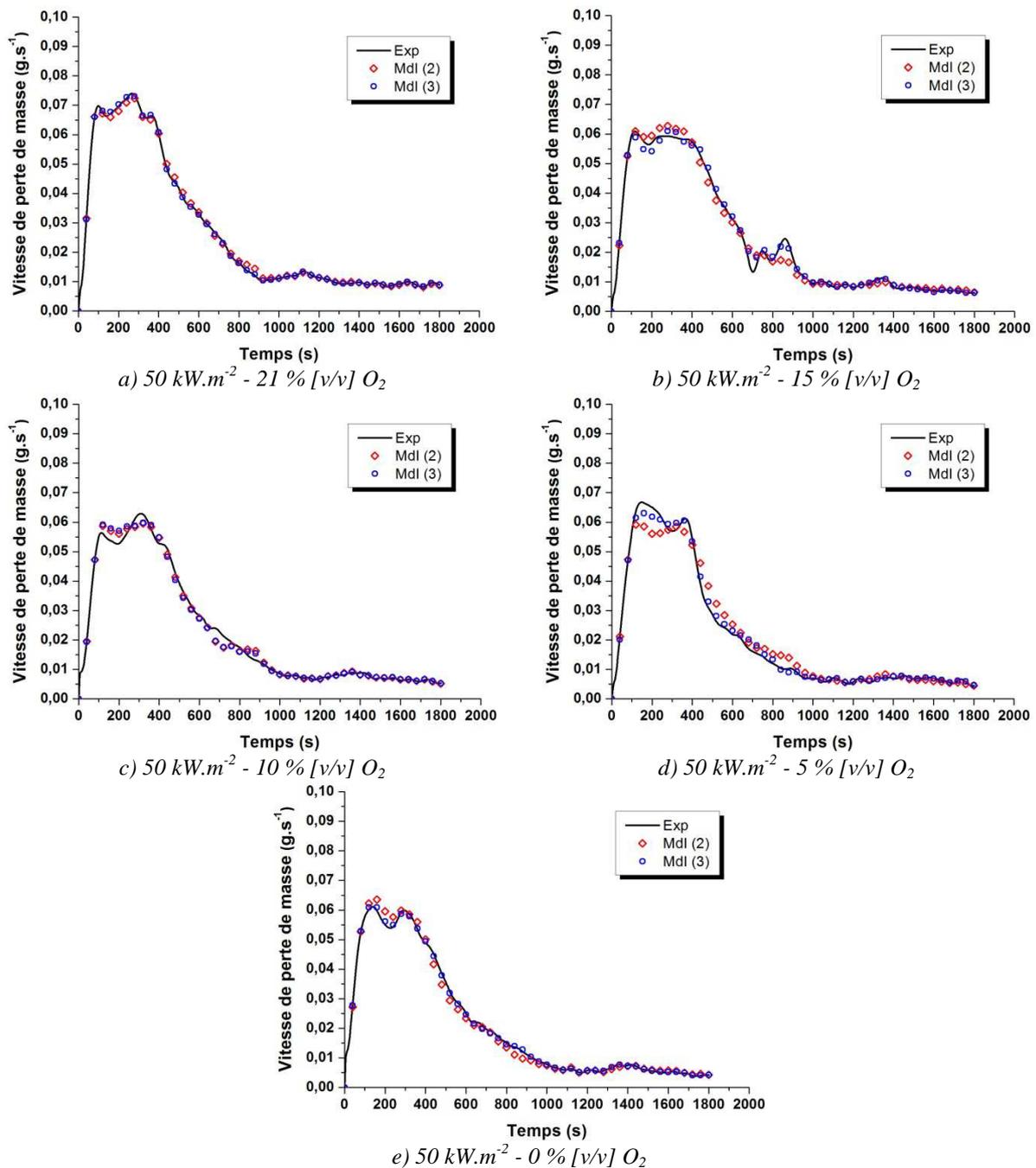


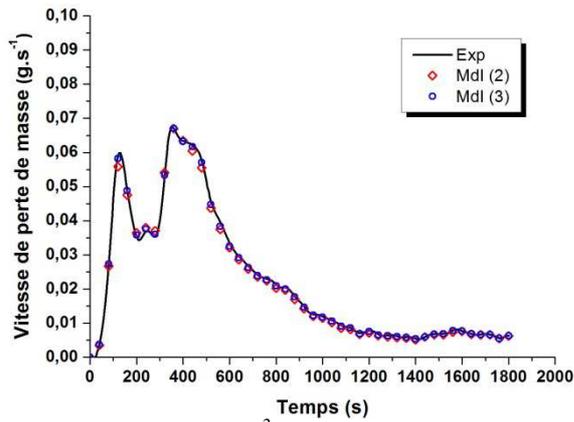
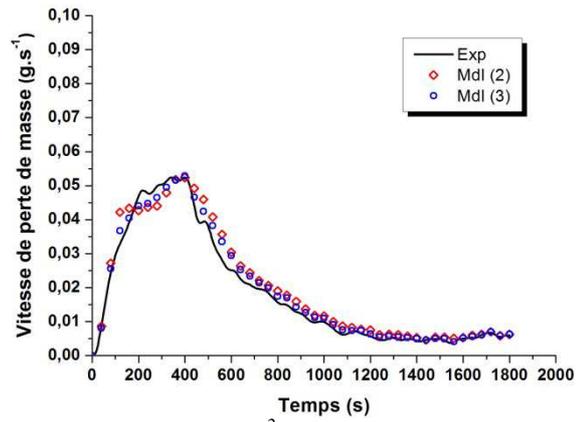
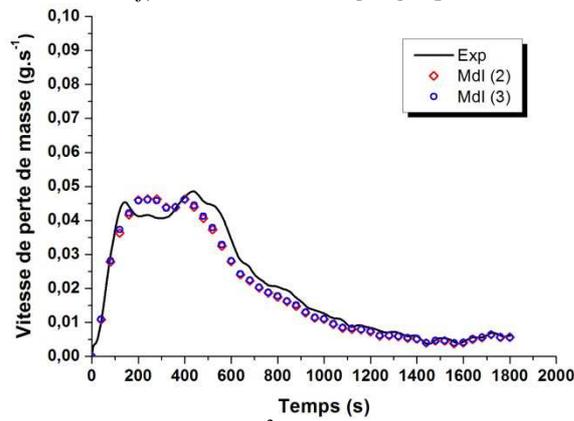
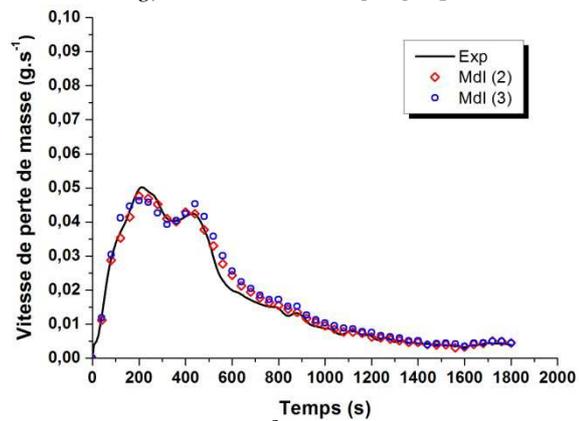
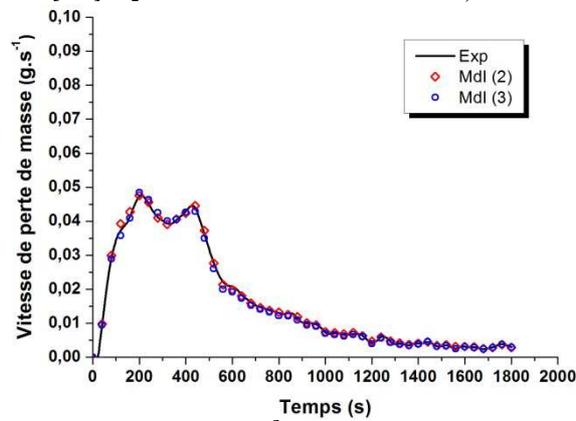
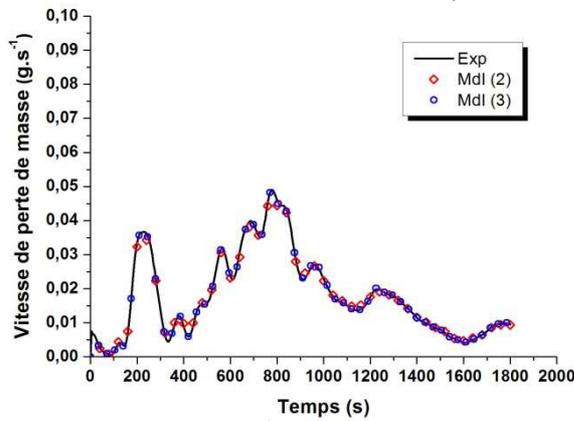
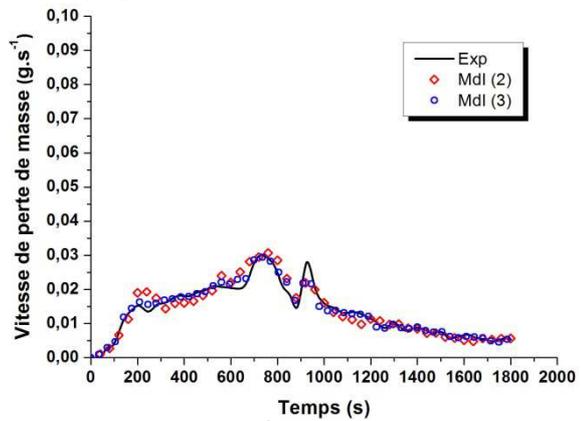
Figure 33 : Présentation de sous-modèles d'ordre deux (a, c, e, g, i, k) et trois (b, d, f, h, j, l) utilisés pour la construction du métamodèle à différents pas de temps

La Figure 33 illustre la capacité des sous-modèles et donc de la régression polynomiale à capter les différences instantanées de vitesse de perte de masse, au sens où la résolution numérique des points expérimentaux est visuellement acceptable. Il n'est plus question dès lors d'énoncer une quelconque linéarité sur le domaine, car les décompositions thermique ne sont pas forcément concomitantes et encore moins identiques en fonction des conditions d'essais. À titre d'exemple, la décomposition thermique s'amorce bien plus rapidement à des conditions d'éclairement énergétique élevé comparativement à l'éclairement énergétique le plus bas. De fait, le modèle ne doit plus être capable de seulement représenter des linéarités, mais bien de capter l'ensemble des différences observées entre les vitesses de perte de masse instantanées de chacune des conditions. En outre, la linéarité est toujours respectée entre une valeur de vitesse de perte de masse instantanée (obtenue pour une condition d'essai donnée) et les valeurs qui lui sont adjacentes.

En ce sens, les sous-modèles d'ordre trois, disposant de moins de moins de degré de liberté et donc de plus de laxité, permettent une meilleure résolution prédictive des variables expliquées connues.

La construction des métamodèles permet une reconstruction numérique des courbes expérimentales, dont les données ont été utilisées pour alimenter les sous-modèles. La Figure 34, ci-après, montre les résultats obtenus via l'utilisation de métamodèles d'ordre deux et trois pour la représentation des cinétiques.



f) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 21 \% [v/v] \text{ O}_2$ g) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \% [v/v] \text{ O}_2$ h) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \% [v/v] \text{ O}_2$ i) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 5 \% [v/v] \text{ O}_2$ j) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \% [v/v] \text{ O}_2$ k) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 21 \% [v/v] \text{ O}_2$ l) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \% [v/v] \text{ O}_2$

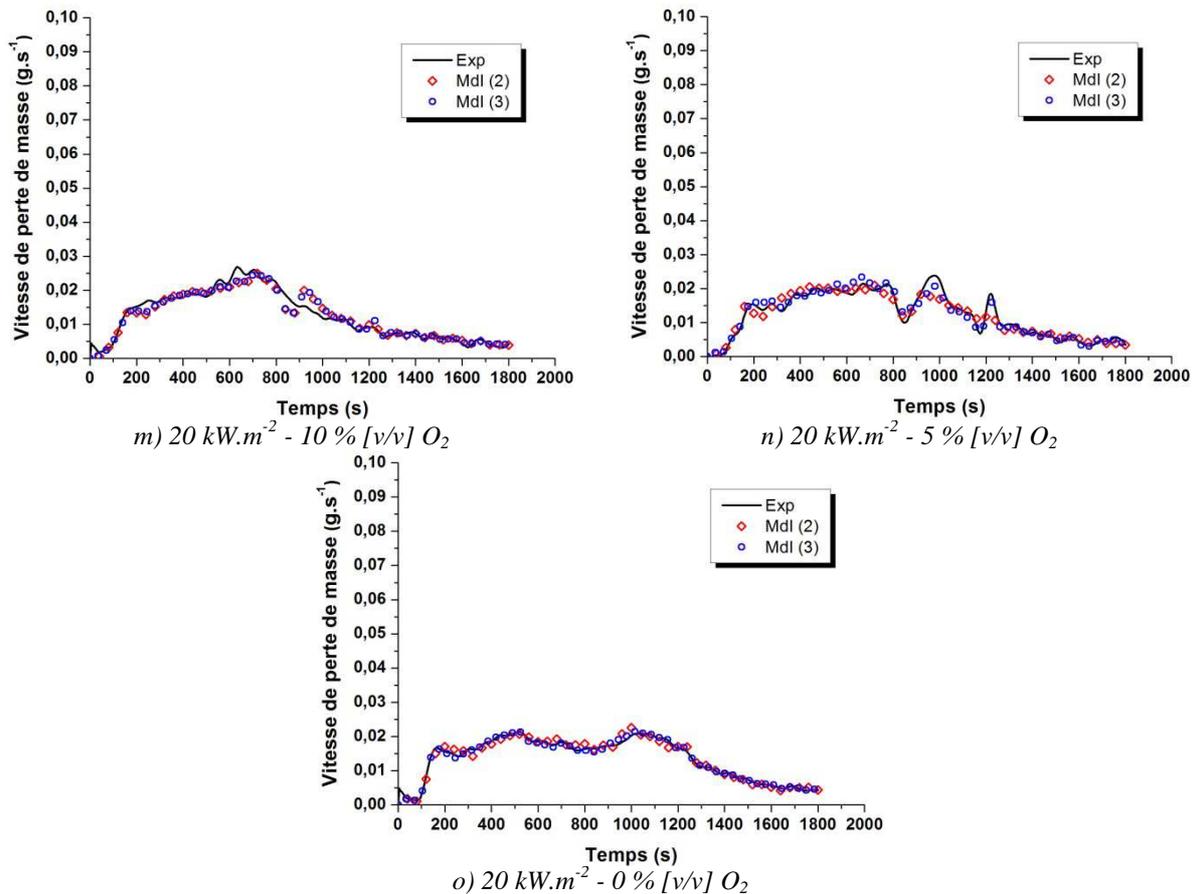


Figure 34 : Comparaison entre les courbes de vitesse de perte de masse obtenues expérimentalement et numériquement avec des métamodèles d'ordre 2 et 3 pour le matériau SWPIR

Cette figure montre la bonne capacité des métamodèles d'ordre deux et trois à décrire numériquement la cinétique de décomposition du matériau, et ce pour toutes les conditions. Même si quelques écarts, pour certaines des conditions étudiées, peuvent être constatés dans la résolution temporelle (Figure 34 h)), des valeurs de pics (Figure 34 c) et d)) ou de certaines oscillations (Figure 34 b), l) et n)) des cinétiques de décomposition, la résolution des courbes est visuellement très acceptable.

Il est difficile de conclure, en l'état, sur l'ordre du métamodèle qu'il faudrait préférentiellement utiliser. Cependant, les meilleurs résultats semblent être obtenus systématiquement avec le métamodèle d'ordre trois.

2.3.2.1 Validation du caractère prédictif pour des conditions connues

Pour attester de la qualité des prédictions obtenues, de même que pour effectuer le choix du modèle à utiliser préférentiellement, sont présentés, pour chaque sous-modèle, l'adéquation entre le nombre de variables expliquées connues et explicatives.

	Variables expliquées	Variables explicatives	Variables explicatives colinéaires	Degrés de liberté des sous-modèles
Ordre 2	15	8	0	6
Ordre 3	15	15	4	3

Tableau 9: Matériau SWPIR - Présentation pour les métamodèles d'ordre deux et trois, du nombre de degrés de liberté fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.

Les résultats du Tableau 9 montrent que les métamodèles d'ordre deux et trois respectent le critère de parcimonie et ne présentent donc pas de risque de sur-ajustement. Ce résultat est, par ailleurs, attendu aux vues de ceux présentés dans le Tableau 6 pour les modèles construits pour une condition statique de perte de masse. En effet, la construction des sous modèles étant basée sur le même nombre de variables expliquées connues et explicatives, il est naturel que les résultats soient similaires.

Pour attester du caractère non sur-ajusté et de la qualité prédictive des métamodèles, sont présentés en Figure 35, les évolutions du critère AIC pour chacun d'entre eux

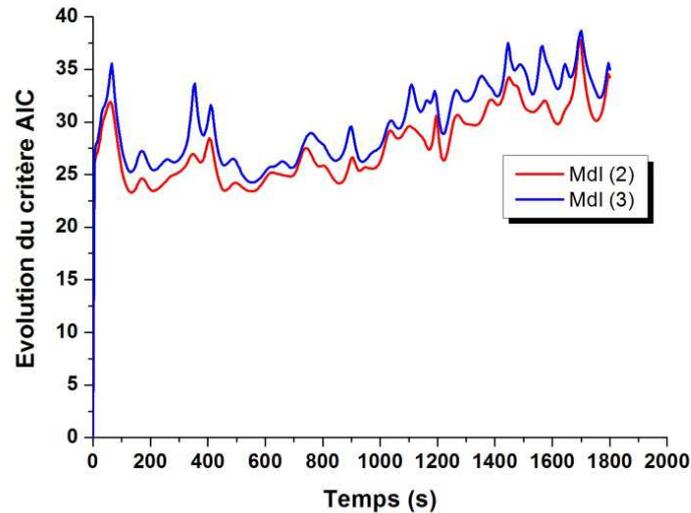


Figure 35 : Evolution du critère AIC pour les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour le matériau SWPIR

La Figure 35 montre que les valeurs de l'AIC peuvent fluctuer au fur et à mesure de la construction des sous-modèles. Ceci permet d'obtenir une information importante sur la capacité des sous-modèles à capter les différences entre les vitesses de perte de masse instantanées pour les différentes conditions. Les cinétiques de référence considérées pour la construction d'un métamodèle peuvent différer, tant temporellement que quantitativement et l'ensemble des valeurs instantanées de vitesse de perte de masse n'a pas forcément un caractère continu sur le domaine. Ainsi, un sous-modèle peut diverger si l'étendue de ces valeurs est trop importante, ou s'il existe de trop grandes différences entre elles. Cette limite, peut être confirmée par l'étude de la Figure 33. Un sous-modèle est limité dans la représentation des valeurs de vitesse de perte de masse instantanées, si celles-ci sont trop éparées. L'étendue de ces valeurs instantanées peut être modifiée d'un pas de temps à un autre (c'est-à-dire d'un sous-modèle au suivant).

L'analyse de l'évolution du critère AIC pour chacun des métamodèles encourage à choisir un métamodèle d'ordre trois. En effet, les plus fortes valeurs d'AIC sont systématiquement obtenues avec l'utilisation d'un métamodèle d'ordre plus élevé. Ceci peut être confirmé par les valeurs moyennes du critère AIC présentées dans le Tableau 10, conjointement avec celles du coefficient de détermination.

Ordre du sous-modèle	Valeur moyenne critère AIC	Valeur moyenne R ²
2	27,70	0,908
3	29,80	0,950

Tableau 10 : Valeurs moyennes des critères AIC et du coefficient de détermination pour les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour le matériau SWPIR

Les valeurs moyennées obtenues et consignées dans le Tableau 10 confirment que pour le matériau SWPIR et pour un métamodèle construit sur un schéma complet basé sur quinze variables expliquées connues, l'utilisation d'un métamodèle d'ordre trois permet une meilleure prédiction des cinétiques de perte de masse.

La Figure 36 ci-après, illustre la capacité des métamodèles construits à résoudre numériquement les cinétiques expérimentales du point de vue du critère d'erreur relative.

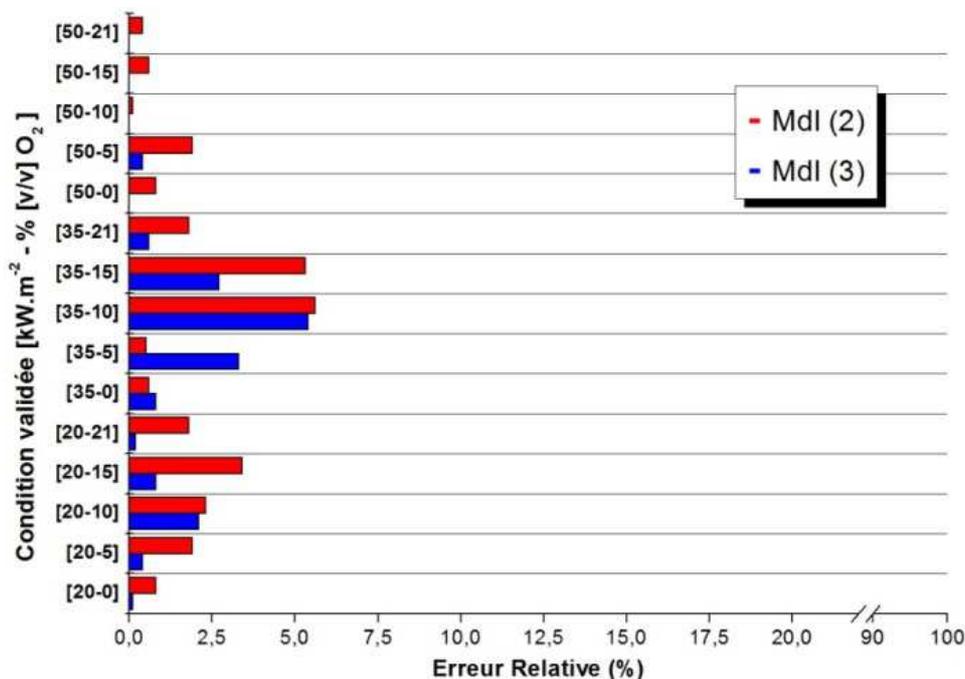


Figure 36 : Evaluation du caractère prédictif des métamodèles d'ordre 2 et 3 selon le critère d'erreur relative pour le matériau SWPIR

Le critère d'erreur relative, déterminé à partir de l'analyse fonctionnelle, indique que les métamodèles parviennent à reproduire correctement les données expérimentales. En effet, quel que soit le métamodèle considéré, les valeurs d'erreur relative ne dépassent jamais 6%. Seules deux conditions présentent donc un écart acceptable (au sens de seuils définis pour les critères). En outre, pour la condition 35 kW.m⁻² - 15 % [v/v] O₂, seul le métamodèle d'ordre deux renvoie une valeur de critère acceptable là où le métamodèle d'ordre trois renvoie une valeur d'écart faible.

Les meilleurs résultats, outre pour les conditions 35 kW.m⁻² - 5 % [v/v] O₂ et 35 kW.m⁻² - 0 % [v/v] O₂, sont toujours obtenus à l'aide du métamodèle d'ordre trois. D'ailleurs avec l'utilisation de cet ordre de métamodèle, plusieurs des conditions renvoient une erreur relative nulle. Il est intéressant de remarquer que les valeurs d'erreur relative les plus importantes sont atteintes pour des conditions situées au centre du domaine expérimental. Ce point confirme une des limites identifiées des sous-modèles, qui recherchent avant tout un moindre écart pour les points situés en limite de domaine.

En Figure 37, sont présentés les résultats obtenus pour l'autre critère défini par l'analyse fonctionnelle : la résolution temporelle des cinétiques de décomposition.

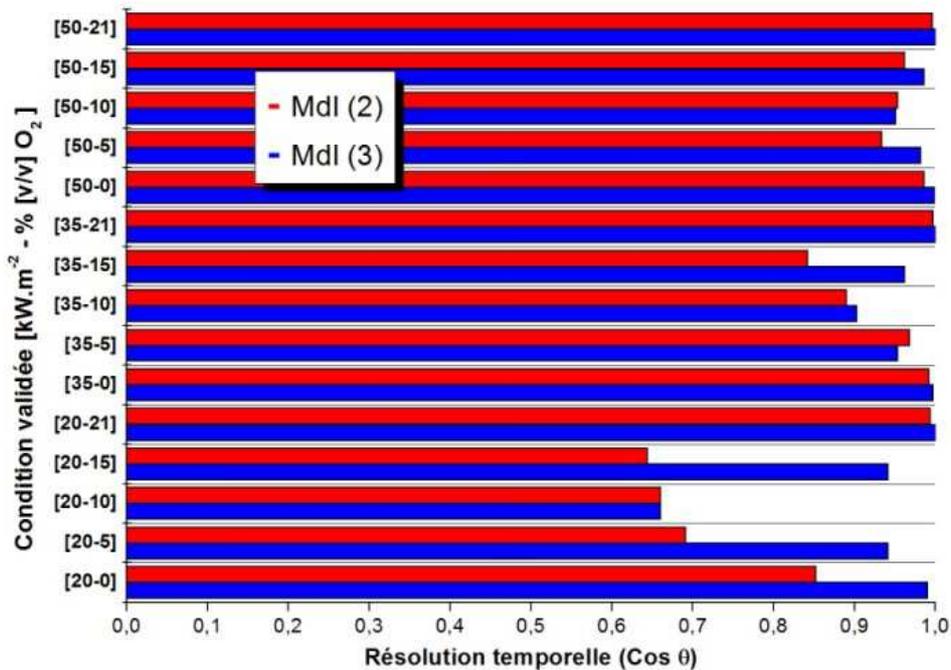


Figure 37 : Evaluation du caractère prédictif des métamodèles d'ordre 2 et 3 selon le critère de résolution temporelle pour le matériau SWPIR

La résolution temporelle illustrée par la Figure 37 fait état de résultats moins satisfaisant avec l'utilisation d'un métamodèle d'ordre deux et spécifiquement pour de faibles valeurs d'éclairage énergétique. En ne considérant que le métamodèle d'ordre trois, seule l'une des conditions étudiée renvoie un écart inacceptable en terme de résolution temporelle (condition 20 kW.m⁻² - 10 % [v/v] O₂). Cet écart peut être expliqué au regard des Figure 34 l), m), n) (conditions 20 kW.m⁻² - 15 % [v/v] O₂, 20 kW.m⁻² - 10 % [v/v] O₂ et 5 kW.m⁻² - 10 % [v/v] O₂). En effet, les résultats obtenus localement pour une condition sont dépendants de la forme générale des sous-modèles. En observant les cinétiques expérimentales de la Figure 34 l), et n), une série de pics apparaît pour les deux conditions (respectivement pour des temps compris entre 700 et 1000 s et 750 et 1200 s) alors qu'aucun pic n'apparaît sur la Figure 34 m). Pour cette dernière condition, le métamodèle renvoie des valeurs impliquant la création de pics qui sont la conséquence directe des oscillations des sous-modèles permettant de décrire les conditions alentours. En outre, même si la résolution temporelle peut paraître inacceptable au regard de ce seul critère, elle n'est pas pour autant critique puisque la cinétique est globalement bien décrite par les métamodèles. Il est particulièrement important de noter que cette dérive n'avait pas été constatée au regard du premier critère de validation des métamodèles. L'erreur relative peut effectivement être biaisée par ce type de phénomènes. Alors qu'une erreur de résolution globale est bien captée avec l'utilisation de ce critère, il est possible de voir apparaître dans certains cas des phénomènes de compensation. C'est typiquement le cas lorsqu'apparaissent des doubles pics, d'égale magnitude et qui se compensent l'un l'autre d'un point de vue quantitatif.

Pour compléter l'analyse, la Figure 38, présente les valeurs obtenues en comparant les écarts types des séries expérimentales et numériques.

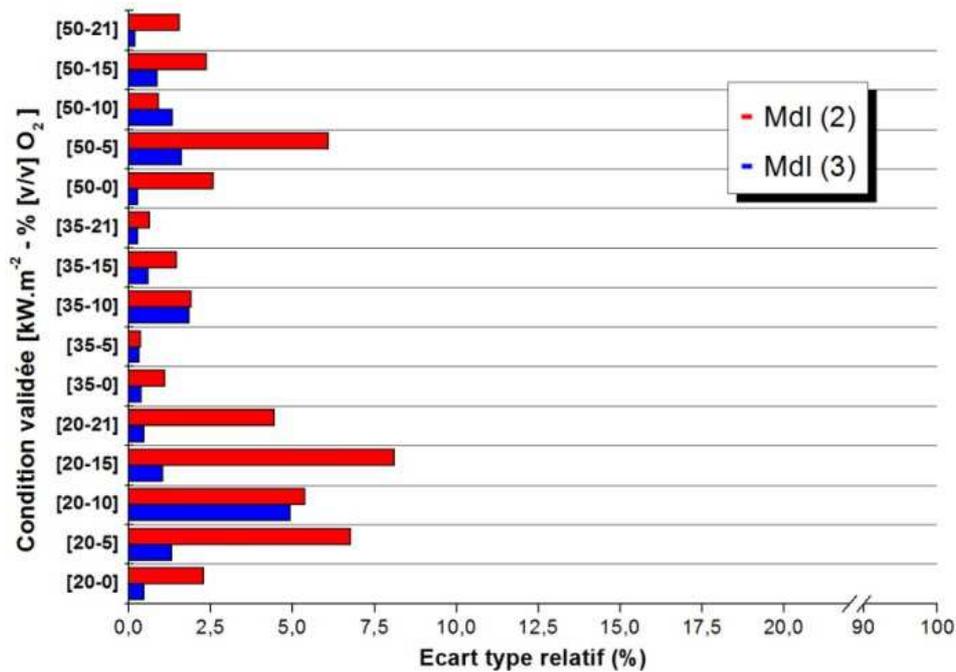


Figure 38 : Evaluation du caractère prédictif des métamodèles d'ordre 2 et 3 selon le critère d'écart type relatif pour le matériau SWPIR

Comme dans le cas de l'erreur relative, les écarts constatés pour ce critère sont faibles (toujours inférieurs à 8%), notamment avec l'utilisation du métamodèle d'ordre trois (toujours inférieurs à 5%). Seule la condition 50 kW.m⁻² - 10 % [v/v] O₂ renvoie une valeur d'écart plus faible pour le métamodèle d'ordre deux (la différence d'écart type relatif étant cependant très faible entre le métamodèle d'ordre deux et trois).

En ne considérant que le métamodèle d'ordre trois, la condition pour laquelle la plus grande valeur d'écart est atteinte est celle définie comme mal résolue par le critère précédent (20 kW.m⁻² - 10 % [v/v] O₂). Le critère écart type relatif est donc capable de capter des variations locales de résolution, là où le critère d'erreur relative échoue dans cette validation.

En dernier lieu, sont présentés en Figure 39 les erreurs associées à la conservation de la masse, calculées pour chaque condition de référence.

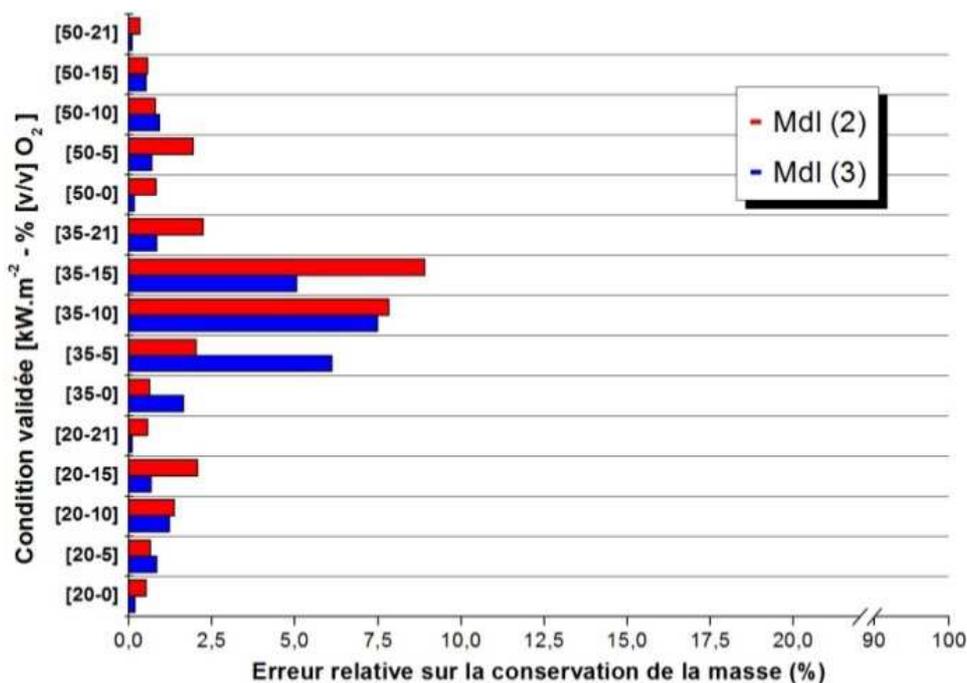


Figure 39 : Evaluation du caractère prédictif des métamodèles d'ordre 2 et 3 selon le critère de conservation de la masse pour le matériau SWPIR

La résolution de la masse totale est meilleure avec l'utilisation d'un métamodèle d'ordre trois. Pour ce métamodèle, les écarts constatés n'excèdent jamais 8%. De plus, les écarts les plus importants sont constatés pour des conditions situées au centre du domaine d'étude (35 kW.m⁻² - 15 % [v/v] O₂, 35 kW.m⁻² - 10 % [v/v] O₂ et 35 kW.m⁻² - 0 % [v/v] O₂). Ce point est en accord avec la limite identifiée pour les sous-modèles et qui consiste à mieux résoudre les conditions situées en limite de domaine. À l'exception de ces trois conditions, les valeurs d'écart renvoyées ne sont jamais supérieures à 2%.

Dans l'ensemble, la perte d'information sur la masse est minimale et n'est pas un frein à l'utilisation du métamodèle. Les écarts constatés sont faibles ou au maximum acceptables. On peut cependant définir que la qualité des résultats obtenus dans une zone correspondant au centre du domaine expérimental, est plus sujette à une perte d'information.

Au regard des résultats obtenus pour les quatre critères illustrés par les Figure 36, 16, 17 et 18, les prédictions obtenues par l'utilisation des métamodèles font état d'écart relativement faibles. Aucune divergence notable n'est constatée et même si quelques erreurs de résolution peuvent apparaître, celles-ci peuvent être expliquées par le processus même de construction des métamodèles.

Critère	Nombre de conditions faisant l'objet d'un écart					
	Faible		Acceptable		Inacceptable	
	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3
Erreur relative	13	14	2	1	0	0
Résolution temporelle	9	14	3	0	3	1
Ecart type relatif	15	15	0	0	0	0
Conservation de masse	13	12	2	3	0	0

Tableau 11 : Récapitulatif du nombre de condition pour lesquelles l'écart est faible, acceptable ou inacceptable pour des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma complet pour le matériau SWPIR

L'analyse du Tableau 11 confirme qu'il est préférable d'utiliser un métamodèle d'ordre trois pour prédire les cinétiques de décomposition du matériau SWPIR. Cette dernière information vient confirmer les tendances déjà observées lors de l'étude du critère AIC et du coefficient de détermination.

En conclusion, les métamodèles, notamment d'ordre trois sont capables pour le matériau SWPIR de capter les variations des vitesses de perte de masse instantanées et de ce fait, de fournir des prédictions de cinétiques de décomposition tout à fait convenables. Certaines erreurs locales de résolution sont observées, cependant, elles peuvent être expliquées par les variations dans la cinétique de décomposition des différentes conditions testées.

L'analyse menée dans cette section permet de justifier le choix de l'utilisation d'un métamodèle d'ordre trois pour la prédiction de cinétiques pour lesquelles, il n'existe pas de référence expérimentale. La présentation de ces prédictions fait l'objet de la prochaine section.

2.3.2.2 Validation du caractère prédictif pour des conditions inconnues

Pour compléter l'analyse et démontrer le caractère prédictif du métamodèle, est présentée dans cette section la validation de cinétiques prédictives de la décomposition thermique, obtenues grâce au métamodèle d'ordre trois. Cette validation, visuelle et quantitative, est effectuée selon la méthodologie développée dans la section 2.2.5.3.

Les conditions de validation ont été choisies arbitrairement, au nombre de quatre et sont décrites ci-après. Leur position sur le domaine est illustrée par la Figure 40.

- 24 kW.m⁻² - 8 % [v/v] O₂
- 42 kW.m⁻² - 15 % [v/v] O₂
- 37 kW.m⁻² - 6 % [v/v] O₂
- 31 kW.m⁻² - 18 % [v/v] O₂

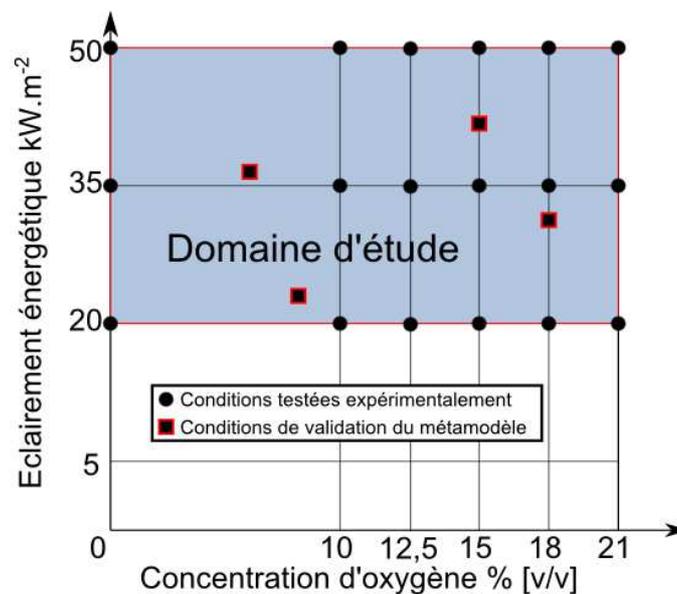
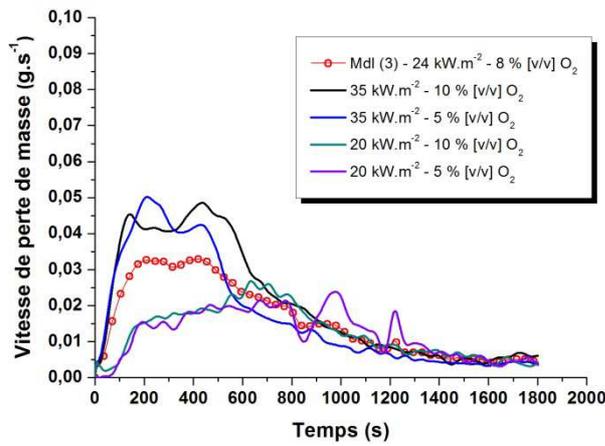
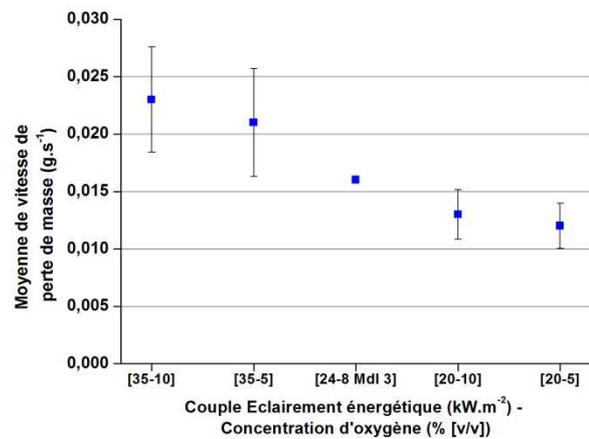


Figure 40 : Conditions choisies pour la présentation de la validation du caractère prédictif du métamodèle d'ordre 3 pour le matériau SWPIR

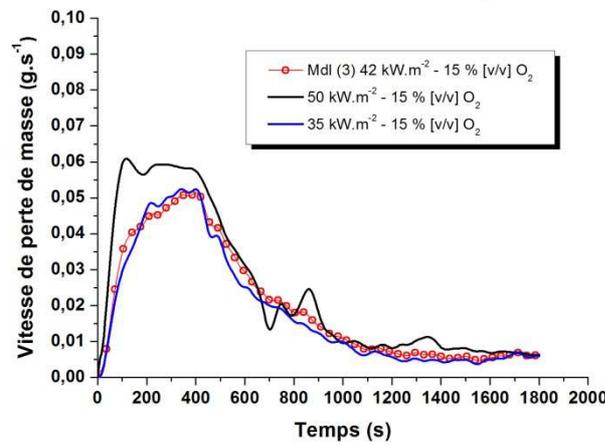
Sont présentés en Figure 41 les résultats prédictifs obtenus via le métamodèle d'ordre trois pour les conditions précitées.



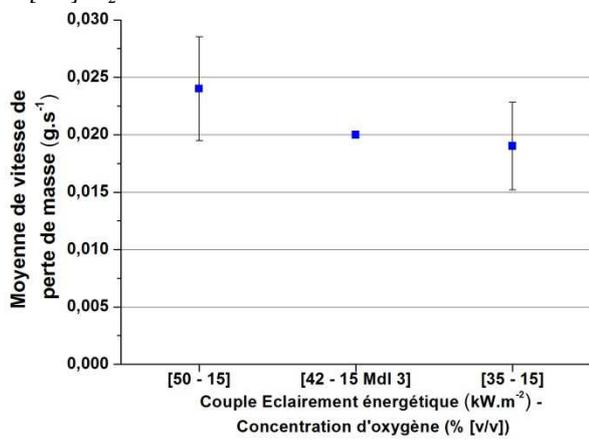
a) Analyse visuelle



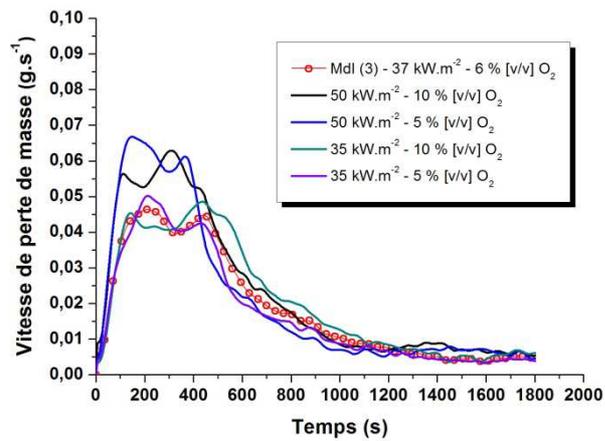
b) Analyse quantitative



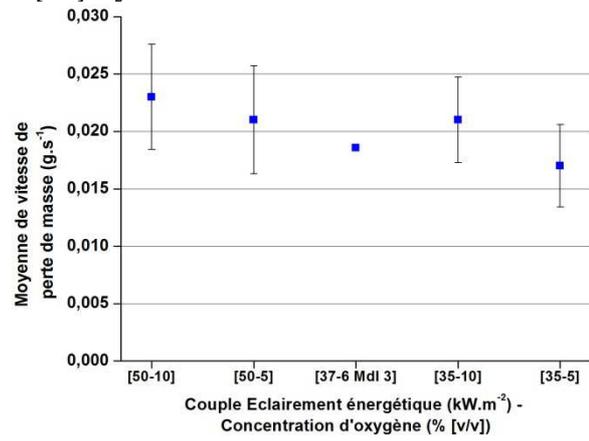
c) Analyse visuelle



d) Analyse quantitative



e) Analyse visuelle



f) Analyse quantitative

37 kW.m² - 6 % [v/v] O₂

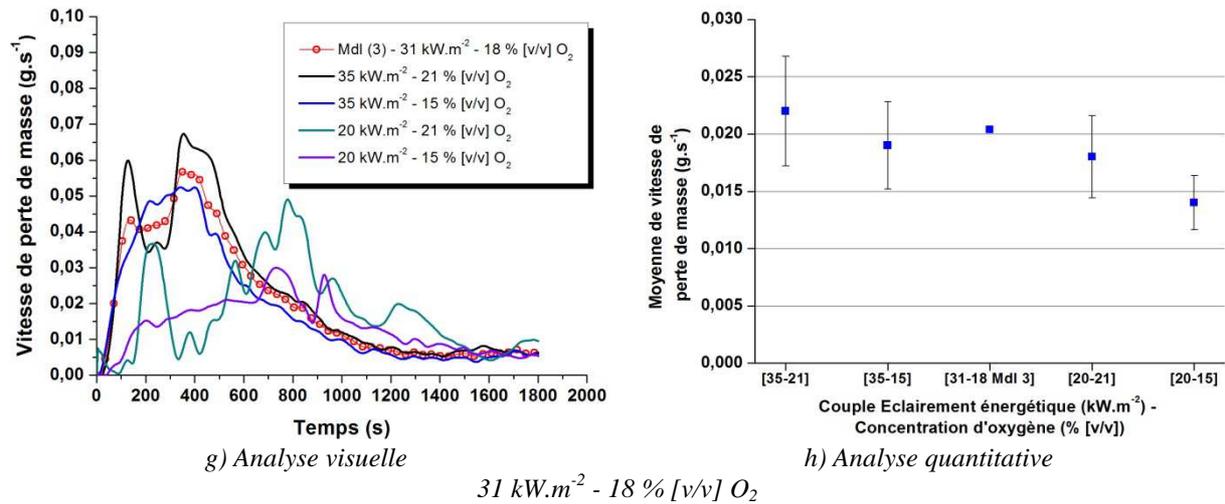


Figure 41 : Comparaisons visuelle (a, c, e, g) et quantitative (b, d, f, h), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 aux cinétiques expérimentales connues les plus proches pour le matériau SWPIR

Au regard des résultats obtenus, tant visuels que quantitatifs, les métamodèles montrent des cinétiques prédites cohérentes avec les cinétiques expérimentales servant de référence aux comparaisons. En effet, aucune divergence forte n'est observée et l'allure générale des courbes prédites, de même que les valeurs atteintes, sont en accord avec les cinétiques déterminées expérimentalement. Seule la dernière condition étudiée (31 kW.m⁻² - 18 % [v/v] O₂) montre une légère divergence du point de vue quantitatif (Figure 41 h)). Cependant, le résultat de vitesse moyenne de perte de masse pour cette condition est encadré par ceux des conditions adjacentes en considérant l'incertitude de mesure. En outre, pour cette condition spécifique, il faut noter que les cinétiques d'encadrement sont très différentes dans leurs évolutions respectives (Figure 41 g)). Il est donc délicat de statuer sur la qualité de cette prédiction, qui cependant montre une résolution acceptable du point de vue des critères visuels et quantitatifs.

2.4 Discussion du chapitre

Dans ce chapitre sont présentées les tendances générales d'évolution de la vitesse de perte de masse, en fonction de la concentration d'oxygène dans le milieu ambiant et de l'éclairage énergétique reçu par un matériau. L'analyse montre que l'évolution de ce paramètre peut être décrite, sur un domaine en trois dimensions, par une surface présentant différentes zones de continuité (voire de linéarité). Les transitions entre ces zones sont la résultante de phénomènes physiques influencés par l'évolution de la concentration d'oxygène dans le milieu ambiant (inflammation) et de l'éclairage énergétique reçu à la surface du matériau (limite de décomposition, flux critique d'inflammation).

L'analyse montre que l'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction des deux paramètres précités (définissant le milieu dans lequel s'opère la décomposition) peut être décrite mathématiquement, de manière simple. En ce sens, l'utilisation de lois polynomiales paraît adaptée. En effet, celles-ci permettent de capter le caractère linéaire d'une variable, ainsi que de brusques variations dans son évolution. Les variations brusques correspondant au changement de régime de décomposition, doivent alors nécessairement être définies avec précision pour permettre au modèle de capter l'ensemble des phénomènes.

L'utilisation de la régression polynomiale, au travers de la méthodologie des surfaces de réponse, permet le développement d'un modèle décrivant numériquement la vitesse de

perte de masse moyenne, ou atteinte à l'équilibre. L'objectif est, à partir d'un nombre réduit d'expériences de prédire l'évolution de ce paramètre, sur un large domaine d'étude. Le domaine d'étude étant borné par les conditions expérimentales déterminées, *a priori*, en fonction des phénomènes étudiés. En outre, la prédiction via l'utilisation du modèle n'est possible que dans les limites du domaine défini.

La méthodologie employée pour la construction du modèle peut être élargie, pour prendre en compte le caractère dynamique de la vitesse de perte de masse. En ce sens, un modèle peut être créé pour chaque pas de temps des essais expérimentaux pour lequel des données sont disponibles. L'ensemble des modèles créés (qualifiés dès lors de sous-modèles), sont utilisés successivement pour former un métamodèle capable de décrire une cinétique d'évolution de la vitesse de perte de masse. Le métamodèle offre ainsi la prise en compte d'une temporalité dans la démarche prédictive.

La mise en œuvre du modèle statique comme du métamodèle montre de très bons résultats sur la prédiction de la vitesse de perte de masse statique, comme dynamique concernant le matériau SWPIR. Elle fait également apparaître la nécessité de valider la construction du métamodèle et des résultats obtenus.

Les éléments de validation, dont le choix est justifié dans ce chapitre, illustrent la nécessité d'emploi de nombreux critères, permettant d'apprécier la qualité de l'aspect prédictif du métamodèle. Aux vues des analyses menées, il apparaît que la multiplicité des critères de validation, offre une assurance dans l'utilisation des résultats prédictifs. En ce sens, les critères proposés, ne peuvent en aucun cas être considérés indépendamment pour attester de la qualité d'un métamodèle et chacun permet de détecter une divergence localisée ou globale.

Les résultats obtenus montrent que l'utilisation de ce type de modèle mathématique est parfaitement adaptée pour déterminer numériquement l'évolution de la vitesse de perte de masse d'un matériau solide. Il permet ainsi de s'affranchir d'une caractérisation complète des paramètres intrinsèques d'un matériau, utilisés classiquement pour construire les modèles cinétiques de pyrolyse. La méthodologie des surfaces de réponse, peut donc être vue comme un moyen simple d'estimer, mathématiquement, la variation d'un paramètre physique en fonction d'autres.

Le métamodèle est en outre facile à mettre en œuvre et permet d'obtenir rapidement l'évolution d'un paramètre, tel que la vitesse de perte de masse, sur un large domaine, dès lors que les résultats expérimentaux sont disponibles. Il n'est, pour autant, pas limitée dans le nombre de facteurs influençant la réponse. En effet, même si la construction des métamodèles présentés dans cette étude s'est limité à la prise en compte de deux facteurs (éclairage énergétique et concentration d'oxygène), d'autres pourraient facilement être introduits (orientation spatiale du matériau, humidité relative, pression du milieu, *etc.*). En outre, dès lors que d'autres facteurs sont introduits dans le métamodèle, la représentation surfacique n'est plus possible puisque la réponse est définie dans un espace dont le nombre de facteurs définit la dimension.

Une discussion, fournie au fur et à mesure du propos, illustre pour autant les limites de l'utilisation de ce modèle.

En premier lieu, il est nécessaire de s'assurer de l'adéquation entre le nombre de variables expliquées connues et le nombre de variables explicatives permettant leur prédiction. Il est effectivement impératif de respecter un juste équilibre entre la complexité du modèle et le problème à résoudre (nombre de phénomènes de transition, étendue des valeurs et du domaine) pour atteindre une réponse prédictive de qualité. Le choix d'un ordre de sous-

modèle doit donc être basé sur la balance entre le nombre de variables expliquées et le nombre de variables explicatives effectivement utilisé dans la construction (*i.e.* hors variables explicatives colinéaires), en recherchant un minimum de degrés de liberté sans pour autant que le modèle soit sujet à un sur-ajustement.

En second lieu, le métamodèle est construit pour un domaine très large. Il est donc possible que, localement, il soit incapable de résoudre numériquement l'évolution de la vitesse de perte de masse. Cependant, cela ne constitue pas une contrainte rédhibitoire à son utilisation, si tant est que les résultats qu'un utilisateur souhaite obtenir ne soient pas situés dans une zone où le modèle est incapable de décrire la vitesse de perte de masse.

À ce stade, la construction du métamodèle a fait l'objet d'une application sur un seul matériau. Il est donc trop tôt pour statuer sur l'opportunité d'utilisation d'un tel modèle de manière large sans une application à d'autres matériaux. En préalable, une détermination expérimentale de la vitesse de perte de masse pour d'autres matériaux doit être effectuée en cône calorimètre à atmosphère contrôlée (en fonction de la concentration d'oxygène et de l'éclairement énergétique), ce qui constitue l'objet du troisième chapitre de ce mémoire.

*ETUDE EXPERIMENTALE DE LA
DECOMPOSITION THERMIQUE DE
L'ABS ET DE L'EPDM*

SOMMAIRE DU CHAPITRE

3.1	Le cône calorimètre à atmosphère contrôlée.	97
3.1.1	Description du dispositif	97
3.1.2	Couplage avec l'analyse gazeuse	101
3.1.3	Description de la campagne d'essais	102
3.2	Quantification des incertitudes sur les mesures en CCAC	103
3.2.1	Temps d'ignition	103
3.2.2	Masse des échantillons	104
3.2.3	Perte de masse et vitesse de perte de masse	104
3.2.4	Concentration d'oxygène dans l'enceinte du CCAC	106
3.2.5	Mesure des gaz	107
3.3	Décomposition thermique de l'ABS : résultats	108
3.3.1	Présentation du matériau	108
3.3.2	Observations préliminaires	108
3.3.3	Temps d'ignition	109
3.3.4	Régimes de décomposition	111
3.3.5	Vitesse de perte de masse	114
3.3.6	Emissions gazeuses	118
3.4	Décomposition thermique de l'EPDM : résultats	124
3.4.1	Observations préliminaires	124
3.4.2	Temps d'ignition	126
3.4.3	Régimes de décomposition thermique	128
3.4.4	Vitesses de perte de masse	131
3.4.5	Emissions gazeuses	134
3.5	Bilan des essais en CCAC	139
3.6	Evaluation de l'énergie issue de la flamme en cône calorimètre	141
3.6.1	Méthode d'évaluation analytique	142
3.6.2	Méthode d'évaluation expérimentale	142
3.7	Bilan des essais de mesure de l'éclairement énergétique de flamme	163
3.8	Discussion du chapitre	165

Pour vérifier l'opportunité d'utilisation d'un métamodèle polynomial dans la description de la cinétique de décomposition, il est nécessaire d'appliquer cette méthodologie à divers matériaux. Ce chapitre a pour objet la présentation des résultats expérimentaux, obtenus en cône calorimètre à atmosphère contrôlée, pour les deux matériaux étudiés : l'ABS et l'EPDM. Les résultats obtenus répondent à un double enjeu :

- Le besoin de caractériser le comportement thermique de chacun de ces matériaux selon les paramètres de l'étude, représentatifs d'une décomposition thermique et d'une combustion confinée sous-ventilée : l'éclairement énergétique incident et la concentration locale d'oxygène.
- La nécessité de fournir des données pour le développement et la validation du modèle de simulation de la décomposition thermique des matériaux étudiés.

La première et la seconde section de ce chapitre se concentrent respectivement sur la présentation du dispositif du cône calorimètre à atmosphère contrôlée, des hypothèses liées à son utilisation et à la quantification des incertitudes associées.

Les sections suivantes (trois et quatre) présentent pour chacun des matériaux testés les résultats obtenus concernant les temps d'ignition, les régimes de décomposition observés, les vitesses de perte de masse et les émissions gazeuses. Une analyse globale de la réaction au feu des deux matériaux étudiés est réalisée selon les paramètres de l'étude : l'éclairement énergétique à la surface du matériau et la concentration d'oxygène dans l'environnement de décomposition.

La cinquième section dresse un bilan des observations et des analyses présentées ainsi que des hypothèses formulées, au regard des résultats obtenus en cône calorimètre à atmosphère contrôlée.

La sixième section présente les résultats obtenus lors d'une campagne d'essais visant à déterminer la contribution énergétique de la flamme sur la cinétique de décomposition du matériau ABS. Dans un premier temps, les différentes méthodes existantes, à ce jour, pour la détermination de l'éclairement énergétique lié à la présence de flamme (en cône calorimètre) sont présentées et le choix d'une mesure expérimentale est justifié. Dans un second temps, le développement d'un modèle analytique, basé sur les données obtenues en cône calorimètre à atmosphère contrôlée, permettant la détermination de l'énergie apportée par la flamme est exposé. Les résultats expérimentaux obtenus lors de la campagne d'essais et la validation du modèle analytique sur la base des données obtenues sont ensuite présentés.

La septième section permet de dresser un bilan de l'apport des essais concernant la détermination de l'apport énergétique de la flamme du point de vue du développement du modèle prédictif de la décomposition thermique, mais également leur apport d'un point de vue global.

Enfin, la huitième et dernière section dresse la conclusion de ce chapitre en engageant une discussion générale sur les résultats obtenus, leur utilité quant au modèle développé dans le cadre de ce travail, mais également sur les limites et perspectives de ce travail expérimental.

3.1 Le cône calorimètre à atmosphère contrôlée.

Le Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée (CCAC) est un dispositif expérimental dérivé du Cône Calorimètre (CC) (matériel classiquement utilisé pour attester la réaction au feu des matériaux répondant à la norme ISO 5660-1 (ISO 5660, 2015)) auquel est adjoint une enceinte fermée permettant de contrôler les conditions de ventilation et d'oxygénation lors de l'expérience.

Il a déjà été largement utilisé et les détails sur sa conception définie par Mikkola (Mikkola, 1993) peuvent être trouvés dans les références suivantes (Mulholland et al., 1991; Petrella & Batho, 1992; Werrel et al., 2013). Les conceptions de ce banc d'essais varient cependant légèrement, puisqu'aucune norme n'encadre son utilisation.

Alors que le cône calorimètre permet le suivi de nombreux paramètres (tels que le temps d'ignition, la perte de masse, la vitesse de perte de masse, le taux de dégagement de chaleur) dans des conditions d'incendie bien-ventilées (ISO 19706, 2010), le CCAC permet quant à lui une description de ces paramètres dans une atmosphère où la concentration d'oxygène peut être fixée de 21 % [v/v] O₂ à 0 % [v/v] O₂. Qu'il s'agisse du CC standard ou du CCAC, l'utilisation de ce dispositif implique un certain nombre d'hypothèses concernant les conditions expérimentales :

- L'éclairement énergétique imposé à la surface de l'échantillon est uniforme et maintenu constant pendant toute la durée de l'expérience.
- Le processus peut être considéré comme étant unidimensionnel et ne permet d'étudier le transfert de chaleur que dans la profondeur du matériau.

Le CCAC permet ainsi l'étude des régimes de décomposition qui sont particulièrement affectés par la concentration d'oxygène dans l'environnement du foyer, celle-ci ayant une double influence :

- En phase gazeuse, elle autorise la présence d'une flamme lorsque la stœchiométrie gazeuse est assurée. La flamme augmente alors l'éclairement énergétique de l'échantillon (Tewarson & Pion, 1976).
- En phase solide, elle peut affecter la décomposition thermique par diffusion à la surface et éventuellement en profondeur du solide, imposant ainsi des réactions thermo-oxydatives comme décrit au chapitre I.

En diminuant la concentration d'oxygène dans l'environnement d'essai, le régime de décomposition est drastiquement modifié et l'apparition d'une flamme n'est plus autorisée en deçà d'une limite, propre à chaque matériau, décrite dans les chapitres précédents. En ce sens, il est important d'étudier les variations des régimes de décomposition et plus spécifiquement les transitions entre ces régimes. Ils impliquent nombre de phénomènes, dépendant de l'échelle d'étude qui influencent de manière notable l'évolution de la décomposition thermique du matériau et donc d'un point de vue plus général l'incendie.

3.1.1 Description du dispositif

Le cône calorimètre permet d'évaluer la réaction au feu d'un matériau, autrement dit sa contribution à l'incendie lorsqu'il est soumis à une agression thermique. Celle-ci, est simulée par l'énergie fournie par les spirales radiatives du cône calorimètre qui peut être ajusté de quelques kilowatts jusqu'à 100 kilowatt par mètre carré. De nombreuses réglementations, couvrant différents domaines (marine, ferroviaire, classement des produits de construction) faisant appel à ce type de dispositif, utilisent des éclaircements conventionnels de 35 kW.m⁻² (début de feu), 50 kW.m⁻² (feu pré-flashover) et 75 kW.m⁻² (stade post-flashover) (EN 45545-2, 2013; International Maritime Organisation, 2001).

Dans le cadre de l'étude, la caractérisation du comportement thermique des matériaux de transport routier sélectionnés a été réalisée pour trois éclaircements énergétiques 20, 35 et 50 kW.m⁻². Ces éclaircements énergétiques sont respectivement représentatifs d'un feu naissant, croissant et à un stade de développement avancé mais non pleinement développé. Ces valeurs ont été déterminées pour être en accord avec celles caractérisées lors de la phase de croissance d'un incendie de tunnel ((Beard & Carvel, 2012) Chapitre 14). Bien qu'il soit intéressant de poursuivre les investigations à des éclaircements énergétiques plus importants, le choix ne s'est porté que sur ces trois valeurs car l'étude concerne la caractérisation des premières phases de l'incendie. La Figure 42 présente le dispositif du CCAC.

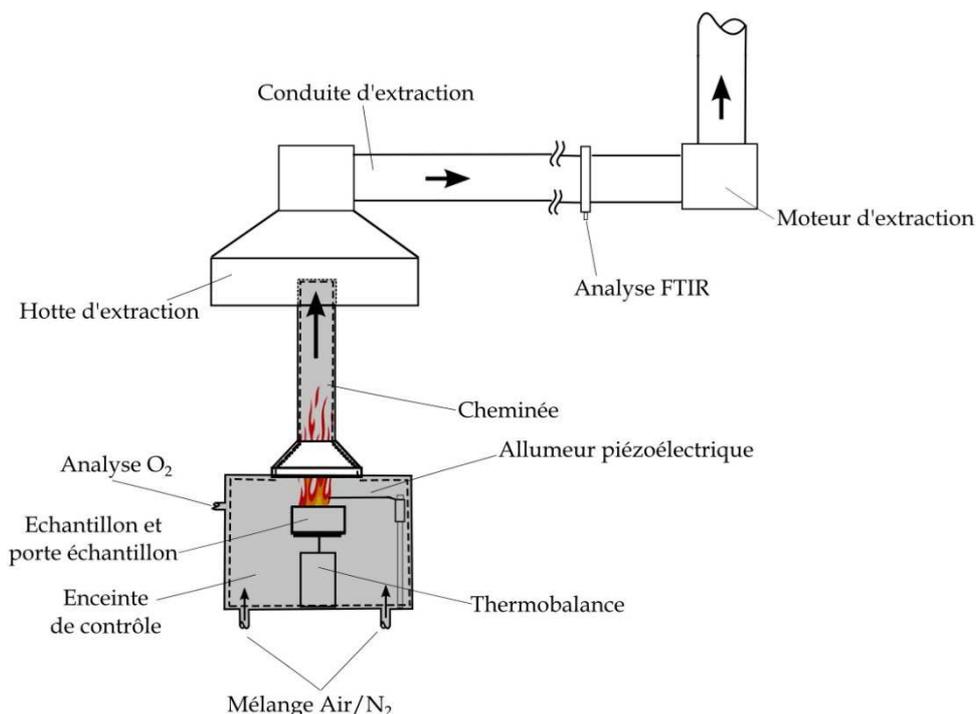


Figure 42 : Présentation schématique du Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée

En pratique, un éclairciment énergétique est appliqué à un échantillon parallépipédique préalablement conditionné¹, de taille normalisée (100 x 100 mm²), et d'épaisseur finie, par l'intermédiaire d'un cône tronqué chauffant. Le rayonnement thermique induit, génère une montée en température du matériau qui autorise la décomposition thermique puis l'inflammation de celui-ci, si :

- Tout ou partie des gaz issus de la décomposition thermique sont inflammables.
- L'éclairciment énergétique est suffisamment intense.
- L'énergie d'activation dans l'environnement de décomposition est suffisante.
- Les conditions de mélange entre les gaz de pyrolyse et l'oxygène dans la phase gazeuse y sont propices.

Le protocole expérimental utilisé dans cette étude est basé sur celui défini par la norme ISO 5660-1 (ISO 5660, 2015). Quelques adaptations, relatives à l'utilisation de l'enceinte fermée ont cependant été nécessaires. Conformément à la norme, l'échantillon de

¹ Avant le début de la campagne d'essais, les échantillons ont été conditionnés dans une atmosphère à (23 ± 2) °C et à une humidité relative de (50 ± 5) % pendant plus de 88 heures, conformément à la norme ISO 291 (ISO 291, 2005).

($10 \pm 0,2$) cm de côté est recouvert d'une feuille d'aluminium sur sa face non exposée et ses côtés afin d'assurer la contention du matériau en cas de changement de phase (pour prévenir par exemple un écoulement en cas de liquéfaction). Cet échantillon est ensuite positionné sur un matériau isolant thermiquement (généralement de la laine de silice de masse volumique normalisée de 64 kg.m^{-3}), lui-même placé sur une céramique réfractaire de faible conductivité thermique, afin de minimiser les pertes de chaleur sur la face arrière non exposée à l'éclairement énergétique. L'ensemble ainsi formé est inséré dans un porte-échantillon en acier inoxydable, dont la partie inférieure, en forme de bac de section carrée, permet d'accueillir l'échantillon et les couches d'isolation thermique. La partie supérieure du porte-échantillon, également de section carrée, vient recouvrir l'échantillon, le maintenant selon un axe vertical à l'aide d'un rebord qui réduit la surface exposée à $88,36 \text{ cm}^2$ (et permet de parfaitement maîtriser la surface exposée). Ce porte-échantillon est ensuite positionné sur une thermobalance d'une capacité maximale de 2 kg qui permet de mesurer la perte de masse tout au long de l'expérience par l'intermédiaire d'une jauge de contrainte.

L'éclairement énergétique imposé à la surface de l'échantillon est ajustée à l'aide d'un fluxmètre (refroidi à l'eau), préalablement étalonné et positionné à une distance de (25 ± 1) mm du bord inférieur du cône calorimètre (source de chaleur). Cette distance représente celle à laquelle est positionnée la surface de l'échantillon lors de l'essai.

L'allumage piloté est simulé par un allumeur piézo-électrique positionné à (13 ± 2) mm de la surface de l'échantillon et est retiré dès lors que l'inflammation a eu lieu.

À la base du cône calorimètre, est fixée une enceinte parallélépipédique en acier inoxydable de dimensions (38 x 32 x 35) cm. Elle permet de contenir l'ensemble thermobalance, porte-échantillon et allumeur piézo-électrique. L'accès à l'intérieur de l'enceinte est assuré par une porte en face avant, maintenue fermée pendant la durée des essais. Pour éviter au maximum les échanges aérauliques entre l'intérieur et l'extérieur de l'enceinte, un joint assurant l'étanchéité est installé au niveau de la porte et remplacé aussi souvent que nécessaire.

En pratique, la concentration d'oxygène de 0 % [v/v] est compliquée à atteindre du fait des échanges aérauliques aux jonctions entre les différents éléments composant le cône calorimètre et notamment au niveau de la porte, et ce même après l'installation du joint. À cette concentration d'oxygène, le dispositif a été adjoint d'une seconde couche d'étanchéité, assurée par la disposition tout autour de la porte de ruban adhésif aluminisé. Ce faisant, la concentration d'oxygène était le plus proche possible de la valeur 0. Une variation sur une plage de valeur de 0,1 à 0,7 % [v/v] O_2 a toutefois été observée en fonction des essais. Du fait du faible écart à la valeur prescrite, la concentration peut être assimilée à la valeur 0 % [v/v] O_2 .

Le bas de l'enceinte est équipée de deux orifices d'admission de fluide permettant d'injecter de l'air en mélange avec de l'azote. Le débit volumique de chacun des fluides injecté est contrôlé grâce à deux débitmètres, dont l'ajustement respectif permet d'atteindre la concentration d'oxygène souhaitée à l'intérieur de l'enceinte. Par ailleurs, le mélange des deux gaz est effectué suffisamment en amont de l'enceinte pour que le mélange gazeux injecté puisse être considéré comme homogène au moment de l'admission dans l'enceinte fermée. Ce mélange gazeux est introduit à un débit de (160 ± 5) L.min^{-1} comme préconisé par Marquis (Marquis et al., 2014). Cette valeur permet d'éviter :

- La viciation de l'atmosphère au cours de l'essai par le maintien de la valeur de la concentration d'oxygène requise à l'intérieur de l'enceinte. Cette viciation peut en effet intervenir lorsque le débit d'injection est trop faible.

- La perturbation du phénomène de décomposition à l'intérieur de l'enceinte. La phase gazeuse peut être particulièrement affectée si le débit d'injection est trop important (perturbation de la combustion ou soufflage de la flamme par exemple).
- La diffusion de l'air ambiant à l'intérieur de l'enceinte.

La concentration d'oxygène à l'intérieur de l'enceinte est contrôlée en continu grâce à un analyseur paramagnétique d'oxygène de type SERVOPRO 1440 de marque SERVOMEX. Un prélèvement continu dans l'enceinte est effectué, à un débit contrôlé (par un débitmètre à bille) de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, via un port situé sur l'une des parois latérale au niveau du porte-échantillon. La concentration d'oxygène est vérifiée avant chaque essai, porte de l'enceinte fermée, et est considérée stable après cinq minutes sans fluctuations de plus de $0,2 \text{ \% [v/v] O}_2$. Par ailleurs, au cours de l'essai, la concentration d'oxygène est contrôlée via ce dispositif et une tolérance de 1 \% [v/v] d'oxygène constitue la fluctuation maximale au-delà de laquelle l'essai est arrêté et invalidé. En effet, une variation en dehors de la limite fixée, traduit une viciation de l'enceinte.

Au-dessus de l'élément chauffant est installée une cheminée en acier inoxydable. Son rôle premier est de canaliser les effluents gazeux issus de la décomposition thermique et de la combustion éventuelle mais également de prévenir la diffusion de l'air ambiant dans l'enceinte du CCAC. Bien qu'il n'existe aucune règle quant à l'utilisation de ce type de cheminée, plusieurs auteurs (Hitaniemi et al., 1999; Marquis et al., 2013; Werrel et al., 2014) ont déjà utilisé une configuration similaire pour limiter le problème de diffusion de l'air ambiant dans l'enceinte (Marquis a d'ailleurs évalué l'impact de cette cheminée sur les résultats obtenus (Marquis et al., 2013)). Cette diffusion peut, alors, provoquer une post-oxydation des effluents gazeux émis lors de la décomposition thermique du matériau testé et ainsi biaiser fortement les résultats expérimentaux. Une étude préliminaire réalisée dans le cadre d'un projet précédent a, par ailleurs, démontré que le débit volumique de gaz injecté dans l'enceinte doit être suffisant pour prévenir une diffusion de l'air ambiant dans la cheminée et donc dans l'enceinte du CCAC (valeur retenue de $(160 \pm 5) \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). En outre, l'injection du mélange à température ambiante dans l'enceinte permet d'assurer un refroidissement continu du milieu. Cela permet d'éviter que la température dans l'enceinte de décomposition n'augmente trop et devienne un élément du bilan énergétique dictant la décomposition du matériau.

Les effluents gazeux issus de la cheminée sont collectés par une hotte d'extraction après avoir été mélangés à l'air ambiant. La dilution des gaz issus de la cheminée empêche toute comparaison avec d'autres études concernant la quantification des espèces gazeuses. La hotte d'extraction utilisée est celle prescrite par la norme ISO 5660-1 dans le cadre de l'utilisation du CC classique. Le mélange gazeux, qui peut donc contenir des effluents issus de la combustion ou de la seule décomposition thermique dans le cas où aucune inflammation n'a été constatée, est dirigé par la hotte et collecté dans une conduite circulaire à un débit constant de $(0,024 \pm 0,002) \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, grâce à un moteur d'extraction. Dans cette conduite est installé un anneau de prélèvement permettant la collecte du mélange en vue de l'analyse de sa composition gazeuse dont la description fait l'objet de la prochaine section.

3.1.2 Couplage avec l'analyse gazeuse

Les effluents gazeux collectés au niveau de l'anneau de prélèvement dans la conduite d'extraction font l'objet de deux analyses distinctes.

La première fait intervenir la baie d'analyse classique du cône calorimètre permettant de mesurer par paramagnétisme la concentration d'oxygène et par InfraRouge Non Dispersif (IRND) celles de monoxyde et de dioxyde de carbone. Le mélange gazeux est prélevé à un débit de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans un circuit à température ambiante et acheminé jusqu'à la baie d'analyse après avoir transité par :

- Des filtres cellulosiques permettant de débarrasser le mélange des composés de taille importante tels que les suies.
- Un système de réfrigération des gaz permettant de condenser les composés les plus lourds tels que les goudrons.
- Des assécheurs permettant de capter l'eau contenue dans le mélange pour éviter une condensation en amont.

Ces dispositifs permettent d'éviter d'endommager le matériel d'analyse sans avoir d'effet sur les concentrations d' O_2 , de CO et de CO_2 mesurées sur gaz secs.

La seconde analyse fait intervenir un spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). Celui-ci permet de suivre en continu l'évolution de la composition du mélange gazeux, humide, issu de la combustion ou de la seule décomposition thermique, et de quantifier les concentrations des éléments qui le composent.

Les données obtenues via les deux méthodes de mesure peuvent être comparées à conditions d'opérer une correction d'un facteur $(1 - X_{\text{H}_2\text{O}})$ prenant en compte la différence entre gaz sec et humide. La mesure des effluents gazeux à l'aide de l'IRTF est une tendance grandissante en science de l'incendie car, même si elle n'est pas exempte d'inconvénients (calibration de l'appareil, dispositif expérimental lourd à mettre en œuvre), elle permet d'obtenir une quantification très précise et en continu des effluents gazeux (Fardell & Guillaume, 2010; Guillaume & Saragoza, 2015; ISO 19701, 2013; ISO 19702, 2015; Le Tallec & Guillaume, 2008).

Le mélange gazeux est collecté au niveau de l'anneau de prélèvement et acheminé via une ligne chauffée à 180 °C (permettant d'éviter la condensation des gaz), jusqu'à une unité de filtration comportant deux filtres métalliques chauffés d'une porosité respective de 10 et $2 \mu\text{m}$. Après filtration, le mélange gazeux, toujours maintenu à une température de 180 °C est acheminé jusqu'à une cellule de mesure de 10 m^3 d'une contenance de 2 L, où la pression est maintenue à une valeur de (650 ± 10) torr, telle que prescrit par Guillaume (Guillaume et al., 2014). Le signal, de résolution $0,5 \text{ cm}^{-1}$, obtenu sur une gamme de longueur d'onde de 650 à 4000 cm^{-1} fait l'objet d'un traitement par fenêtre d'apodisation Hepp-Genzell.

L'IRTF Thermo-Nicolet Magna IR 550 series II utilisé dans cette étude a été calibré pour une quantification des gaz listés dans le tableau suivant et présentés avec leurs limites de détection et de quantification. Des détails supplémentaires peuvent être trouvés dans (Guillaume & Saragoza, 2015).

Gaz calibré		Limite de détection ($\mu\text{L.L}^{-1}$)	Limite de quantification ($\mu\text{L.L}^{-1}$)
Composé gazeux	Symbole		
Monoxyde de carbone	CO	3	9
Dioxyde de carbone	CO ₂	60	180
Monoxyde d'azote	NO	4	12
Dioxyde d'azote	NO ₂	4	12
Protoxyde d'azote	N ₂ O	11	33
Cyanure d'hydrogène	HCN	3	9
Chlorure d'hydrogène	HCl	4	12
Méthane	CH ₄	12	36
Acétylène	C ₂ H ₂	1	3
Ethylène	C ₂ H ₄	3	9
Formaldéhyde	H ₂ CO	19	57
Dioxyde de soufre	SO ₂	5	15
Ammoniac	NH ₃	1	3

Tableau 12: Liste des gaz calibrés et limites de quantification de l'ITRF utilisé dans cette étude

3.1.3 Description de la campagne d'essais

Les résultats d'essais présentés dans ce chapitre sont relatifs à l'évaluation de la réaction au feu de deux matériaux distincts, l'ABS et l'EPDM. L'objectif de cette campagne d'essais étant de fournir des données d'entrée pour la construction de métamodèles prédictifs de la décomposition thermique, un large domaine d'étude a été balayé à l'aide du CCAC. Ainsi, sur une gamme d'éclairement énergétique variant de 20 à 50 kW.m⁻² et de concentration d'oxygène variant de 0 à 21 % [v/v] O₂, dix-huit conditions d'essais ont été choisies. Le domaine d'étude est présenté sur la Figure 43.

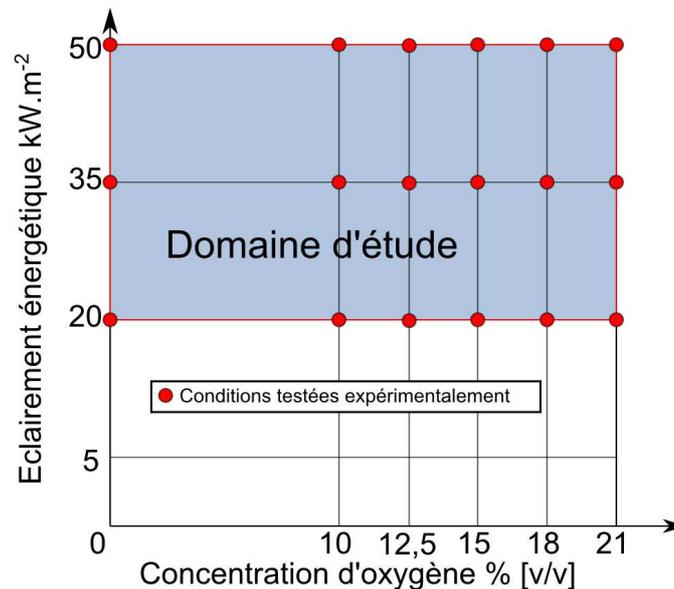


Figure 43 : Présentation du domaine d'étude et des conditions testées expérimentalement en CCAC pour les matériaux ABS et EPDM

La construction des métamodèles dans le chapitre précédent a montré que le nombre de conditions expérimentales doit être choisi avec soin. En effet, il est préférable d'utiliser un nombre de conditions suffisamment important, pour éviter que la construction des sous-modèles soit sujette à un sur-ajustement. Dans le cas de l'utilisation d'un sous-modèle d'ordre trois par exemple, le nombre de variables explicatives est porté à quinze. Ne connaissant pas,

a priori, le nombre de ces variables faisant l'objet d'une colinéarité, il est nécessaire de disposer d'au moins autant de variables expliquées connues et donc de conditions expérimentales de référence. De ce fait, le nombre de conditions expérimentales a été porté à dix-huit, ce qui offre trois conditions supplémentaires par rapport à celles requises.

L'objectif de l'étude étant de déterminer l'évolution de la vitesse de perte de masse dans la phase de croissance d'un feu de tunnel, la recherche du flux critique de décomposition, de même que celle du flux critique d'inflammation n'apparaît pas opportune. L'évolution de la vitesse de perte de masse entre 20 et 50 kW.m⁻² est considérée linéaire, en accord avec l'analyse bibliographique du Chapitre 2. De fait, il n'est pas nécessaire de multiplier outre mesure le nombre de conditions d'éclairage énergétique considérées, trois étant suffisantes pour caractériser le domaine. En outre, il est nécessaire de disposer d'une caractérisation fine de l'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la concentration d'oxygène. En effet, la zone de transition entre une décomposition s'effectuant en présence et en absence de flamme n'est pas connue, *a priori*, et l'étude doit permettre de la déterminer. Pour la plupart des matériaux polymères plastiques, cette transition s'effectue rarement en deçà d'une concentration d'oxygène de 10 % [v/v] dans l'environnement de décomposition. Ainsi, il a été choisi de balayer la zone comprise entre 10 et 21 % [v/v] O₂ avec un faible pas de concentration d'oxygène pour déterminer au mieux cette transition. En deçà de 10 % [v/v] O₂, l'évolution de la vitesse de perte de masse est soit nulle (si l'oxygène n'interagit pas avec la phase solide du matériau), soit réduite linéairement comme énoncé au Chapitre 2. Il n'est donc pas d'intérêt spécifique à multiplier les conditions expérimentales dans cette zone.

3.2 Quantification des incertitudes sur les mesures en CCAC

Cette section a pour objet de présenter une incertitude globale pour chacun des paramètres caractérisés dans le cadre de l'étude. L'évaluation de l'incertitude est basée sur la prise en compte des évaluations de type A et B définies dans (Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM), 2008) comme suit :

- Evaluation de type A : ce sont les incertitudes liées à l'analyse de séries de données obtenues expérimentalement. Elle se traduit par des paramètres tels que la moyenne ou l'écart type.
- Evaluation de type B : ce sont les incertitudes nécessitant d'avoir une connaissance approfondie du dispositif expérimental et des chaînes de mesure. Elles sont généralement plus précises et plus justes que les évaluations de type A et concernent des données relatives au matériel utilisé telles que la résolution, la précision, *etc.*

3.2.1 Temps d'ignition

Le temps d'ignition est le seul paramètre de l'étude relevé visuellement par l'expérimentateur. Dès lors que l'ignition survient, l'expérimentateur consigne cette information via une simple pression sur une touche du clavier de l'ordinateur. La chaîne de mesure n'est donc constituée que de l'expérimentateur, du périphérique clavier de l'ordinateur et de l'interface logicielle permettant la consignation du paramètre. Le temps de latence dans la transmission de l'information au logiciel est considérée négligeable devant le temps de réaction de l'expérimentateur. En effet, dès lors que la touche a été pressée le temps de réponse du logiciel peut être estimé au maximum à une dizaine de millisecondes. Cette valeur sera donc très inférieure au temps de réaction de l'expérimentateur qui peut être estimé à quelques centaines de millisecondes (temps de réaction simple entre un stimulus et une réaction simple attendue (Rigal, 2005)). En outre, les données ne sont collectées, grâce au

logiciel associé à l'utilisation du cône calorimètre que toutes les secondes. Ainsi l'incertitude de type B sur le temps d'ignition ne peut être au maximum que d'une seconde.

L'analyse ne fait ici état que de la quantification des incertitudes de type B. Les incertitudes de type A sont présentées dans les sections conjointement aux temps d'ignition relevés pour les matériaux ABS et EPDM.

3.2.2 Masse des échantillons

La masse de chacun des échantillons testés lors des différentes campagnes d'essai a été mesurée grâce à une balance précise au $1\ 000^{\text{ème}}$ de gramme. Chaque échantillon a fait l'objet de trois mesurages successifs et aucune variation de masse n'a été observée au-delà du centième de gramme. En considérant la précision de la balance utilisée pour réaliser les mesurages et la masse des échantillons en question, il apparaît inutile de mesurer les incertitudes de type B. En effet, la précision de la balance de mesurage est largement supérieure à celle de la thermobalance utilisée lors des essais. En revanche, sont données les incertitudes de type A dans les sections relatives à la présentation des matériaux ABS et EPDM avec une précision au $10^{\text{ème}}$ de gramme.

3.2.3 Perte de masse et vitesse de perte de masse

La vitesse de perte de masse est la dérivée de la perte de masse instantanée. Ainsi, pour quantifier l'incertitude totale sur la vitesse de perte de masse, il faut préalablement quantifier celle associée à la perte de masse puis celle liée à la dérivation de cette grandeur.

Pour quantifier l'incertitude sur le mesurage de la perte de masse, il est nécessaire de décrire l'ensemble des éléments qui constituent la chaîne de mesure et qui peuvent avoir un impact sur ce paramètre. La chaîne de mesure est présentée en Figure 44.

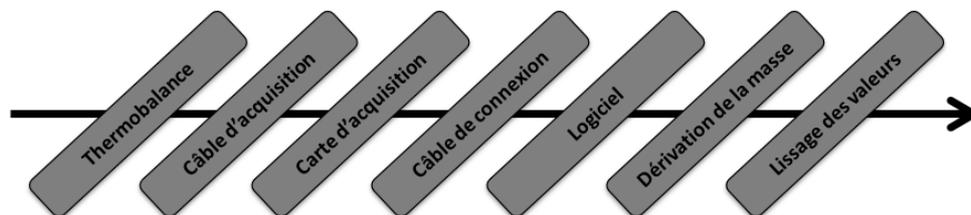


Figure 44 : Présentation de la chaîne de mesure et de traitement des données de perte de masse

Le Tableau 13 regroupe l'ensemble des sources d'incertitude pour la chaîne de mesure de la perte de masse. Sont présentés leur provenance, leur type, leur poids et le cas échéant leur moyen de détermination.

Élément	Source d'incertitude	Type d'incertitude	Poids <i>a priori</i>	Moyen de détermination	Valeur
Thermobalance	Précision	B	Faible	Donnée constructeur	0,025 %
	Dérive en température	B	Moyen	Donnée constructeur	0,04 % / 10 °C à partir de 20 °C Pour 80 °C ¹ : 0,24 %
	Étalonnage	A	Important	Limite maximale d'écart constatée lors de la calibration à différentes masses	0,5 %
Câble d'acquisition	Perte de données	B	Très faible	Donnée constructeur	ND*
Carte d'acquisition	Conversion des données analogiques en signal numérique	B	Important	Donnée constructeur	ND* Fixée à 2 %
Câble de connexion	Perte de données	B	Très faible	Donnée constructeur	ND*
Logiciel	-	-	-	-	-
Dérivation de la perte de masse	Perte de données	B	Important	Norme ISO 5660	ND* 2 %
Lissage de la vitesse de perte de masse	Perte de données	A	Important	Moyenne et écart type de la moyenne des pourcentages de masse perdue après lissage pour chaque condition d'essai et chaque matériau	ABS : (1,46 ± 0,66) % EPDM : (1,17 ± 0,85) %

*ND : Non Disponible. Lorsque la valeur de l'incertitude n'a pu être déterminée, elle a été fixée à 2 % ce qui correspond à 1 % de plus que la valeur de la plus grande incertitude déterminée. Cette méthode est arbitraire mais a le mérite de surestimer les incertitudes.

Tableau 13 : Détermination et quantification des sources d'incertitudes sur la perte de masse lors des essais en CCAC

Bien que certaines données soient manquantes pour la détermination d'une incertitude complète et la plus juste possible, il faut noter que nombre de paramètres ont été pris en compte et sont calculés. Alors que certaines données ont pu être déterminées par la simple consultation des fiches techniques des appareillages, certaines ont dû être calculées. Pour celles-ci des explications complémentaires sont données ci-après.

La valeur d'incertitude associée à l'étalonnage a été effectuée en accord avec un protocole défini pour l'utilisation du cône calorimètre. La procédure consiste, dans un premier temps à tarer la balance chargée avec la partie inférieure du porte-échantillon utilisé pour les essais. La valeur de masse est alors fixée à zéro et ne doit pas dériver de plus de 0,2 g pendant deux minutes. Par la suite, est déposée dans le porte-échantillon une masse étalon de 50 g, la mesure doit rester stable pendant deux minutes sans dériver de plus de 1 %. Cette opération est ensuite reconduite en ajoutant une masse de 100 g puis de 200 g. Il faut noter que pendant tout le temps de la calibration, les données sont suivies informatiquement toutes les secondes

¹ Une étude préliminaire a permis de déterminer en fonction de l'éclairement énergétique imposé par le cône calorimètre, les températures atteintes en différents points de l'enceinte. Pour un éclairement énergétique prescrit de 50 kW.m⁻² la température stabilisée maximale au niveau de la balance a été mesurée à 80°C.

et consignées dans un tableau. La calibration est considérée comme valable si aucune des valeurs consignées dans le tableau en fin de calibration ne présente un écart de plus de 0,5 % par rapport à la masse de référence (successivement 50, 150 et 350 g).

Le lissage des valeurs vitesse de perte de masse a été effectué par l'utilisation de moyennes mobiles. Il est délicat de définir un critère permettant de calculer une incertitude lorsqu'il s'agit de lissage de valeurs. Dans ce cas, le critère choisi a été la quantité de masse perdue dans l'opération de lissage. Pour chaque matériau, et pour toutes les conditions d'essais, le pourcentage d'écart entre la somme des vitesses de perte de masse instantanées (autrement dit la masse perdue au cours de l'essai) avant et après lissage a été calculée. Les valeurs obtenues ont été moyennées et l'écart type de la distribution calculé, ce qui a permis de déterminer une incertitude globale associée à la perte de données due au lissage pour chaque matériau.

À partir des informations consignées dans le Tableau 13, il est possible de déterminer une incertitude de mesure globale liée à la chaîne de mesure. En absence d'autres informations sur la répartition des erreurs, elle est définie comme étant égale à deux écarts-types. L'écart type global est égal à la racine carrée de la somme des variances de chaque composante et peut donc être exprimé comme suit.

$$U = 2 \sqrt{\sum V_i} \quad \text{Eq. (27)}$$

Avec :

U : Incertitude globale sur la mesure de masse (g.s^{-1})

V_i : Variance d'une composante i de l'incertitude

La plupart des incertitudes exprimées dans le Tableau 13 étant des incertitudes relatives aux données considérées, il est nécessaire de choisir une valeur de perte de masse de référence permettant le calcul des variances. Rigoureusement, le processus étudié étant dynamique, une valeur d'incertitude devrait être calculée pour chaque pas de temps de l'essai. En revanche, la considération d'une incertitude dynamique n'apporte pas plus d'information qu'une valeur unique maximisée. De fait, pour toutes les composantes et dans l'optique de fournir une erreur maximisée, la perte de masse maximale d'un essai est systématiquement utilisée pour la détermination des variances des composantes.

En outre, pour quantifier l'incertitude d'une manière globale, il est nécessaire de prendre en compte la répétabilité des essais ou la quantification de l'incertitude statistique des séries de données (évaluation de type A). Dans les faits, la répétabilité des essais a été assurée en effectuant au minimum chaque test trois fois consécutivement. Une incertitude globale prenant en compte l'ensemble des composantes est donc fournie avec l'analyse des données dans les sections relatives aux présentations des cinétiques de décomposition.

3.2.4 Concentration d'oxygène dans l'enceinte du CCAC

Le réglage de la concentration d'oxygène dans l'enceinte constitue l'un des points critique des essais en CCAC, dans la mesure où celle-ci doit être fixée le plus fidèlement possible. La mesure de la concentration d'oxygène dans l'enceinte du CCAC est réalisée en continu en un point de l'enceinte comme décrit dans le protocole expérimental. La chaîne de mesurage est constituée de tubulures reliant le point de prélèvement à un débitmètre à bille,

puis ledit débitmètre à l'analyseur d'oxygène (dont la pompe fonctionne en continu pour renouveler le volume gazeux de la chambre d'analyse).

La première des incertitudes est liée à la précision du matériel. Elle a été déterminée selon les données fournies par le constructeur et est la combinaison de la précision de l'appareil (0,1 %) et de la dépendance à la température de celui-ci (0,05 % / 10 °C au-dessus de zéro). La température au point de prélèvement étant d'environ 100 °C, cette dernière prend une valeur de 0,5 %.

Deuxièmement, vient la question de la calibration du matériel. Celle-ci est réalisée une fois par jour, mais également à chaque fois qu'une dérive est constatée lors d'un essai. L'étalonnage consiste en un réglage des valeurs minimale et maximale mesurables. Le réglage de la valeur minimale est effectué manuellement deux minutes après la connexion du dispositif à une bouteille d'azote (permettant d'assurer le réglage sous atmosphère inerte). La valeur renvoyée par l'analyseur est ensuite contrôlée pendant cinq minutes avant la déconnexion de la bouteille pour s'assurer de sa stabilité.

Une fois le zéro réglé, la tubulure en amont du débitmètre est laissée à l'air libre pour collecter le maximum mesurable dans l'air ambiant. Après une période de deux minutes permettant d'assurer la stabilisation de la valeur de concentration d'oxygène, le maximum est réglé manuellement. La stabilité de la valeur est alors suivie pendant cinq minutes comme pour le zéro, et chaque variation entraîne un nouveau réglage et le début d'une nouvelle période de surveillance.

Il est difficile au regard du protocole de définir une valeur d'incertitude liée à l'étalonnage du matériel. Cependant, l'incertitude associée à la précision du matériel est supposée se répercuter sur les mesurages effectués lors de la calibration. Ainsi, une valeur d'incertitude de 0,1 % liée à la précision de l'appareil est considérée.

Enfin, l'incertitude liée à la conversion du signal analogique en signal numérique doit être définie. Cette donnée n'étant malheureusement pas disponible, elle est estimée (comme auparavant) au double de la plus haute valeur d'incertitude déterminée, soit 1 %.

Pour fournir une erreur maximisée, la concentration d'oxygène de référence nécessaire au calcul des variances des différentes composantes est choisie comme le maximum mesurable (soit 21 % [v/v] O₂). En utilisant l'Equation 27, la valeur d'incertitude sur la lecture de la concentration d'oxygène a été déterminée à 0,24 % [v/v].

3.2.5 Mesure des gaz

L'incertitude de mesure des gaz dont la quantification a été réalisée à l'aide de l'IRTF peut être principalement attribuée à l'étalonnage général du dispositif, bien qu'il puisse également exister des incertitudes concernant le mesurage et notamment sur le prélèvement des gaz dans la conduite d'extraction du CCAC.

La détermination des incertitudes de mesurage des gaz grâce à un spectromètre IRTF alimente encore à ce jour de nombreuses études et leur considération nécessiterait à elle seule l'existence d'un chapitre complet. Le lecteur est invité à se référer aux ouvrages suivants pour plus d'information et de précisions sur l'étalonnage du matériel et les conditions de prélèvement et d'analyse (Guillaume & Saragoza, 2015; Hakkarainen, 2000; ISO 19702, 2015).

À partir des informations disponibles dans les différents ouvrages, l'incertitude globale de mesure des gaz effectués grâce à l'IRTF est estimée à 5 %.

3.3 Décomposition thermique de l'ABS : résultats

3.3.1 Présentation du matériau

Le matériau choisi dans le cadre de cette étude est un ABS commercial dont la composition est inconnue. En revanche ce matériau n'a subi aucun traitement d'aucune forme (ignifugation, traitement ultra-violet, *etc.*). Ainsi, les notions d'ignition, de débit gazeux, de perte de masse et d'échauffement ne sont pas biaisées par la réactivité d'un produit adjoint à la formule de base. L'ABS choisi n'a par ailleurs pas fait l'objet d'une étude précise de ses caractéristiques chimiques et les seules informations disponibles pour le matériau sont énoncées ci-après. La photographie disponible en Figure 45 montre l'aspect général du matériau vierge :

- Producteur : POLYPENCO
- Désignation commerciale : 42400104/3MM - PLASTIQUE ABS PLAQUE
- Couleur : Blanc
- Epaisseur nominale : $(3,00 \pm 0,03)$ mm
- Masse : $(32,09 \pm 0,15)$ g

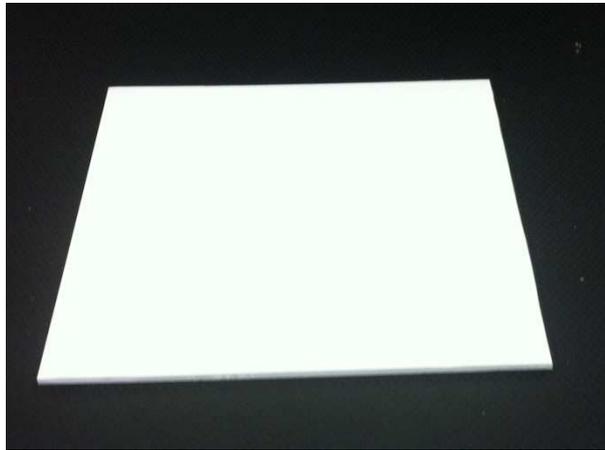


Figure 45 : Photographie d'un échantillon d'ABS vierge

3.3.2 Observations préliminaires

Sous l'effet de l'énergie imposée à la surface par l'élément chauffant du cône calorimètre, la décomposition thermique s'initie et des gaz de pyrolyse émergent de la surface du matériau. Lorsque la quantité de gaz émise est suffisante, et si la concentration d'oxygène le permet, l'ignition se produit et une flamme couvre rapidement la totalité de la surface de l'échantillon d'ABS. L'extinction ne se produit que lorsque la totalité du matériau est consommée. Il ne subsiste alors dans le porte-échantillon que des résidus blanchâtres granuleux dont la masse totale est très faible.

Lorsque la décomposition thermique s'effectue sans flamme (en deçà d'une certaine concentration d'oxygène), la totalité de l'ABS est là encore consommée mais l'apparence du résidu diffère radicalement en termes de couleur et de structure. En effet, des plaques noirâtres de faibles dimensions couvrent la couche isolante aluminisée en fin d'essai.

Les différences observées en fin d'essai concernant l'apparence du résidu sont illustrées par la Figure 46.

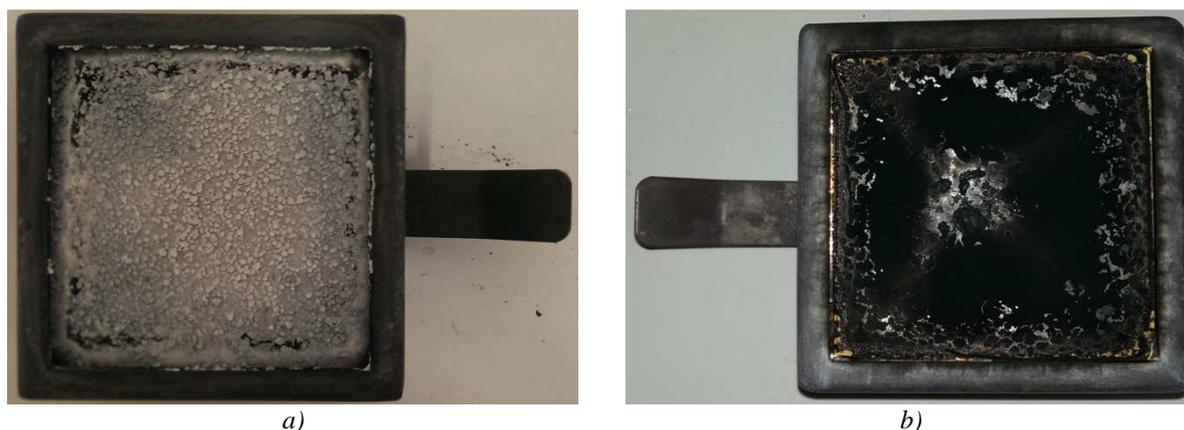


Figure 46 : Photographie du matériau ABS après essai lorsque la décomposition thermique est a) associée à une flamme ou b) s'effectue sans flamme

3.3.3 Temps d'ignition

L'un des intérêts principaux des essais en CCAC est la détermination de l'impact de la concentration d'oxygène sur le régime de décomposition du matériau. Le premier paramètre important à étudier est la possibilité d'ignition et le délai associé. Le tableau suivant présente les temps d'ignition relevés pour les différentes conditions testées.

Concentration d'oxygène	Eclairement énergétique (kW.m^{-2})		
	50 kW.m^{-2}	35 kW.m^{-2}	20 kW.m^{-2}
21 % [v/v]	(20,7 ± 1,5) s	(39,0 ± 1) s	(132,8 ± 17,4) s
18 % [v/v]	(23,7 ± 1,2) s	(52,7 ± 3,2) s	(194,7 ± 19,2) s
15 % [v/v]	(21,3 ± 1,5) s	(42,0 ± 0,0) s	(142,3 ± 15,6) s
12,5 % [v/v]	(26,3 ± 2,5) s	(51,7 ± 4,7) s *	N/O**
10 % [v/v]	N/O**	N/O**	N/O**
0 % [v/v]	N/O**	N/O**	N/O**

*Seuls des flashes sont observés mais sans inflammation durable ou auto-entretenue
 **NO : Non Observé - Pas d'inflammation

Tableau 14: Présentation des temps d'ignition du matériau ABS en fonction des conditions d'essais

Les résultats montrent qu'une réduction de l'éclairement énergétique appliqué à la surface de l'échantillon, a pour effet une augmentation du temps d'ignition. En effet, moins la quantité d'énergie transmise à la surface du matériau est importante, plus l'échauffement au sein du matériau est lent. Ainsi, la décomposition thermique et la production de gaz volatils interviennent d'autant plus tardivement que l'éclairement énergétique à la surface du matériau est faible. Plus cet éclairement énergétique est faible et plus l'inflammation est retardée car la disponibilité en gaz combustibles au-dessus de la surface de l'échantillon est limitative.

En outre, il est délicat de statuer sur l'impact de la concentration d'oxygène dans le milieu ambiant sur les temps d'ignition relevés. En effet, ce paramètre ne semble pas avoir d'effet notable lorsque l'éclairement énergétique est fixé à 50 kW.m^{-2} . Toutefois, des différences sont observées dès lors que l'énergie transmise au matériau est moindre.

La Figure 47 illustre quant à elle le temps d'ignition discrétisé (*i.e.* l'inverse de la racine carrée du temps d'ignition en fonction de l'éclairement énergétique). Le temps d'ignition discrétisé permet la détermination du paramètre de réponse thermique (TRP en langue anglaise) qui s'exprime par l'inverse de la pente du temps d'ignition discrétisé. Ce

paramètre a été proposé par (Tewarson, 2013) et lie la température d'ignition et l'effusivité thermique du matériau calculé classiquement selon l'Equation 28.

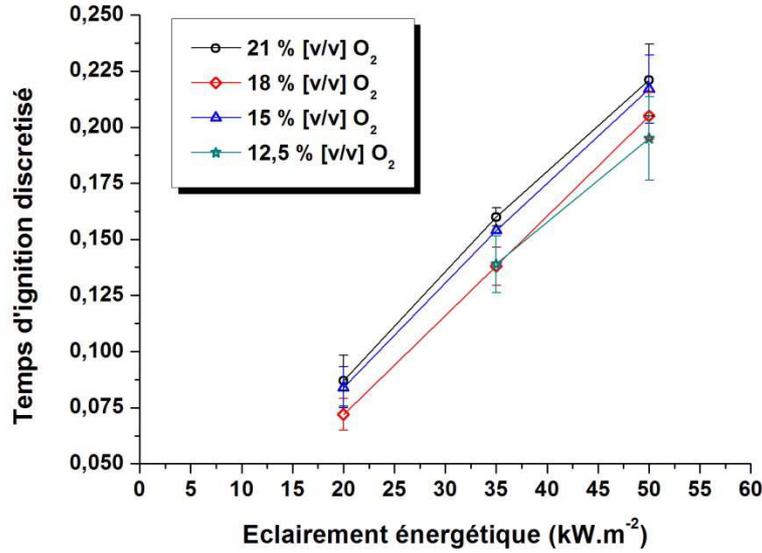


Figure 47 : Temps d'ignition discrétisé en fonction de l'éclairement énergétique pour le matériau ABS.

$$TRP \sim (T_{ig} - T_0) \sqrt{k\rho c} \quad \text{Eq. (28)}$$

Avec :

TRP : Paramètre de réponse thermique ($\text{W.s}^{-1/2}.\text{m}^{-2}$)

T_{ig} : Température d'ignition (K)

T_0 : Température ambiante (K)

k : Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

ρ : Masse volumique du matériau (kg.m^{-3})

c : Capacité massique à pression constante ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$)

Sans connaissance des termes décrits dans l'équation, la valeur du TRP peut être déterminée comme l'inverse de la pente de la droite. Les résultats obtenus pour le matériau ABS pour sont dans une gamme de 223 à 226 $\text{kW.s}^{-1/2}.\text{m}^{-2}$ pour des concentrations d'oxygène comprises entre 21 et 15 % [v/v]. De fait, ils indiquent que l'effusivité thermique du matériau, ainsi que sa température d'ignition sont indépendants de la concentration d'oxygène. Les différences observées sur les temps d'ignition aux éclairagements énergétiques de 35 et 20 kW.m^{-2} ne sont alors pas liées à l'impact de l'oxygène sur la décomposition thermique du matériau mais bien à la réactivité de la phase gazeuse (conditions de mélange et/ou de richesse).

En outre, les valeurs de TRP obtenues sont très différentes de celle proposée par Tewarson et qui est de 317 $\text{kW.s}^{-1/2}.\text{m}^{-2}$ (Tewarson, 2013). L'écart constaté pourrait être dû à l'épaisseur du matériau étudié qui implique un fort retour thermique. Cependant, Tewarson ne fournit aucun détail sur l'épaisseur du matériau testé en référence.

Dans cette série d'essai, le flux critique d'inflammation n'a pas été atteint. La représentation du temps d'ignition discrétisé permet généralement de déterminer le flux critique d'inflammation comme l'interception de la droite représentant l'évolution du temps d'ignition avec l'axe des abscisses. Dans le cas présent, cette méthode de détermination n'est pas pertinente. La faible épaisseur du matériau impliquant un fort retour thermique peut

certainement expliquer cette incapacité. En outre, le matériau a fait l'objet d'essais complémentaires à un éclairage énergétique de $13,5 \text{ kW.m}^{-2}$, et aucune inflammation n'a été constatée. De fait, le flux critique d'inflammation expérimental se situe dans une gamme comprise entre $13,5$ et 20 kW.m^{-2} . Tewarson (2013), propose une valeur de flux critique d'inflammation comprise entre 9 et 15 kW.m^{-2} pour ce matériau. Cette dernière valeur serait donc en cohérence avec le flux critique d'inflammation défini approximativement dans cette étude.

Lors de ces essais, le flux critique d'inflammation n'ayant pas été atteint la quantité d'énergie transmise à la surface de l'échantillon est toujours prompte à assurer une décomposition thermique dont la cinétique permet une inflammation à plus ou moins long terme. Ainsi, lorsque l'ignition n'est pas observée, c'est la concentration d'oxygène dans le milieu ambiant et non l'éclairage énergétique reçu par le matériau, qui est limitative. Il serait pour autant hasardeux de définir une limite stricte de concentration d'oxygène dans l'enceinte en deçà de laquelle aucune inflammation ne peut être observée. En effet, les conditions de mélange peuvent également jouer un rôle déterminant sur l'inflammation, dont l'origine est généralement localisée à un volume très restreint, tandis qu'il est déraisonnable d'assumer une homogénéité parfaite du mélange. La concentration limite d'oxygène doit donc être définie comme un repère, autour duquel se produisent des phénomènes de transition entre une inflammation franche et l'absence d'inflammation. Pour l'ABS et aux vues des informations consignées dans le Tableau 14, cette transition s'effectue aux alentours de $12,5 \text{ \% [v/v] O}_2$. Dans les faits, trois grands régimes distincts de décomposition dans l'enceinte du CCAC sont observés et décrits dans la section suivante.

3.3.4 Régimes de décomposition

Les phénomènes observés lors des essais et notamment lors de la transition entre un régime de décomposition s'opérant avec et sans flamme à la surface de l'échantillon sont décrits dans cette section.

Le premier régime observé (Figure 48 *a*)) correspond à un environnement de décomposition dit bien-ventilé, où une flamme de diffusion apparaît directement à la surface de l'échantillon après l'ignition. C'est le type d'environnement de décomposition classiquement observé avec un cône calorimètre standard. Comme énoncé dans la section précédente, la réduction de la concentration d'oxygène n'a que peu d'impact sur le temps d'ignition lorsque celle-ci autorise l'inflammation. En outre, la diminution de la concentration d'oxygène implique une modification du comportement de la flamme dont la forme évolue à mesure de la diminution de la concentration d'oxygène dans l'enceinte. La flamme s'allonge et se décolle de la surface du matériau. L'impact énergétique de la flamme sur la surface du matériau est alors modifié.

Le second régime (Figure 48 *b*), *c*) et *d*)) correspond à l'atteinte d'une transition entre une décomposition thermique s'opérant avec et sans flamme. Pour l'ABS, cette transition est atteinte autour d'une concentration d'oxygène de $12,5 \text{ \% [v/v]}$. Plusieurs phénomènes peuvent être observés dans cette zone de transition, les plus importants étant les deux suivants :

- Dans le premier cas observé, pour la valeur la plus haute d'éclairage énergétique (50 kW.m^{-2}), l'inflammation se produit mais dans des conditions particulières (Figure 48 *b*)). En effet, elle n'intervient pas à la surface de l'échantillon comme c'est le cas classiquement mais dans la cheminée au-dessus du cône calorimètre. Aux alentours de $12,5 \text{ \% [v/v] O}_2$, les conditions de ventilation sont drastiquement modifiées et la concentration des gaz de pyrolyse à la surface de l'échantillon et aux alentours est largement en excès par rapport à la concentration d'oxygène. Dans ce cas,

l'homogénéité du mélange gazeux et donc la stœchiométrie pour la réaction de combustion est atteinte en aval de l'écoulement (*i.e.* dans la cheminée), après un délai de mélange. Toutefois, il faut être très prudent concernant les conditions d'initiation de la réaction. En effet, dans la cheminée, l'énergie d'activation n'est plus apportée par l'allumeur piézoélectrique, mais par la température du milieu ambiant (proximité du cône et des parois de la cheminée). Dans ce cas, il ne s'agit donc pas d'un allumage piloté mais bien d'une ignition spontanée. La richesse du mélange gazeux nécessaire à l'inflammation (stœchiométrie de réaction) étant atteinte dans la cheminée. L'inflammation des gaz est alors fortement liée à la notion de mélange gazeux. Ce régime de décomposition est certes important à souligner et nécessaire à étudier, mais il n'est lié qu'à un biais induit par la conception même du dispositif expérimental. En outre, pour cette condition, l'éclairement énergétique fourni par la flamme demeure essentiel.

Une autre configuration, légèrement différente est également observée (Figure 48 *c*). L'ignition ne se produit pas dans la cheminée, mais à la sortie de celle-ci. La stœchiométrie est atteinte lorsque les gaz de pyrolyse émergent de la cheminée et sont brassés dans l'air ambiant à 21 % [v/v] O₂. Dans ce cas, le régime peut être dit bien-ventilé et l'ignition est simplement déportée de la surface du combustible.

Il est tout de même important de faire une distinction entre les deux configurations énoncées précédemment et déjà observées par Marquis (Marquis et al., 2014; Marquis et al., 2013). En effet, la distance de la flamme à l'échantillon influence le bilan thermique à la surface de l'échantillon. Ainsi, lorsque l'inflammation se produit dans la cheminée, l'impact radiatif de la flamme sur l'échantillon doit être considéré, alors qu'il peut être négligé lorsque l'inflammation se produit à la sortie de la cheminée. L'étude de la cinétique de décomposition permettra d'apporter des éléments quantitatifs permettant de valider cette affirmation. De plus, la validité de l'analyse de gaz peut, dans ce cas, être remise en question car une postcombustion est observée dans une atmosphère bien-ventilée, ce qui n'est pas prévu initialement avec l'utilisation du CACC.

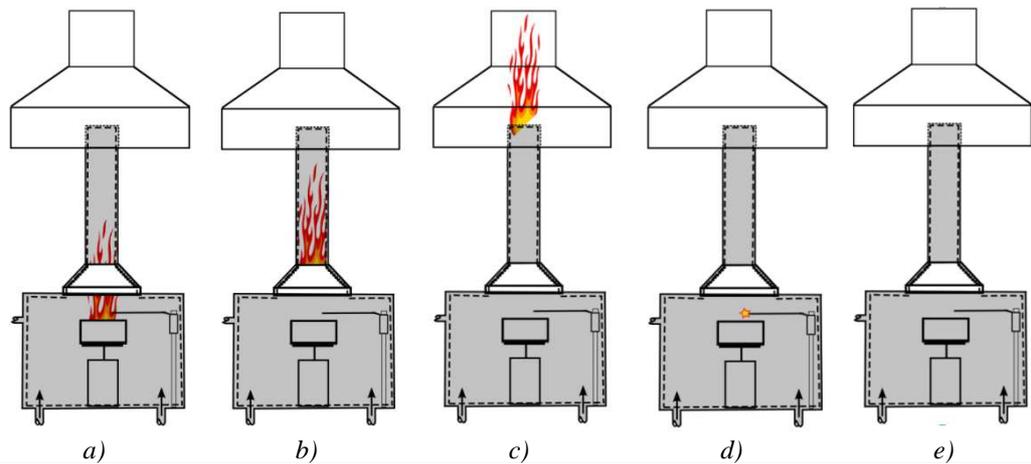
- Dans le second cas, l'ignition n'est pas observée clairement (Figure 48 *d*). En effet, alors que la concentration d'oxygène contenue dans l'enceinte ne permet pas l'établissement d'une flamme de diffusion à la surface de l'échantillon, une succession de points éclair sont observés au niveau de l'allumeur piézoélectrique. L'oxygène constitue alors l'élément limitant et sa quantité disponible ne peut pas permettre l'établissement de la flamme. Cependant, elle permet tout de même des réactions d'oxydation très locales, sous l'effet d'une énergie d'activation importante apportée au mélange, par la proximité de l'allumeur. Dans ce cas précis, la concentration de gaz de pyrolyse à la surface du solide et aux alentours est excédentaire par rapport à la concentration d'oxygène. Ainsi, le mélange est dans la plage stœchiométrique haute et les points éclairs ne sont atteints que grâce à l'énergie apportée par l'allumeur piézoélectrique, qui permet l'initiation des réactions de combustion cantonnées dans la zone de forte énergie alentour de celui-ci. Au-delà, l'énergie permettant de forcer les réactions n'est plus disponible et l'énergie apportée par les réactions d'oxydation seules n'est pas suffisante pour assurer la continuation du phénomène de combustion.

Enfin, le dernier régime correspond à l'atteinte de la limite de stœchiométrie (LII) en deçà de laquelle, plus aucun phénomène d'ignition ou de combustion d'aucune sorte ne peut plus être observé (Figure 48 *e*).

Les schémas de la Figure 48 résument les différents régimes de décomposition thermique et de combustion observés lors des essais en CCAC.

Pour chacun de ces régimes, la Figure 28 est complétée afin de présenter si :

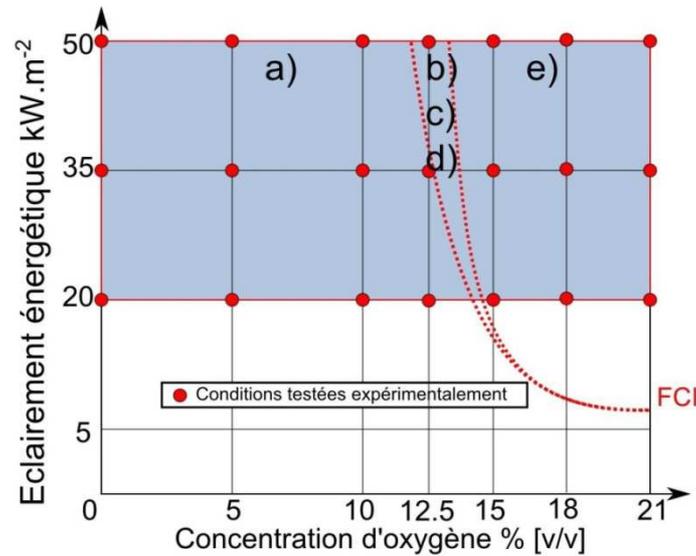
- L'éclairement énergétique initialement prescrit au solide est complété ou non d'une composante due à la présence de la flamme.
- La vitesse de perte de masse obtenue doit faire ou non l'objet alors d'une correction, du fait de cette évolution de l'éclairement énergétique.
- Les émissions gazeuses mesurées sont transposables à plus grande échelle.



<i>Eclairement énergétique</i>	$> \dot{Q}_i''$	$> \dot{Q}_i''$	$\sim \dot{Q}_i''$	$\sim \dot{Q}_i''$	$\sim \dot{Q}_i''$
<i>Vitesse de perte de masse</i>	<i>Nécessite une correction</i>	<i>Nécessite une correction</i>	<i>Transposable</i>	<i>Transposable</i>	<i>Transposable</i>
<i>Emissions Gaseuses</i>	<i>Non-transposable</i>	<i>Non-transposable</i>	<i>Non-utilisable</i> <i>Non-transposable</i>	<i>Non-transposable</i>	<i>Non-transposable</i>

Figure 48: Régimes de décomposition observés lors des essais en CCAC

D'après les observations effectuées lors de la décomposition thermique et la combustion de l'ABS, à cette échelle et avec le dispositif expérimental du CCAC, il est possible de définir, comme illustrées par la Figure 49, une zone de transition, entre les régimes bien-ventilés et sous-ventilés. Il est toutefois important de noter que ces conditions de transition sont fortement dépendantes des conditions de mélange et de bilan énergétique et très localisées sur le domaine. En ce sens, elles ne peuvent être généralisées et extrapolées à d'autres échelles de travail et ne se limitent qu'à cette configuration expérimentale.



*FCI : Flux Critique d'Inflammation - valeur référence dans l'ouvrage SFPE Handbook (Tewarson, 2013) : 9-15 kW.m⁻²

Figure 49: Schéma de principe illustrant pour le matériau ABS les régimes de décomposition observés

En complément, une distinction doit être prise en compte entre les conséquences des régimes de décomposition sur les phases gazeuse et solide. En effet, alors que certains phénomènes observés ne peuvent avoir qu'un impact très faible voire nul sur la phase solide, ils peuvent avoir une importance considérable sur la composition du mélange gazeux et la concentration des effluents qui le compose. En pratique, bien que les phénomènes intervenant en phase gazeuse et en phase solide lors de la décomposition d'un matériau soient en interaction profonde, elles doivent toutefois souvent être dissociées. En effet, en phase gazeuse comme en phase solide, certains phénomènes ne sont liés qu'aux interactions avec le milieu ambiant et peuvent drastiquement modifier le comportement de l'une de ces phases, sans pour autant affecter l'autre.

Dès lors que les différents régimes de décomposition sont identifiés, à partir d'observations visuelles effectuées lors des essais, il convient de s'intéresser à leurs impacts que cela soit en phase solide ou en phase gazeuse lors de la décomposition du matériau ABS. Les sections suivantes sont donc dédiées à la présentation des résultats obtenus expérimentalement, relatifs aux cinétiques de décomposition dans les différentes conditions d'essai et aux émissions gazeuses associées.

3.3.5 Vitesse de perte de masse

Dans cette section, sont détaillées les cinétiques de décomposition de l'ABS en fonction des conditions d'essais, par l'étude des vitesses de perte de masse. La concentration d'oxygène et l'éclairement énergétique imposé à la surface de l'échantillon jouent un rôle majeur sur la cinétique de décomposition de ce matériau. Les effets de ces deux paramètres peuvent être observés sur la Figure 50 qui montre l'évolution de la vitesse de perte de masse pour chacune des conditions étudiées. La Figure 51 présente par ailleurs l'incertitude associée à chaque mesure. Cette incertitude est obtenue selon la méthodologie décrite en section 3.2.3 et regroupe les incertitudes liées à la justesse (chaîne de mesure) et à la fidélité (répétabilité des essais ; chacun ayant été répété au minimum trois fois consécutivement).

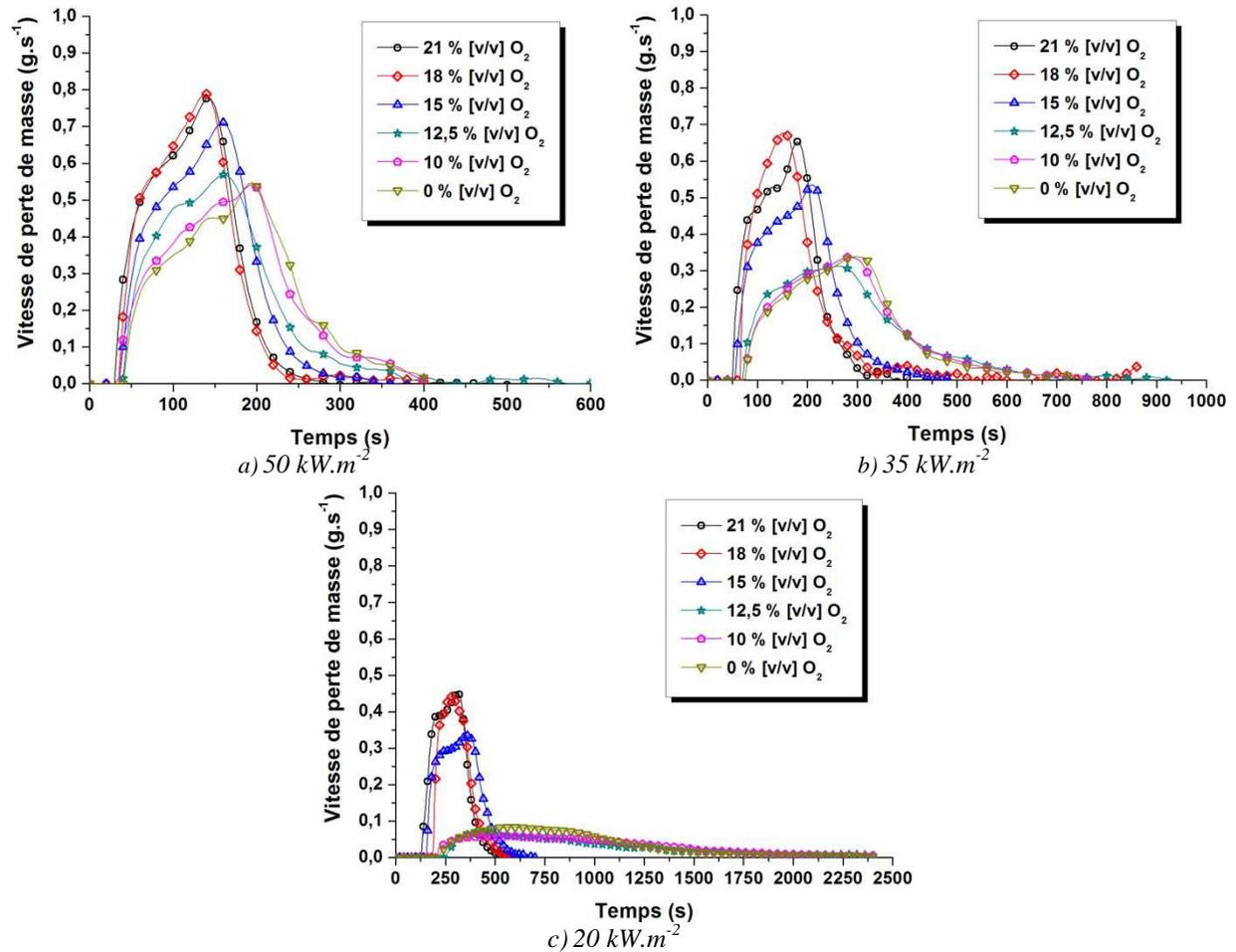


Figure 50 : Vitesses de perte de masse du matériau ABS pour différentes concentrations d'oxygène aux éclairagements énergétiques de a) 50 kW.m^{-2} , b) 35 kW.m^{-2} et c) 20 kW.m^{-2}

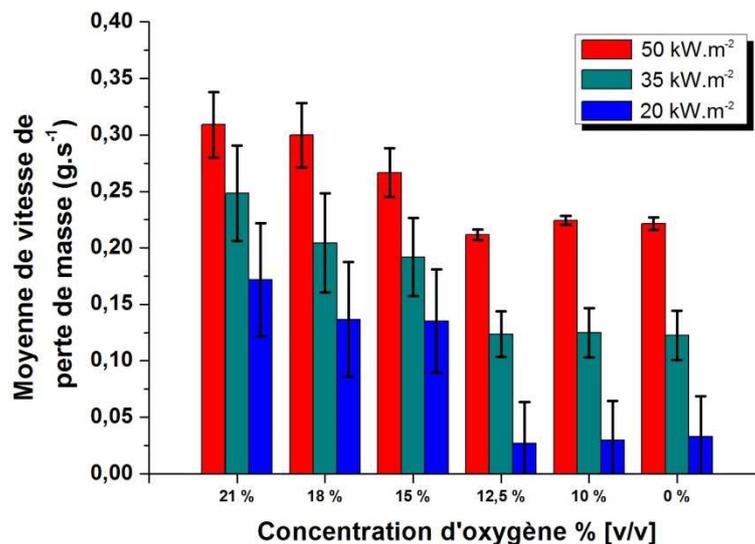


Figure 51 : Présentation des valeurs moyennes de perte de masse sur la durée de la décomposition et des incertitudes expérimentales associées à chaque condition d'essai.

En premier lieu, il est observé que plus l'éclairement énergétique est faible plus la cinétique de décomposition est réduite. Cette tendance est particulièrement observable sur la Figure 51. Une réduction de ce paramètre impliquant une diminution de la vitesse de réaction en phase solide (cf. évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de l'éclairement énergétique décrite au Chapitre 2). Ainsi, pour une même concentration d'oxygène, bien que la même quantité de produit soit dégradée en fin d'essai, le temps de décomposition augmente en fonction de la réduction de l'éclairement énergétique de 50 à 20 kW.m⁻². Le pic de vitesse de perte de masse est ainsi moins intense et la perte de masse est répartie sur un temps plus long. En outre, trois des dix-huit conditions présentées (20 kW.m⁻² - 12,5 % [v/v] O₂ ; 20 kW.m⁻² - 10 % [v/v] O₂ ; 20 kW.m⁻² - 0 % [v/v] O₂) montrent un comportement particulier. Alors que pour toutes les autres conditions d'essais, l'intégralité de la masse est dégradée, pour celles-ci la décomposition thermique n'est pas complète. Il subsiste en fin d'essai une importante quantité de masse dans le porte-échantillon (20 à 30 % environ). Ce comportement n'est pas pour autant une tendance physique normale et peut être attribué à la conception du porte échantillon. En effet, la masse restante est attribuable à une partie de l'échantillon restée vierge car située sous les rebords du porte échantillon. Ce biais a été étudié en réalisant des essais sur un temps réduit afin d'observer l'uniformité ou non de la décomposition. La photographie disponible en Figure 52 illustre le biais observé lors des essais.

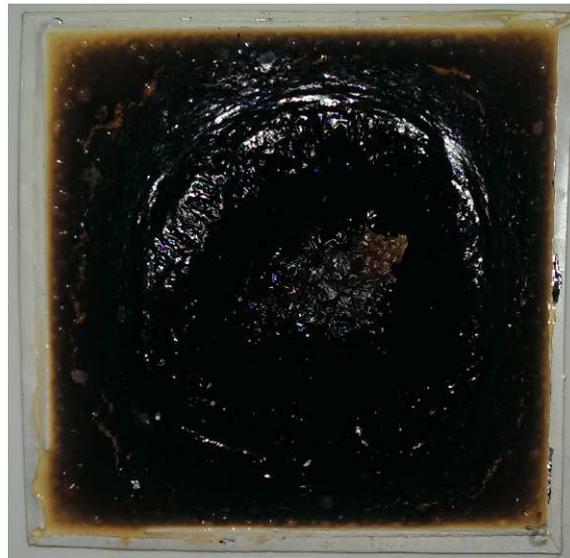


Figure 52 : Illustration de la non-uniformité de la décomposition pour une condition d'éclairement faible et pour une décomposition s'opérant sans flamme

Les résultats obtenus pour ces conditions particulières ont tout de même fait l'objet d'une analyse. En outre, ce comportement entraîne des difficultés dans la construction des métamodèles tant la décomposition est affectée par ce comportement.

En second lieu, la Figure 50 montre que la réduction de la concentration d'oxygène dans l'enceinte de décomposition a également un impact important sur la cinétique de décomposition de l'ABS. Pour faire le parallèle avec les régimes de décomposition mentionnés précédemment, la décomposition du matériau s'effectue bien plus rapidement lorsque la flamme est présente et plus spécifiquement lorsque celle-ci se situe directement à la surface de l'échantillon. Ainsi, plus la concentration en oxygène est forte et plus le pic de vitesse de perte de masse est important.

Ce point met en exergue l'importance que peut avoir l'impact radiatif de la flamme qui impose une élévation notable de la quantité d'énergie reçue par le solide. Cette observation peut être mise en relation de manière théorique selon les équations de Tewarson définies au chapitre 2. La vitesse de perte de masse à l'équilibre peut être définie selon l'Equation 29, dont le premier membre représente une décomposition sans flamme et le second une décomposition avec flamme.

$$\dot{m}'' = \frac{(\dot{q}_e'' - \dot{q}_{rr}'')}{\Delta H_g} > \dot{m}'' = \frac{(\dot{q}_e'' + \dot{q}_{fr}'' + \dot{q}_{fc}'' - \dot{q}_r'')}{\Delta H_g} \quad \text{Eq. (29)}$$

Avec :

\dot{m}'' : Vitesse de perte de masse (g.m⁻².s)

\dot{q}_e'' : Eclairement énergétique à la surface par le cône calorimètre (kW.m⁻²)

\dot{q}_{fr}'' : Eclairement énergétique radiatif imposé par la flamme (kW.m⁻²)

\dot{q}_{fc}'' : Energie convective imposée par la flamme (kW.m⁻²)

\dot{q}_r'' : Radiosité (kW.m⁻²)

ΔH_g : Enthalpie de gazéification (kJ.g⁻¹)

Il semble donc nécessaire de déterminer l'éclairement énergétique supplémentaire apporté par la flamme lors des essais.

Comme attendu, les tendances observées et les hypothèses émises lors de la précédente section peuvent être appuyées par l'étude des cinétiques de décomposition du matériau. D'un point de vue général (Figure 50 a), b) et c)), les courbes obtenues pour des concentrations de 21 et 18 % [v/v] d'oxygène sont très similaires. En réduisant encore la concentration d'oxygène une diminution de la cinétique de décomposition est constatée jusqu'à retrouver une allure de courbe similaire pour des concentrations égales ou inférieures à 10 % [v/v].

Pour chacun des éclairagements énergétiques étudiés, les courbes présentées pour les valeurs de concentration d'oxygène de 21 et 18 % [v/v] sont très similaires. L'erreur expérimentale mise à part, une diminution de la concentration d'oxygène de 3 % par rapport à une atmosphère normale n'a pas d'influence significative sur la vitesse de perte de masse.

En diminuant encore la concentration d'oxygène jusqu'à une valeur de 15 % [v/v], une différence notable de cinétique de décomposition est observée. Cet écart (par rapport aux cinétiques observées à 21 et 18 % [v/v] O₂) est dû à la raréfaction locale d'oxygène. Dans ce cas, la flamme s'allonge et se décolle légèrement de la surface du matériau. Son impact radiatif est alors réduit et l'éclairement énergétique imposé à la surface de l'échantillon testé est moins important que pour les concentrations d'oxygène supérieures. Dans la mesure où le régime de décomposition n'a pas encore été modifié, l'effet constaté ici n'est lié qu'à la forme de la flamme, elle-même dépendante de la concentration d'oxygène ambiante. Ainsi, même si la concentration d'oxygène n'est pas diminuée suffisamment pour perturber notablement la combustion et impliquer un changement de régime, celle-ci a d'ores et déjà un impact sur la cinétique de décomposition du matériau au travers de l'éclairement énergétique reçu à la surface.

En diminuant d'avantage la concentration d'oxygène dans l'enceinte du CCAC, jusqu'à une valeur de 12,5 % [v/v] et pour l'éclairement énergétique de 50 kW.m⁻² (cf. Figure 50 a)), la cinétique de décomposition est encore réduite par rapport à celle observée à 15 % [v/v] O₂. La concentration d'oxygène est suffisamment faible, à ce stade, pour voir apparaître les phénomènes de transition observés au cours des essais. L'inflammation des gaz issus de la

décomposition thermique du matériau survient dans la cheminée. Bien que la combustion soit largement déportée, la réaction exothermique de combustion conserve un impact énergétique sur la surface du matériau, même si cet impact est bien moins marqué qu'aux concentrations d'oxygène plus importantes, où une flamme de diffusion est accrochée à la surface du matériau. Il ne doit pas pour autant être négligé.

Toujours pour cette concentration d'oxygène, et pour les éclaircissements énergétiques les plus faibles (Figure 50 *b*) et *c*)), la cinétique de décomposition est diminuée et similaire à celle obtenue pour les concentrations d'oxygène de 10 et 0 % [v/v]. Pour rappel, ce sont pour ces conditions que sont observés soit des flashes à proximité de l'allumeur piézoélectrique (35 kW.m^{-2}) soit une absence de flamme (20 kW.m^{-2}). Cette dernière observation implique que la concentration d'oxygène n'intervient pas en phase solide dans le processus de décomposition thermique de l'ABS. Ainsi, dès lors que le régime de décomposition sous-ventilé est pleinement atteint, la vitesse de perte de masse pour une condition d'éclaircissement énergétique donnée n'est plus modifiée, même en réduisant la concentration d'oxygène jusqu'à une valeur nulle.

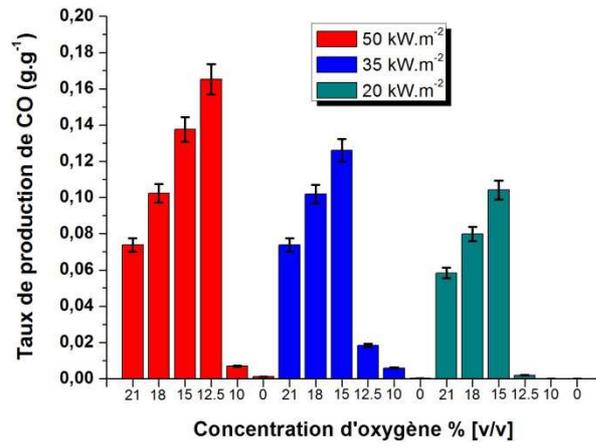
L'analyse de l'évolution des vitesses de perte de masse met en lumière l'influence de la concentration d'oxygène dans l'environnement de décomposition. Elle agit spécifiquement sur les régimes de décomposition, permettant ou non une inflammation à la surface de l'échantillon ou déportée en fonction des conditions de mélange. Pour le matériau ABS, l'oxygène contenu dans l'air n'affecte pas directement le processus de décomposition : aucune variation de cinétique n'est observée dès lors que le régime sous-ventilé est atteint.

Ainsi, les variations de cinétique observées entre les différentes concentrations d'oxygène en considérant un éclaircissement énergétique donné ne sont liées, pour l'ABS, qu'aux différences d'énergie imposées à la surface de l'échantillon. Pour un même éclaircissement énergétique initial du CCAC, l'évolution de l'apport énergétique en surface de l'échantillon, selon les différentes concentrations d'oxygène, est liée au retour thermique imposé par la flamme. Ainsi, la décomposition thermique peut être considérée comme un processus dans lequel seule la thermolyse joue un rôle et dont le moteur est le bilan énergétique imposé à la surface de l'échantillon. Les variables inconnues ne permettant pas d'affirmer la véracité de cette hypothèse, restent les propriétés radiatives du matériau et de la flamme.

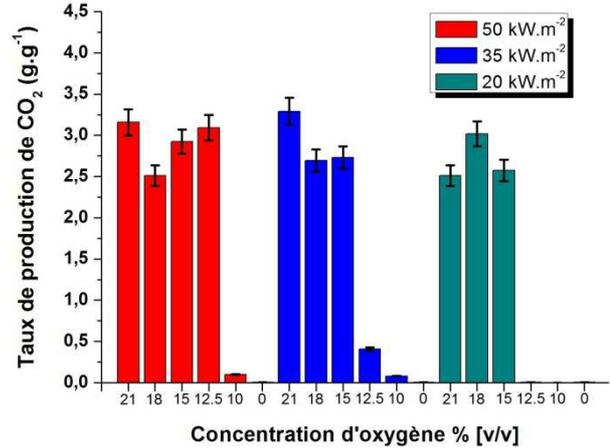
L'étude des émissions gazeuses, lors des phases de décomposition ou issues de la combustion permettra d'appuyer les hypothèses formulées et de mieux comprendre d'un point de vue chimique l'effet de l'oxygène sur les conditions de décomposition.

3.3.6 Emissions gazeuses

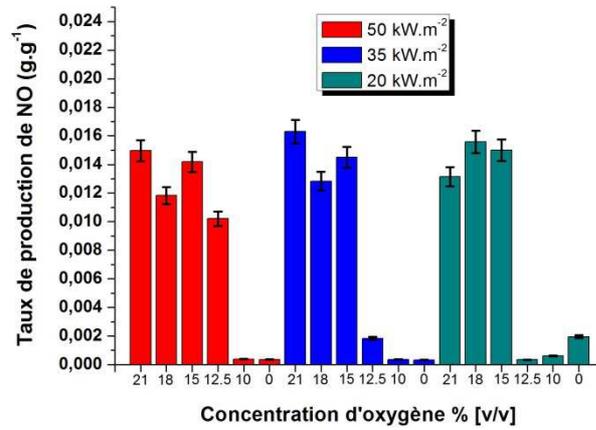
Les émissions gazeuses ont été qualifiées et quantifiées grâce à l'IRTF pour chacun des essais réalisés. Les taux de production des espèces pour lesquelles la limite de quantification a été atteinte sont consignés dans la Figure 53. Sont alors exclues de l'analyse les espèces suivantes : Formaldéhyde (H_2CO), Chlorure d'hydrogène (HCl), Dioxyde d'azote (NO_2), Protoxyde d'azote (N_2O) et Dioxyde de soufre (SO_2).



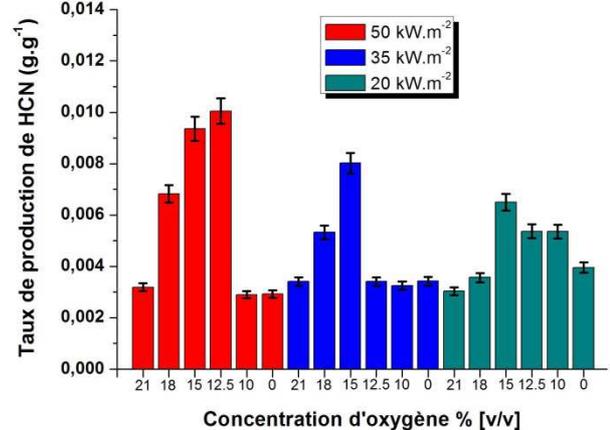
a) Monoxyde de carbone



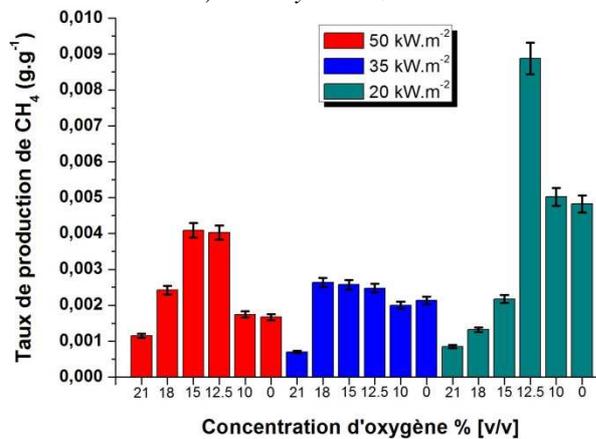
b) Dioxyde de carbone



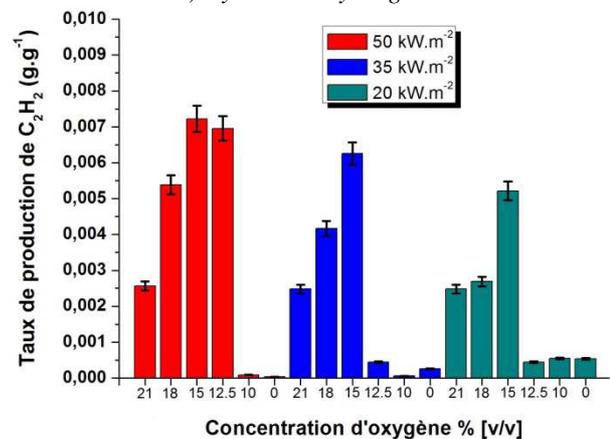
c) Monoxyde d'azote



d) Cyanure d'hydrogène



e) Méthane



f) Acétylène

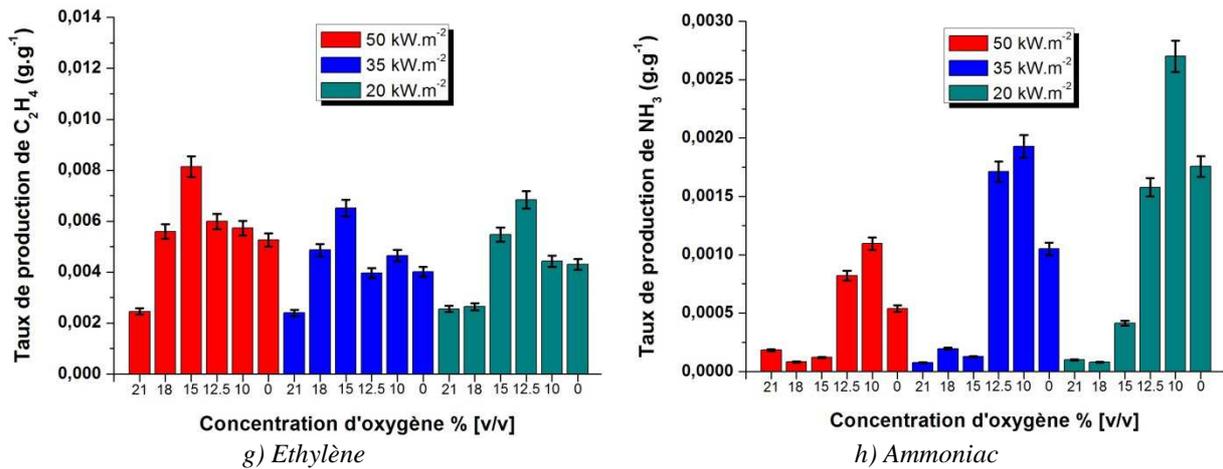


Figure 53 : Taux de production des différents gaz quantifiés en IRTF en fonction des différentes conditions d'essai pour le matériau ABS.

Les résultats présentés Figure 53 donnent une vue d'ensemble des évolutions des différents gaz émis lors de la décomposition de l'ABS selon les conditions d'essai.

À l'exception du CO₂ et du CO, les quantités gazeuses émises sont assez faibles, quelles que soient les conditions. En effet, alors que les taux de production de CO₂ et de CO atteignent respectivement des valeurs maximales de 3,25 g.g⁻¹ (condition 35 kW.m⁻² - 21 % [v/v] O₂ en Figure 53 b)) et 0,165 g.g⁻¹ (condition 50 kW.m⁻² - 12,5 % [v/v] O₂ en Figure 53 a)), les autres composés gazeux sont très minoritaires. Parmi ces composés secondaires sont émis notamment du monoxyde d'azote et du cyanure d'hydrogène, ces deux composés étant liés à la dégradation du composé acrylonitrile de l'ABS qui contient de l'azote. Ces deux composés ne suivent pas la même tendance en fonction des conditions d'essais. En effet, le monoxyde d'azote n'est formé que lorsqu'une inflammation est associée à la décomposition thermique du matériau alors que le cyanure d'hydrogène est formé de manière systématique pour toutes les conditions d'essais. En outre, les quantités d'HCN émises augmentent lorsque les conditions d'oxygénation à l'intérieur de l'enceinte du CCAC sont propices à une inflammation mais pour lesquelles l'efficacité de la combustion est diminuée (18, 15 et 12,5 % [v/v] O₂).

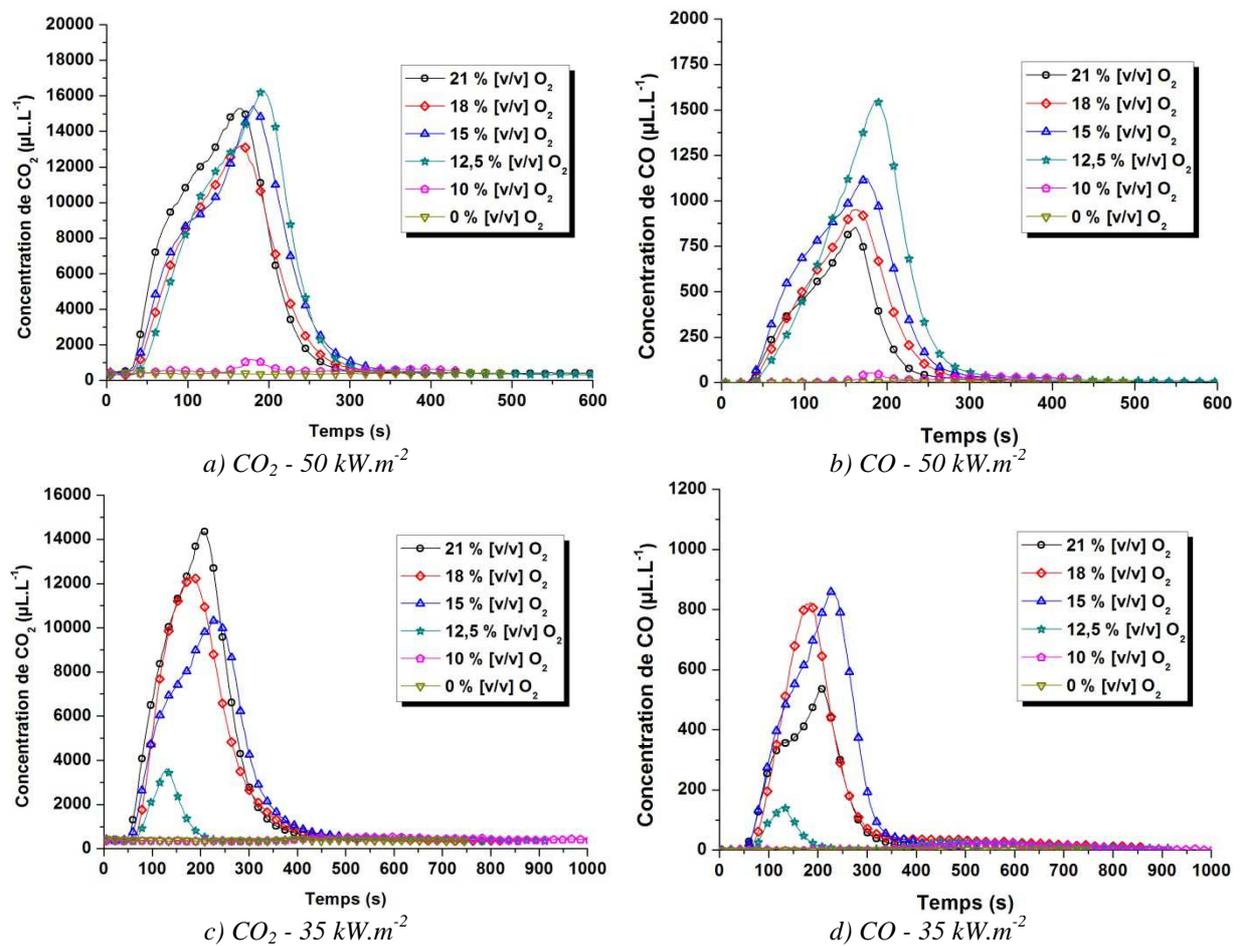
Par ailleurs, il est intéressant de noter que les d'hydrocarbures (Méthane, Ethylène et Acétylène) suivent des tendances d'émissions similaires (Figure 53 e), f), g)). Ceux-ci sont formés majoritairement lorsque la concentration d'oxygène dans l'enceinte autorise l'apparition d'une flamme. En outre, les quantités analysées sont plus importantes lorsque l'efficacité de la combustion diminue. Ainsi, une concentration d'oxygène trop faible dans l'enceinte ne permet pas l'oxydation complète de ces composés en phase gazeuse.

Lors d'un processus de combustion, il est normal d'observer des émissions importantes de CO et de CO₂. En effet, les espèces gazeuses émises lors de la décomposition thermique (principalement des hydrocarbures) vont participer au phénomène de combustion et être oxydés dans la flamme pour créer du CO qui va lui-même s'oxyder dans un second temps pour former du CO₂. En suivant cette logique, les émissions d'hydrocarbures devraient être très largement supérieures lorsque l'apparition d'une flamme n'est pas possible dans l'enceinte (lorsque la concentration d'oxygène est inférieure à 15 ou 12,5 % [v/v] en fonction de l'éclairage énergétique). Cependant, aux vues des émissions des trois hydrocarbures quantifiés à l'aide du spectromètre IRTF, les quantités de méthane, d'éthylène et d'acétylène n'augmentent pas lorsque la concentration d'oxygène n'autorise pas l'inflammation. De fait, il est probable que ces espèces ne soient pas des espèces primaires dégagées lors de la décomposition du matériau mais des espèces secondaires issues de la réaction d'espèces plus

lourdes. Ces espèces plus lourdes sont certainement les trois composants du terpolymère ABS : l'acrylonitrile, le butadiène et le styrène.

Bien que l'évolution des émissions des différentes espèces gazeuses soit intéressante, elle ne constitue par un des enjeux majeurs de cette étude. Elle sera dès lors restreinte à l'analyse de l'évolution des composés CO et CO₂ permettant d'apporter des informations sur les régimes de décomposition et de combustion.

Les figures ci-après décrivent l'évolution temporelle des émissions de CO et de CO₂ en fonction des différentes conditions de test. Le traçage des figures est effectué à partir des données brutes collectées. Les valeurs présentées sont donc la somme des émissions liées à la décomposition thermique et des quantités de CO et de CO₂ contenues dans l'air ambiant. Les valeurs des taux de production présentées précédemment et des rapports CO/CO₂ présentés ultérieurement, ont, quant à elles, fait l'objet d'une correction permettant d'exclure la ligne de base.



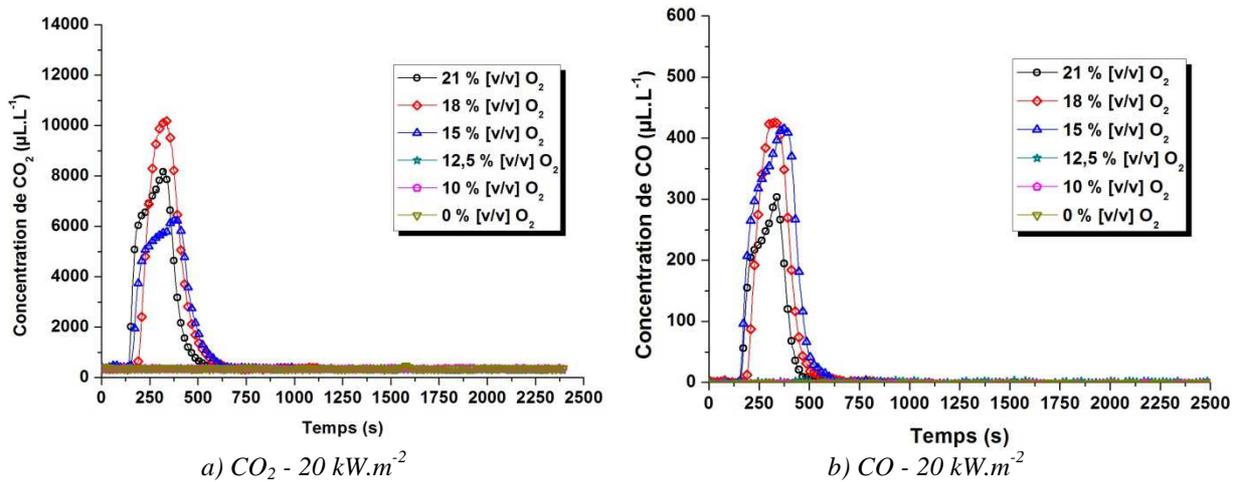


Figure 54: Evolution des concentrations de CO_2 et de CO en fonction de la concentration d'oxygène dans l'enceinte pour le matériau ABS

Il serait ici inopportun d'effectuer une analyse fine des émissions de CO et de CO_2 du point de vue de leurs quantités. En effet, il faut rappeler que le point de prélèvement des gaz se situe en amont de l'enceinte de décomposition et que les gaz qui émergent de la cheminée, sont mélangés avec l'air ambiant, avant d'être acheminés jusqu'au point de prélèvement pour analyse. De ce fait, les effluents gazeux issus de la décomposition thermique ou de la combustion lorsqu'elle a lieu, peuvent continuer à réagir et interagir lors de leur trajet jusqu'au point de prélèvement. Ils sont de plus dilués. Toutefois, le facteur de dilution étant le même pour chaque essai (même si le tirage sera différent en fonction de la température des fumées), les évolutions des quantités de CO et de CO_2 peuvent être comparées afin de fournir des informations permettant d'étayer les hypothèses préalablement énoncées sur les régimes de décomposition.

En analysant les courbes présentées en Figure 54, il peut être observé que quel que soit l'éclairage énergétique considéré, les conditions d'essais dans lesquelles surviennent une combustion, sous quelque forme que ce soit sont associées à des dégagements importants de CO et de CO_2 . Par opposition, l'absence de ces composés dans certaines conditions d'essai, renseigne sur le fait qu'aucune réaction propice à la formation de ces composés n'est survenue. De ce fait, le régime de décomposition décrit précédemment comme sous-ventilé est associé à l'absence de ces deux espèces gazeuses pour le matériau ABS.

À 50 kW.m^{-2} , les quantités de CO_2 émises sont proches pour toutes les conditions où un processus de combustion associé à une flamme, quel que soit sa nature (à la surface de l'échantillon ou déporté dans la cheminée), soit aux valeurs de concentrations d'oxygène de 21, 18, 15 et 12,5 % [v/v]. Bien que différents régimes de décomposition puissent être rencontrés en diminuant la concentration d'oxygène dans l'enceinte, l'émission de CO_2 n'est pas drastiquement affectée.

Pour les autres éclairages énergétiques, la diminution de la concentration d'oxygène implique une diminution de la quantité émise de CO_2 (Figure 54 a), b) et c)). Cette tendance est particulièrement marquée à la valeur d'éclairage énergétique de 35 kW.m^{-2} et se vérifie également pour celle de 20 kW.m^{-2} , mis à part pour la courbe correspondant à l'essai à 18 % [v/v] de concentration d'oxygène¹. Par opposition, alors que la diminution de la concentration d'oxygène dans l'enceinte inhibe la production de CO_2 , elle favorise la production de CO .

¹ Il pourrait s'agir ici d'un biais expérimental lié au réglage des analyseurs de gaz lors des manipulations, car malgré le fait que les trois essais réalisés consécutivement pour cette condition donnent un résultat très similaire, ce dernier paraît aberrant.

Dans la mesure où le CO_2 est formé par l'oxydation du CO , bien que la concentration d'oxygène dans l'enceinte soit suffisante pour assurer le maintien du phénomène de combustion, sa raréfaction agit comme un frein à l'oxydation du CO en CO_2 . Pour étayer ce dernier point, sont présentés en Figure 55 les rapports CO/CO_2 pour chacune des conditions étudiées.

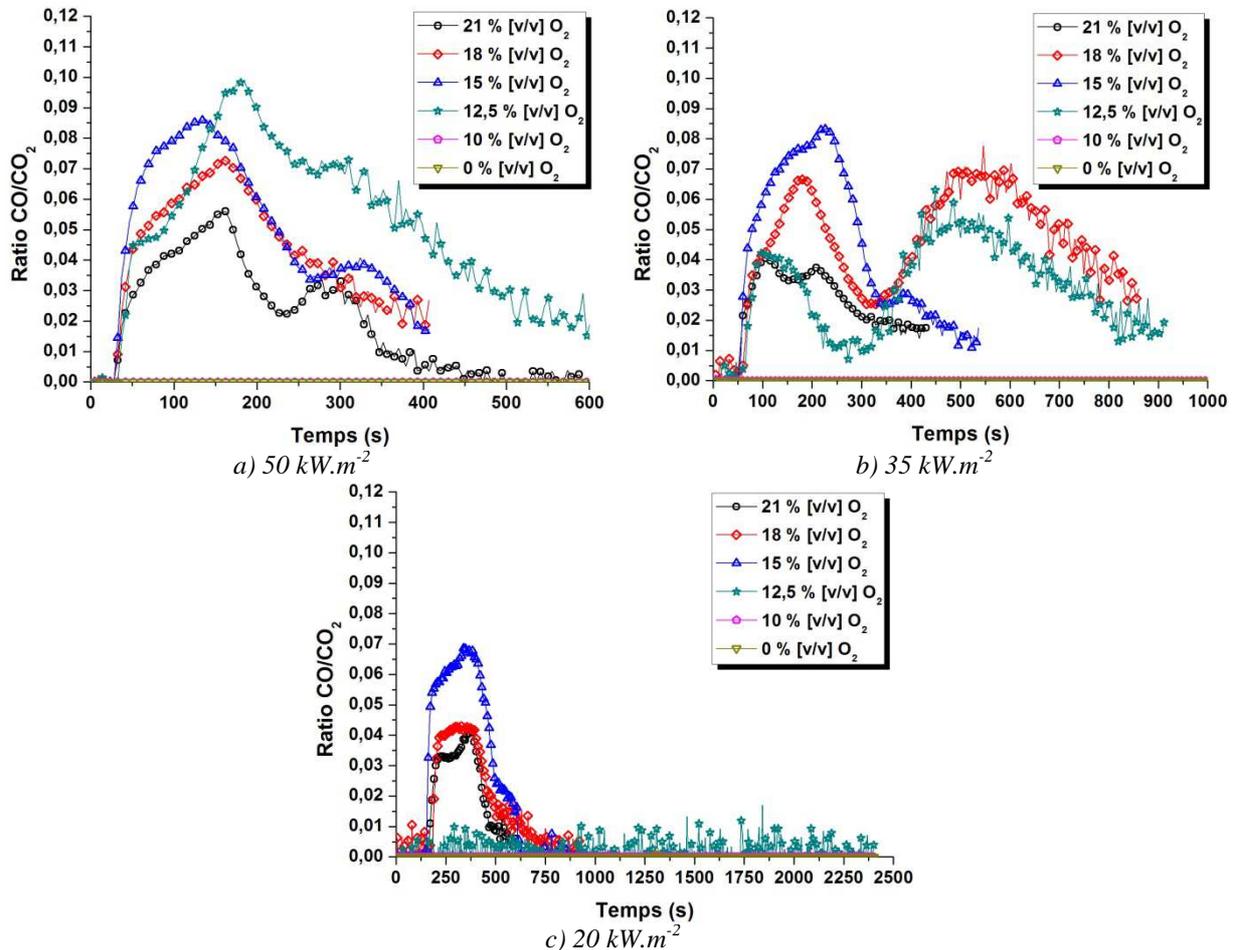


Figure 55 : Rapport CO/CO_2 pour les différentes conditions d'essais pour le matériau ABS

Les résultats observés sur la Figure 55 confirment les affirmations précédentes. En effet, quelle que soit la condition étudiée plus la concentration d'oxygène diminue dans l'enceinte plus les valeurs du rapport CO/CO_2 augmente. Ce rapport constitue donc un excellent indicateur de l'efficacité de la combustion. Plus il est élevée et plus l'oxydation des espèces gazeuses dans la flamme et parallèlement du CO en CO_2 est compromise. Ainsi, plus le rapport CO/CO_2 est élevé moins l'énergie issue de la flamme est importante.

3.4 Décomposition thermique de l'EPDM : résultats

Le second matériau étudié est un EPDM commercial ne comportant aucuns adjuvants modifiant ses propriétés physico-chimiques. Il n'a pas non plus fait l'objet d'une analyse élémentaire et les seuls renseignements disponibles sont les suivants.

- Producteur : Planet Caoutchouc
- Désignation commerciale : EPDM feuilles - 10 mm - 1,4 x 1 m - Réf : 5010000140
- Couleur : Noire
- Epaisseur nominale : $(10 \pm 0,03)$ mm
- Masse : $(137,34 \pm 3,86)$ g

3.4.1 Observations préliminaires

Le matériau EPDM a montré lors des essais en cône calorimètre un comportement fondamentalement différent de celui de l'ABS. En ce sens, il est difficile d'établir des parallèles entre ces deux matériaux sur de nombreux points.

Lorsque le matériau EPDM est soumis à une sollicitation thermique, la température à sa surface et en profondeur augmente. L'augmentation de température permet des réactions de décomposition, impliquant un dégagement de gaz volatils. Après un temps plus ou moins important selon la valeur de l'éclairement énergétique imposé, l'ignition se produit lorsque la concentration d'oxygène l'autorise. Les changements structurels et les différentes réactions de réarrangement des chaînes polymères induits par le phénomène de craquage thermique, impliquent une modification notable de la structure macroscopique du matériau. Suite à l'initiation de la décomposition thermique, le matériau subit un gonflement important et se forme en surface du matériau un résidu charbonneux. Ce phénomène d'intumescence a pour effet une augmentation de l'épaisseur du matériau jusqu'à une valeur maximale d'environ cinq fois la valeur initiale au centre de l'échantillon. Sous l'effet de la chaleur, le matériau charbonneux se fissure et crée des chemins préférentiels pour l'émergence des gaz issus de la décomposition, dès lors très localisée en son centre. De ce fait, la surface de flamme qui occupe, avant le gonflement la totalité de la surface du matériau, est très largement réduite et s'établit au-dessus des chemins préférentiels imposés par la structure macroscopique du matériau.

La structure du matériau évolue donc notablement, au fur et à mesure de l'avancement des essais et des effondrements locaux de la matrice charbonneuse peuvent être constatés. Le comportement du matériau est donc partiellement dicté par la structure du charbon et par sa tenue mécanique. Il faut noter que le comportement structurel macroscopique du matériau a une influence sur la cinétique de décomposition thermique. Le charbon formé en surface du matériau a un effet d'absorption de l'énergie imposée à la surface du matériau et modifie notablement la cinétique de décomposition.

L'intumescence a été, lors des essais, une source de problème, obligeant à retirer l'allumeur piézoélectrique pour éviter d'impliquer un biais sur la mesure de perte de masse. Heureusement, le gonflement du matériau étant progressif et s'effectuant sur plusieurs minutes, il n'a jamais impliqué de biais sur l'ignition qui intervenait toujours avant que le retrait de l'allumeur ne soit nécessaire.

Dans l'étude de la réaction au feu des matériaux en cône calorimètre, lorsque le matériau présente un comportement intumescent sous l'effet de la température, la norme ISO 5660-1 (ISO 5660, 2015) prévoit deux alternatives :

- L'éloignement de l'échantillon à (50 ± 1) mm,
- La mise en place d'une grille métallique à la surface de matériau permettant d'empêcher le gonflement.

Cependant, aucune de ces corrections proposée par la norme n'a été retenue au cours de cette étude. Une étude de sensibilité montre des différences sur le temps d'ignition lorsque l'éloignement entre le corps chauffant du CC et la surface de l'échantillon augmente. L'application de la seconde correction n'est pas souhaitable car elle implique une modification du comportement réel attendu du matériau. La mise en place de la grille empêche d'une part le gonflement et d'autre part sa présence induit des échauffements locaux en surface du solide. De ce fait, cette méthode s'oppose aux objectifs de l'étude de caractérisation du comportement du matériau.

Une autre différence notable comparativement au matériau ABS est l'extinction de la flamme. En effet, alors que dans le cas de l'ABS la flamme, une fois établie perdure jusqu'à la consommation complète du matériau, dans le cas de l'EPDM, l'extinction est toujours constatée au cours de l'essai, avant consommation complète du matériau. La décomposition se poursuit donc, sans flamme, et la diffusion de l'oxygène à la surface du matériau implique des réactions thermo-oxydatives.

Enfin, lors des essais la totalité, (ou quasi-totalité comme c'était le cas pour le matériau ABS) de la masse n'a jamais été dégradée. Ainsi, en fin d'essais et même après un temps d'exposition de 45 minutes, il subsiste systématiquement, dans le porte-échantillon, en plus d'un résidu (charbon oxydé) et du charbon, une partie du matériau dont la décomposition n'est pas complète voire du matériau vierge pour l'éclairage énergétique le plus faible (cf. photographie en Figure 57).

L'analyse des cinétiques de décomposition ainsi que des émissions gazeuses associées doivent permettre de mieux appréhender le comportement thermique de l'EPDM.



Figure 56 : Photographie du comportement du matériau EPDM lors d'un essai

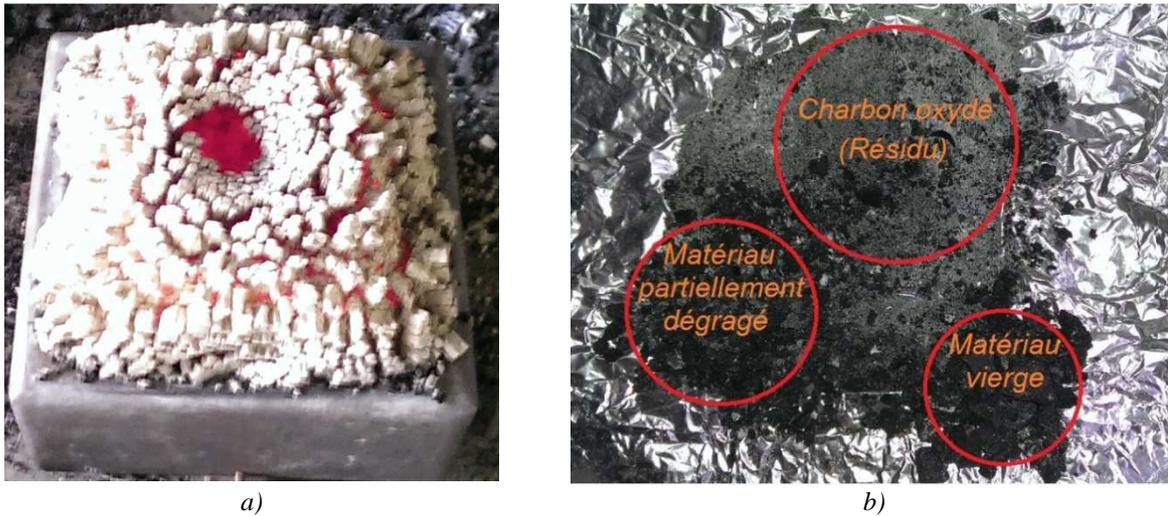


Figure 57 : Photographie du matériau EPDM a) directement après essai b) éclaté à la suite de l'essai

3.4.2 Temps d'ignition

Le Tableau 15 présente l'évolution des délais d'ignition selon les conditions d'essais.

Concentration d'oxygène	Eclairage énergétique		
	50 kW.m ⁻²	35 kW.m ⁻²	20 kW.m ⁻²
21 % [v/v]	(22,3 ± 1,15) s	(48,7 ± 2,1) s	(205,7 ± 2,08) s
18 % [v/v]	(22,3 ± 2,08) s	(49,67 ± 1,15) s	(223,0 ± 11,6) s
15 % [v/v]	(22,0 ± 3,46) s	(60,75 ± 4,99) s	(223,33 ± 11,2) s
12,5 % [v/v]	*	*	*
10 % [v/v]	N/O**	N/O**	N/O**
0 % [v/v]	N/O**	N/O**	N/O**

*Seuls des flashes sont observés mais sans inflammation durable ou auto-entretenue
 **NO : Non Observé - pas d'inflammation

Tableau 15: Présentation des temps d'ignition du matériau EPDM en fonction des conditions d'essais

Tout comme pour l'ABS et d'une manière générale pour tous les matériaux combustibles, l'augmentation de l'éclairage énergétique imposé à la surface du matériau a pour effet de réduire le temps d'ignition. La Figure 58 présente les temps d'ignition discrétisé pour chacune des conditions pour lesquelles une inflammation est constatée.

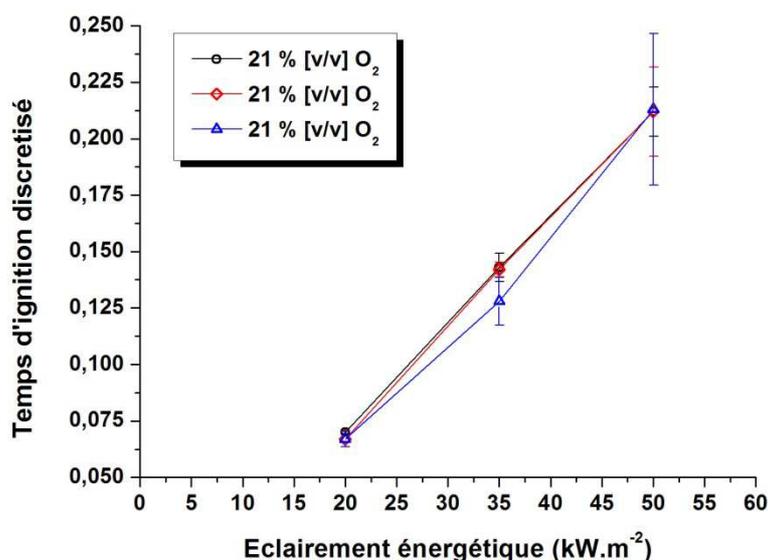


Figure 58 : Temps d'ignition discrétisé en fonction de l'éclairement énergétique pour le matériau EPDM.

La concentration d'oxygène n'a pas d'effet sur les temps d'ignition, lorsque l'inflammation est autorisée. Par ailleurs, le paramètre de réponse thermique calculé renvoie une valeur de 205 à 211 kW.s^{-1/2}.m⁻². Les faibles écarts constatés pour ces valeurs indiquent que la température d'ignition et l'effusivité thermique du matériau ne sont pas affectés par la diminution de la concentration d'oxygène. Ce résultat vient confirmer la tendance déjà observée pour le matériau ABS. La température d'ignition peut dès lors être considérée comme un paramètre intrinsèque d'un matériau, qui ne dépend que du bilan énergétique du matériau.

Dans cette série d'essais, le flux critique d'inflammation n'a jamais été atteint (défini à 12,9 kW.m⁻² selon (Babrauskas, 2003)), la disponibilité des gaz combustibles n'a donc jamais été un paramètre limitant du processus d'inflammation. Cependant, elle a été un paramètre limitant dans la perdurance du phénomène de combustion avec flamme. En effet, comme énoncé dans la section précédente, lorsque l'ignition s'est produite, l'extinction est constatée au cours de l'essai, laissant place à une décomposition pour laquelle la thermolyse est associée à une oxydation des produits résiduels dans le porte-échantillon. Les durées de combustion avec flamme sont présentées dans le Tableau 16 pour étayer les analyses des sections suivantes.

Concentration d'oxygène	Eclairement énergétique		
	50 kW.m ⁻²	35 kW.m ⁻²	20 kW.m ⁻²
21 % [v/v]	1451 s	1951 s	1048 s
18 % [v/v]	1379 s	585 s	346 s
15 % [v/v]	370 s	225 s	68 s

Tableau 16 : Durée de combustion des échantillons d'EPDM pour les différentes conditions

Plus la concentration d'oxygène dans l'enceinte diminue plus l'extinction survient rapidement. Ce résultat est particulièrement marqué à partir d'une valeur de concentration d'oxygène inférieure ou égale à 15 % [v/v]. En complément, plus l'éclairement énergétique est faible plus la diminution de la concentration d'oxygène dans l'enceinte a un effet marqué sur les temps d'extinction.

La structure du matériau étant profondément modifiée dès lors que le matériau se met à gonfler, il est délicat d'émettre des hypothèses concernant un débit de gaz de pyrolyse critique impliquant l'extinction. En effet, l'alimentation en gaz combustibles du phénomène de combustion est très perturbée par la structure macroscopique du matériau. Celle-ci dicte l'écoulement des gaz issus de la décomposition jusqu'à la surface du matériau, la thermolyse intervenant sous cette couche. Ainsi, alors que la flamme est très localisée, une modification de la structure de la matrice carbonneuse (qui évolue au cours du temps) peut avoir pour effet l'extinction de la flamme et une redirection des gaz émergents à un autre point de la surface où les conditions ne sont pas réunies pour permettre une ignition locale. Dans ce cas, l'élément limitant à l'apparition de la flamme peut alors devenir l'énergie d'activation puisque la réinflammation locale n'est pas autorisée à cause de l'absence de l'allumeur piézoélectrique.

En outre, ce dernier point pose également la question des conditions locales de mélange qui sont fortement perturbées par le gonflement du matériau. Il est donc difficile de déterminer si le paramètre inhibant la combustion est l'inhomogénéité du mélange gazeux ou l'insuffisance d'énergie pour activer les réactions de combustion.

Les éléments présentés dans le Tableau 15 indiquent toutefois que, comme dans le cas de l'ABS il existe une zone de transition entre un régime de décomposition bien-ventilé et sous-ventilé au sein de laquelle se produisent des phénomènes transitoires. Ceux-ci sont décrits dans la section suivante. Comme pour l'ABS la transition entre les deux régimes s'effectue aux alentours de 12,5 % [v/v] O₂ et en deçà de cette valeur, plus aucun phénomène d'inflammation n'est observé.

3.4.3 Régimes de décomposition thermique

Les régimes de décomposition thermique et de combustion observés lors des essais en CCAC pour le matériau EPDM sont très similaires à ceux déjà déterminés pour le matériau ABS. Bien que des différences notables soient observées sur le comportement macroscopique en phase solide, les phénomènes en phase gazeuse semblent ne pas être fondamentalement différents. Trois groupes de conditions d'essai pour lesquelles le comportement est similaire et dont la dissociation provient comme auparavant d'une combinaison éclairément énergétique, concentration d'oxygène sont ainsi distingués.

Le premier régime (Figure 59 *a*)) correspond à une décomposition dans un milieu bien-ventilé et concerne les concentrations d'oxygène de 21, 18 et 15 % [v/v]. Après l'échauffement du matériau, l'inflammation s'établit rapidement et la flamme vient couvrir la totalité de la surface de l'échantillon. Survient ensuite le gonflement du matériau qui a pour effet de rediriger le flux de gaz combustibles vers la partie centrale du matériau réduisant la surface de flamme au centre de celui-ci. Il est par ailleurs fort probable que ce comportement soit lié aux effets de bords (interactions entre les limites du solide et le porte échantillon).

La décomposition thermique perdure au sein du matériau, sous la couche carbonneuse, et alimente la flamme à la surface de l'échantillon. Celle-ci perdure tant que le taux de pyrolyse de la matrice solide et donc la création de gaz combustibles est suffisante. En outre, une modification structurelle de la couche carbonneuse peut également mener à l'extinction de la flamme. En réduisant la concentration d'oxygène dans le milieu jusqu'à 15 % [v/v], la flamme se décroche de plus en plus de la surface du solide. Dans ce cas, la concentration d'oxygène n'est pas encore un facteur limitant mais ce sont les conditions de mélange local qui jouent un rôle majeur pour le maintien de la combustion. Bien que le régime soit dit bien-ventilé, plus la concentration d'oxygène diminue et plus la combustion devient sensible à la notion de mélange autour de la surface de l'échantillon. C'est la raison

pour laquelle l'extinction survient généralement plus rapidement à une concentration d'oxygène de 15 % [v/v] qu'à 18 ou 21 % [v/v].

Le deuxième régime, illustré par la Figure 59 *b*) et *c*), correspond comme dans le cas de l'ABS à la transition entre le régime de décomposition bien-ventilé et sous-ventilé. Il ne regroupe que les conditions d'essais pour lesquelles la concentration d'oxygène est fixée à 12,5 % [v/v]. Deux cas distincts sont alors rencontrés.

Dans le premier cas (Figure 59 *b*)), une partie des gaz de pyrolyse émis par le processus de décomposition vont réagir à proximité de l'allumeur piézoélectrique pour former une succession de flashes. Cependant, la majorité des gaz émis vont transiter jusqu'à la cheminée et subir une inflammation à l'intérieur de celle-ci. Le maintien de l'inflammation est alors conditionné par la disponibilité des gaz émis lors de la décomposition. En effet, le mélange gazeux atteint une richesse propice à une inflammation à l'intérieur de la cheminée grâce à l'homogénéisation gazeuse induite par les mouvements aérauliques. Dès lors que le gonflement s'opère à la surface du matériau et que la couche carbonneuse se crée, la cinétique de décomposition chute. La quantité de gaz de pyrolyse commence à faire défaut et l'extinction est constatée à l'intérieur de la cheminée. Il faut noter que, comme dans le cas de l'ABS, l'inflammation est alors dictée par l'énergie d'activation apportée au mélange gazeux et est donc dépendante de la température du milieu. Là encore il s'agit donc d'un biais lié à la conception même du cône calorimètre à atmosphère contrôlée.

Dans le second cas (Figure 59 *c*)), l'inflammation n'est pas constatée de manière franche et durable mais une succession de flashes est observée aux alentours de l'allumeur piézoélectrique. La zone de forte énergie au niveau de l'allumeur permet le forçage des réactions d'oxydation mais pas le maintien d'une flamme.

Enfin, le troisième régime de décomposition (Figure 59 *d*)) correspond, comme dans le cas de l'ABS, à l'atteinte de la limite de concentration d'oxygène en deçà de laquelle l'ignition des gaz combustibles ne peut plus être observée, à la surface de l'échantillon, ni dans la cheminée.

Une synthèse des régimes de décomposition observés est illustrée par la Figure 59 ci-après. Comme pour l'ABS, sont présentés conjointement les évolutions attendues de l'éclairement énergétique pour les différents régimes de décomposition, de même que l'impact de ce paramètre sur la vitesse de perte de masse. La validité des émissions gazeuses collectées en fonction des régimes est aussi analysée.

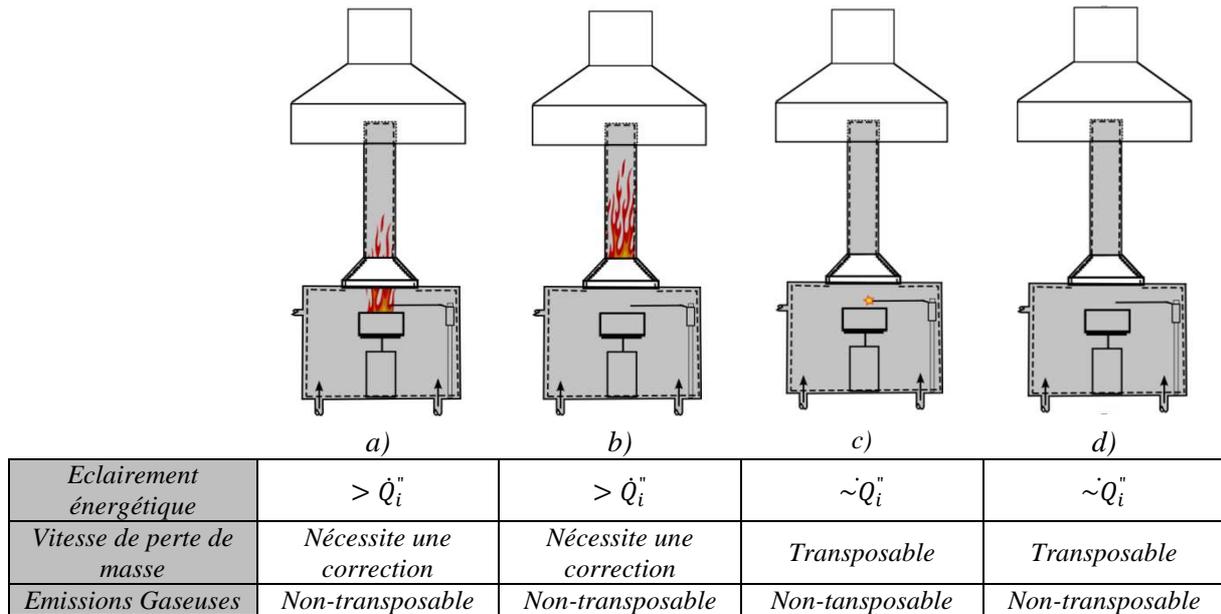
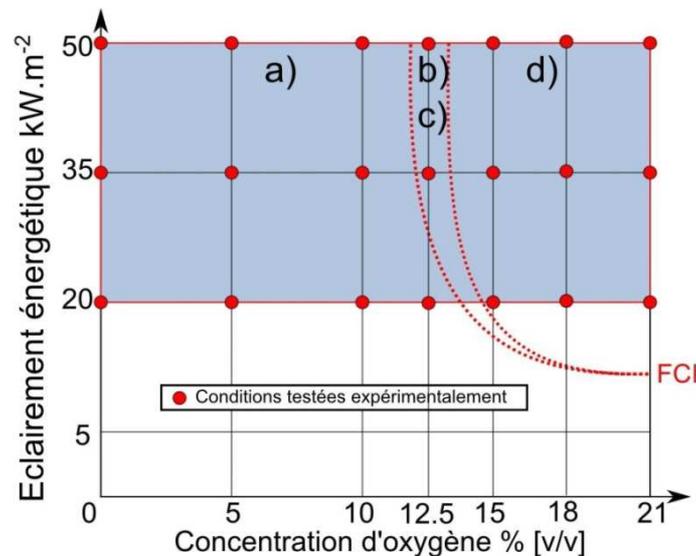


Figure 59: Régimes de décomposition observés lors des essais en CCAC pour le matériau EPDM

L'étude du comportement de l'EPDM en CCAC confirme l'importance de la détermination des régimes de décomposition thermique et de combustion et le besoin de réaliser une analyse quantitative de l'énergie reçue à la surface du polymère lorsque celui-ci est soumis à l'action directe d'une flamme ou de tout autre mode de transfert de chaleur. De la même manière que pour l'ABS, une représentation des limites des régimes de décomposition est présentée en Figure 60. D'un matériau à l'autre, les mêmes phénomènes peuvent être observés expérimentalement en utilisant le CCAC, même si les limites des régimes sont modifiées et qu'une combustion peut être observée dans une limite différente d'éclairement énergétique ou de concentration d'oxygène. Il est alors raisonnable de se poser la question de l'évolution de ces limites en fonction d'autres paramètres, dont l'influence se manifeste à échelle réelle, mais ce questionnement dépasse le cadre de cette étude.



*FCI : Flux Critique d'Inflammation, valeur de référence dans (Babrauskas, 2003) : $12,9 \text{ kW.m}^{-2}$

Figure 60: Schéma de principe illustrant pour le matériau EPDM les régimes de décomposition observés

3.4.4 Vitesses de perte de masse

Les vitesses de perte de masse, représentatives de la cinétique de décomposition thermique, sont présentées pour chacune des conditions étudiées. Leur analyse montre l'influence de l'éclairement énergétique, de la concentration d'oxygène dans l'enceinte et de l'existence d'une combustion associée sur la décomposition thermique de l'EPDM. La Figure 62 présente par ailleurs l'incertitude associée à chaque mesure.

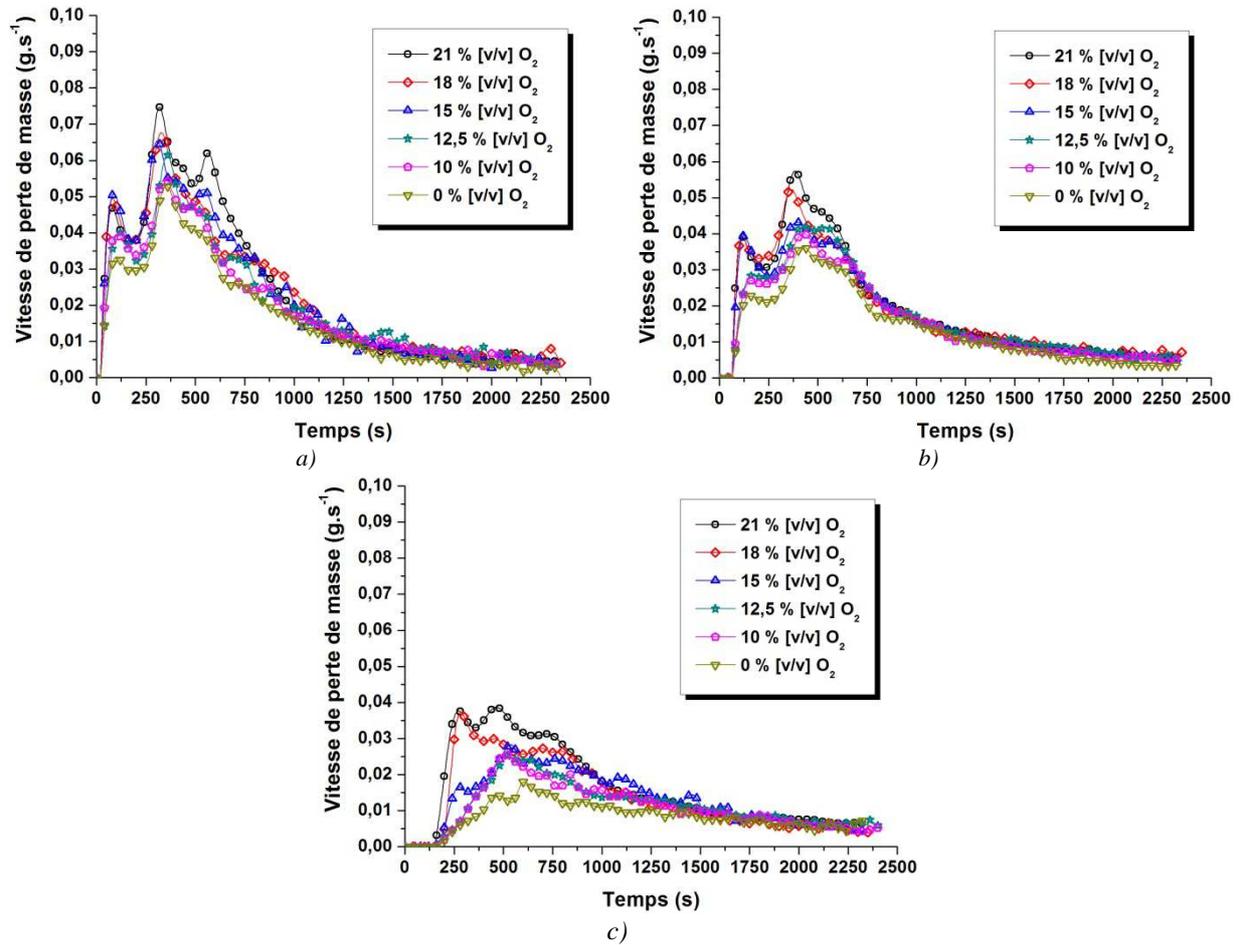


Figure 61 : Vitesses de perte de masse du matériau EPDM pour différentes concentrations d'oxygène aux éclaircements énergétiques de a) 50 kW.m^{-2} , b) 35 kW.m^{-2} et c) 20 kW.m^{-2}

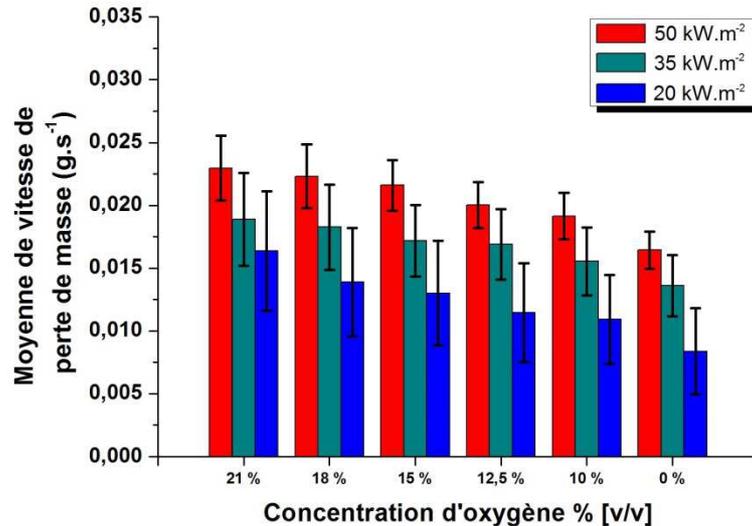


Figure 62 : Présentation des valeurs moyennes des vitesses de perte de masse associées à chaque condition d'essai pour le matériau EPDM

Comme attendu et comme dans le cas de l'ABS, l'éclairement énergétique imposé à la surface de l'échantillon joue un rôle majeur sur la cinétique de décomposition thermique de l'EPDM. Lorsque la concentration d'oxygène autorise l'apparition d'une flamme, l'élévation du niveau d'éclairement énergétique favorise une diminution du délai d'ignition du matériau. Elle a également pour effet d'augmenter de manière notable la cinétique de décomposition du matériau.

La décomposition thermique du matériau s'effectue en deux phases distinctes. En effet, quelle que soit la condition d'essai considérée, la vitesse de perte de masse augmente rapidement jusqu'à atteindre un premier pic de décomposition. La valeur de vitesse de perte de masse diminue ensuite (ou se stabilise pour la valeur d'éclairement énergétique la plus faible) avant d'augmenter à nouveau pour atteindre un maximum. Ce comportement est directement lié aux modifications structurales macroscopiques du matériau. Ainsi, alors que la cinétique de décomposition augmente, des changements structuraux s'opèrent en surface du matériau et apparaît la couche carbonneuse en même temps que le matériau gagne en volume. Alors qu'elle croît de manière importante, la couche de charbon absorbe une grande partie de l'éclairement énergétique imposé à la surface avant d'atteindre d'une part un maximum d'épaisseur et d'autre part un équilibre thermique. Lors de cette phase, la cinétique de décomposition du matériau diminue nettement. Une fois l'équilibre thermique atteint, la cinétique de décomposition augmente à nouveau jusqu'à atteindre un maximum correspondant à l'intervalle de temps où la quantité de réactions de craquage thermique en profondeur du solide est maximale. Dès lors, la décomposition thermique va perdurer en impliquant au fur et à mesure du temps de moins en moins de réactions, ce qui explique la diminution de la vitesse de perte de masse constatée jusqu'à la fin de l'essai.

La concentration d'oxygène joue un rôle majeur dans le processus de décomposition thermique, puisque la couche carbonneuse qui se forme en surface du matériau s'oxyde au contact de l'oxygène de l'air. En pratique, l'oxydation du char ne peut apparaître que si l'oxygène diffuse à la surface du char.

Le rôle de l'oxygène dans la cinétique de décomposition est facilement observable en considérant, pour un éclairement énergétique donné, l'influence des différentes concentrations d'oxygène. Plus la concentration d'oxygène est élevée, plus la cinétique de décomposition est accélérée et donc la perte de masse importante. Cette constatation est vraie pour les conditions où une combustion avec flamme est associée à la décomposition thermique de l'échantillon,

mais également lorsque la décomposition thermique s'effectue seule. Ce point est particulièrement important car il implique que l'oxygène contenu dans l'enceinte a un effet sur le régime de décomposition en autorisant ou non la combustion, mais surtout qu'il intervient dans la décomposition en phase solide du matériau. Il est cependant difficile de statuer sur son rôle exact, car il n'est pas possible, *a priori*, d'évaluer l'impact quantitatif des réactions thermo-oxydatives de décomposition thermique comparativement à celles de thermolyse.

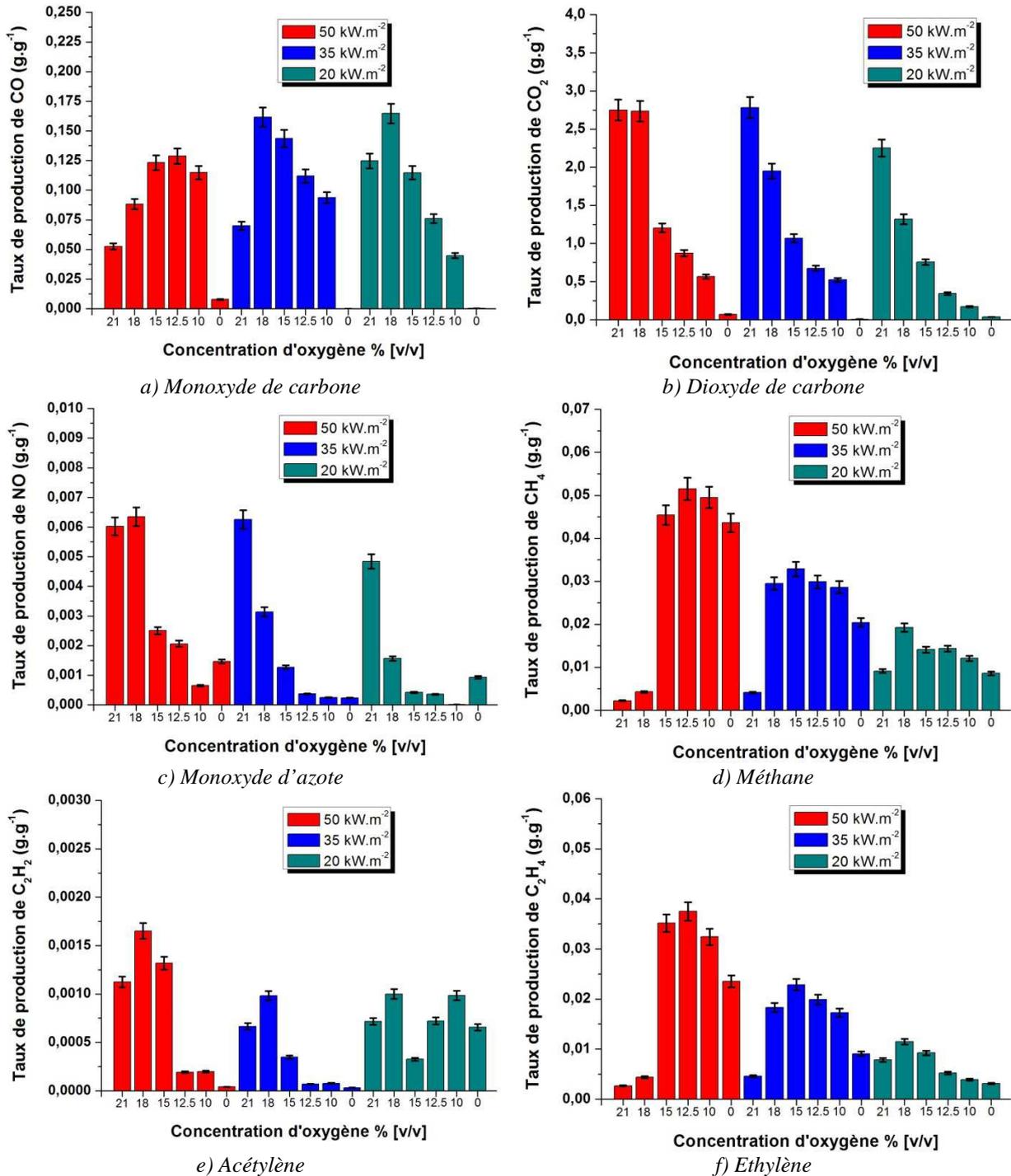
Quel que soit l'éclairement énergétique incident, les vitesses de perte de masse pour les concentrations d'oxygène de 21 et 18 % [v/v] sont presque similaires (Figure 61). Une faible diminution de la concentration d'oxygène n'implique donc pas de changements majeurs des conditions de décomposition thermique de l'EPDM. En diminuant la concentration jusqu'à une valeur de 15 % [v/v], l'efficacité de la combustion diminue. Les cinétiques de décomposition pour cette concentration d'oxygène, et ce quel que soit l'éclairement énergétique, sont différentes de celles observées pour les concentrations d'oxygène plus élevées. Par ailleurs, plus l'éclairement énergétique diminue plus les écarts constatés sont importants. La diminution de la concentration d'oxygène implique donc une perturbation substantielle de la phase gazeuse avant même de modifier le régime de décomposition thermique de l'EPDM, comme cela avait été constaté pour l'ABS.

Lorsque la concentration d'oxygène diminue d'avantage, la cinétique de décomposition du matériau diminue également. Cette dernière est ainsi très dépendante de la concentration d'oxygène dans l'enceinte du CCAC. Cependant, les différences de cinétiques de décomposition thermique selon les différentes concentrations d'oxygène n'indiquent pas de manière franche les transitions d'un régime de décomposition à un autre. Ce point, primordial, implique que l'existence d'une combustion en phase gazeuse associée à la décomposition thermique en phase solide, n'a qu'un impact modeste sur la cinétique de décomposition en phase solide, certainement de par la présence de la couche carbonneuse en surface du matériau. En effet, dès son apparition, celle-ci impose une barrière naturelle au transfert thermique. Bien que la flamme ait un impact énergétique notable, une importante partie de l'énergie qu'elle transmet n'atteint pas la matrice vierge du matériau à cause de la présence de la couche carbonneuse en surface. Bien que cet effet soit particulièrement marqué pour des valeurs fortes d'éclairement énergétique (35 et 50 kW.m⁻²), il existe des écarts importants entre les conditions avec et sans flamme pour l'éclairement énergétique de 20 kW.m⁻². Il est possible qu'il s'agisse ici d'une tendance liée à la proportion d'énergie apportée par la flamme par rapport à celle imposée par le cône calorimètre. En effet, plus l'éclairement énergétique imposé par le cône est intense et moins la proportion d'énergie issue de la flamme est importante dans le bilan total d'énergie. Ainsi, il est naturel que l'effet de la flamme soit plus notable lorsque l'éclairement énergétique est faible.

Dans le cas précis de l'EPDM, l'analyse montre que l'étude des seules cinétiques de décomposition du matériau ne permet pas d'étayer les hypothèses émises concernant les régimes de décomposition. Une analyse des cinétiques de décomposition est insuffisante et doit nécessairement être couplée à l'étude des émissions gazeuses (notamment celles du monoxyde et dioxyde de carbone qui sont particulièrement représentatives des régimes de décomposition).

3.4.5 Emissions gazeuses

Les émissions gazeuses issues de la décomposition thermique des échantillons d'EPDM ont été qualifiées et quantifiées. Dans cette section sont présentés les taux de production des espèces pour lesquelles la limite de quantification a été atteinte (Figure 63). Pour cette raison, sont donc exclues de l'analyse les espèces suivantes : Formaldéhyde (H_2CO), Chlorure d'hydrogène (HCl), Cyanure d'hydrogène (HCN), Dioxyde d'azote (NO_2) et Protoxyde d'azote (N_2O), détectées en très faibles quantités.



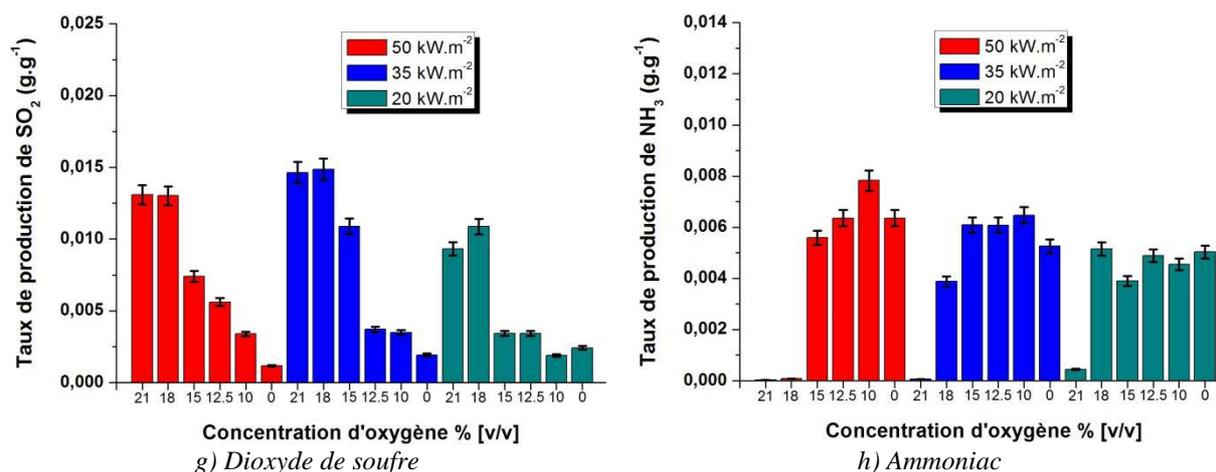


Figure 63 : Taux de production des différents gaz quantifiés en IRTF en fonction des différentes conditions d'essai pour le matériau EPDM.

Comme dans le cas de l'ABS, les émissions de CO et le CO₂ doivent être étudiées en priorité pour répondre aux hypothèses concernant les régimes de décomposition. Une analyse de toutes les espèces émises lors de la décomposition et de la combustion de l'EPDM n'apparaît pas opportune et alourdirait le propos. Il est tout de même intéressant de noter que les émissions de méthane et d'éthylène sont importantes. Ces espèces sont probablement en partie responsables de la présence et du maintien de la flamme. En effet, les conditions pour lesquelles l'inflammation est maintenue à la surface des échantillons le plus longtemps (cf. Tableau 16) renvoient les valeurs les plus faibles de ces deux composés (voir Figure 63 d) et f)).

La Figure 63 b) montre que les émissions de CO₂ sont étroitement liées à la concentration d'oxygène dans l'enceinte. Plus celle-ci diminue et plus les émissions de CO₂ sont réduites jusqu'à atteindre une valeur nulle lorsqu'elle est fixée à 0 % [v/v] O₂. En outre, la présence de CO₂ doit être mise en lien avec les émissions de CO dont les évolutions sont bien plus délicates à expliquer. En effet, la présence de CO est liée d'une part aux interactions des espèces dégagées lors de la décomposition thermique en phase gazeuse mais également au comportement de la phase solide puisque l'oxydation du char formé en surface du matériau dégageant une importante quantité de CO.

Au regard de la Figure 63 a), il faut noter que pour chaque condition d'éclairage énergétique les émissions de CO sont les moins importantes (outre la condition où la concentration d'oxygène est nulle), pour les conditions dans lesquelles la flamme à la surface de l'échantillon est maintenue le plus longtemps (50 kW.m⁻² - 21 % [v/v] O₂ ; 50 kW.m⁻² - 18 % [v/v] O₂ ; 35 kW.m⁻² - 21 % [v/v] O₂ ; 20 kW.m⁻² - 21 % [v/v] O₂). Pour ces mêmes conditions, les quantités de CO₂ dégagées sont les plus importantes. Ainsi, le CO formé par l'oxydation des espèces dans la zone de combustion est à son tour oxydé pour former du CO₂.

En second lieu, pour les conditions dans lesquelles la flamme n'est présente que peu de temps à la surface du matériau (cf. Tableau 16), la quantité de CO formée par oxydation d'espèces gazeuses dans la zone de flamme est très minoritaire devant la quantité émise par oxydation du charbon. En effet, dès lors que l'oxygène est capable de diffuser en surface du matériau, se créent des réactions d'oxydation qui produisent une importante quantité de CO. L'oxydation du char est d'autant plus importante que la quantité d'oxygène dans le milieu est importante. Le CO formé lors de la phase d'oxydation est ensuite partiellement oxydé pour former du CO₂.

La Figure 64 ci-dessous illustre les évolutions des émissions de CO et de CO₂ pour chacune des conditions d'essais. Comme pour le matériau ABS, ces courbes sont présentées

brutes (ligne de base comprise). Les valeurs permettant le calcul des taux de production et des ratios CO/CO_2 présentés plus loin dans le document ont fait l'objet d'une correction sur ce point.

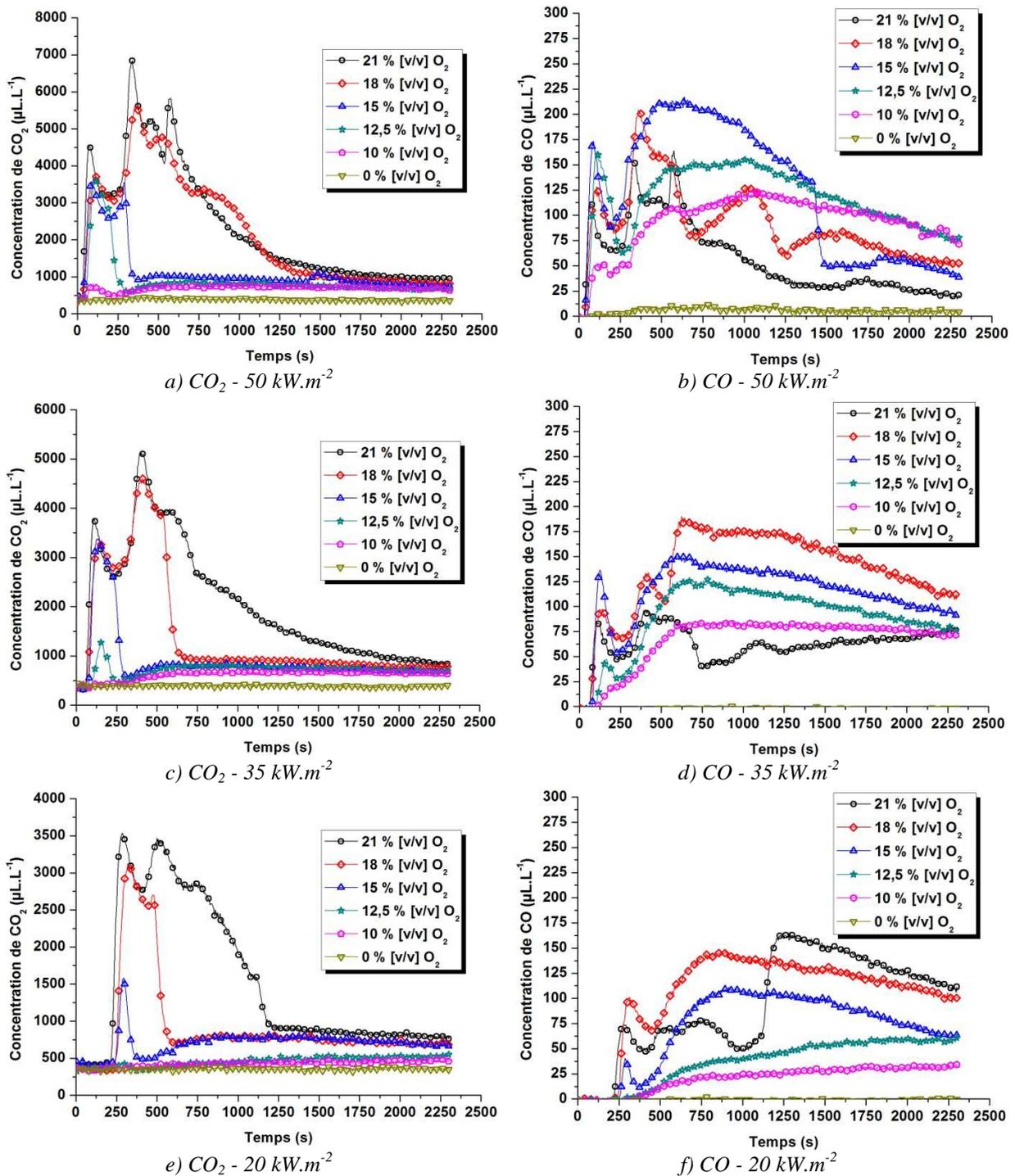


Figure 64: Evolution de la concentration de CO_2 et de CO en fonction de la concentration d'oxygène dans l'enceinte et de l'éclaircissement énergétique

Quels que soient l'éclaircissement énergétique et la concentration d'oxygène, les émissions des gaz CO et CO_2 ont une évolution corrélée à la vitesse de perte de masse.

Dans la mesure où le CO_2 est formé par l'oxydation du CO , les cinétiques de ces deux gaz sont associées. Ce point est important, car chaque modification brutale de la cinétique

d'émission de ces deux gaz est la retranscription d'un phénomène physique observable intervenant en phase gazeuse, tel que l'apparition de la combustion ou l'extinction des flammes.

Lorsque la concentration d'oxygène est fixée à une valeur nulle dans l'enceinte du CCAC, aucun dégagement de CO ni de CO₂ n'est observé. Aucun de ces deux gaz n'est ainsi formé pendant la pyrolyse de l'EPDM. Leur présence n'est liée qu'aux réactions d'oxydation en phase gazeuse et est ainsi dépendante de la quantité d'oxygène dans l'enceinte de décomposition. En effet, l'oxygène permet l'oxydation d'une part des produits de décomposition thermique dans la flamme (si elle est présente) et du char d'autre part. Même si des espèces gazeuses de type hydrocarbures sont observées pour ces conditions (cf. Figure 63 *d*) et *f*)), celles-ci ne sont pas oxydées dans l'environnement de décomposition.

En augmentant la concentration d'oxygène jusqu'à une valeur de 10 % [v/v], un dégagement de CO dont la valeur augmente progressivement est observé. Il débute peu après l'initiation de la décomposition thermique du matériau et correspond à l'oxydation du char formé rapidement en surface du matériau. La quantité de CO émise est directement liée à l'éclairement énergétique imposé. De ce fait, plus l'éclairement énergétique est important à la surface du matériau plus la formation du char et donc son oxydation intervient rapidement. Pour un éclairement énergétique de 50 kW.m⁻², le comportement diffère légèrement. Pour cette condition, une augmentation brutale de CO est constatée en début d'essai (cf. Figure 64 *a*)), certainement liée à un phénomène de postcombustion (*i.e.* inflammation en sortie de cheminée) mais ne constitue pas une tendance générale observée pour les essais à cette condition. Pour chacune des conditions, la concentration de ce gaz augmente jusqu'à atteindre une valeur limite et tend à se stabiliser autour de celle-ci sur la durée restante de l'essai. En parallèle, le CO étant oxydé en CO₂ en phase gazeuse, l'évolution de ce dernier suit exactement la même tendance.

Lorsque la concentration d'oxygène dans l'enceinte est portée à une valeur de 12,5 % [v/v], des perturbations liées à la modification du régime de décomposition thermique et de combustion sont observées, sauf pour la plus faible valeur d'éclairement énergétique incident. Dans ce cas et comme énoncé précédemment, aucune inflammation n'est constatée, ni à la surface de l'échantillon, ni dans la cheminée. Les émissions de CO et de CO₂ suivent alors la même tendance qu'à une concentration d'oxygène inférieure, à ceci près que les quantités dégagées sont plus importantes. Dans les autres cas, lorsque l'éclairement énergétique imposé est plus important (35 et 50 kW.m⁻²), l'inflammation des gaz émis par la décomposition thermique du matériau est observée dans la cheminée. Une augmentation brutale des quantités de CO et de CO₂ émises est alors constatée. La concentration de ces gaz augmente jusqu'à atteindre un pic, puis, elle diminue ensuite assez nettement. Cette diminution est liée à la modification structurelle du matériau (gonflement) et implique l'extinction de la flamme ce qui fait chuter les concentrations de CO et de CO₂. Dès lors que le matériau gonfle, le char se forme en surface et l'oxygène s'y diffuse. L'oxydation du char formé produit du CO qui s'oxyde en CO₂. Les concentrations de ces deux gaz augmentent alors jusqu'à atteindre une valeur limite puis diminuent jusqu'à l'arrêt de l'essai. Les émissions de CO et donc de CO₂ sont liées à ce stade à la quantité de réactions d'oxydation se produisant à la surface du matériau.

En fixant à présent la concentration d'oxygène à une valeur permettant une inflammation durable à la surface du solide (15 % [v/v] O₂ ou plus), les quantités de CO et de CO₂ augmentent rapidement jusqu'à atteindre un pic de concentration. La cinétique d'émission de ces deux gaz est ensuite réduite lorsque le gonflement du matériau intervient. Pour une valeur de concentration d'oxygène de 15 % [v/v], l'extinction de la flamme est

observée à ce stade. Le gonflement du matériau perturbe donc notablement les conditions de mélange à la surface et au-dessus du solide, suffisamment pour impliquer l'extinction lorsque la concentration d'oxygène est faible. Pour les autres concentrations d'oxygène, la combustion se poursuit et les émissions de CO et de CO₂ augmentent à nouveau jusqu'à un second pic, après avoir subi un net ralentissement pendant le temps où s'opère le changement structural du matériau. Pour autant, deux cas distincts sont observés au regard des évolutions des émissions de CO et de CO₂ lorsque la décomposition thermique est associée à une combustion avec flamme :

- Dans le premier cas, l'inflammation est maintenue sur une période longue après l'atteinte du second pic. La concentration de CO et de CO₂ diminue alors lentement jusqu'à l'extinction de la flamme. Une diminution de l'intensité de la combustion entraîne une baisse des émissions de CO₂. Cette tendance est observable pour les concentrations d'oxygène de 21 % [v/v] quel que soit l'éclairement énergétique incident (cf. Figure 64 a), c) et e)) et pour une concentration de 18 % d'oxygène pour la valeur d'éclairement énergétique de 50 kW.m⁻² uniquement (cf. Figure 64 a)).
- Dans le second cas, observable pour les conditions 35 kW.m⁻² - 18% [v/v] O₂ et 20 kW.m⁻² - 18% [v/v] O₂ (Figure 64 c) et e)), l'extinction se produit brutalement au cours de l'essai. Dans ce cas, ce sont soit les conditions de mélange, soit une modification de la structure macroscopique du matériau qui sont responsables de l'extinction, comme énoncé précédemment. Une chute brutale de l'évolution des émissions de CO₂ est alors observée.

Les évolutions des cinétiques gazeuses doivent être mises en lien avec le Tableau 16 afin de s'assurer que le changement brutal de cinétique est lié à l'extinction de la flamme. En effet, quelle que soit la condition considérée, le temps d'extinction constaté visuellement est vérifié par l'inversion de la cinétique d'émission de CO₂.

En outre, les émissions de CO, lorsque l'inflammation perdure après le gonflement du matériau, sont liées en premier lieu à la présence de la flamme, mais également à l'oxydation du char formé en surface du matériau. En effet, au fur et à mesure de l'essai, la flamme qui occupe à l'origine la totalité de la surface du solide, se restreint en son centre. De fait, elle offre la possibilité à l'oxygène ambiant de diffuser à la surface du matériau ce qui implique une oxydation du char et une formation de CO. Ceci explique pourquoi, même après l'extinction de la flamme, d'importantes émissions de cette espèce gazeuse sont observées (Figure 64 b), d) et f))

Comme dans le cas de l'ABS, les quantités de gaz émises doivent être considérées précautionneusement du fait de la pérennité des réactions en phase gazeuse, jusqu'à l'atteinte du point de prélèvement et du phénomène de dilution. Cependant, les données quantitatives fournissent des éléments particulièrement importants pour attester du régime de décomposition observé expérimentalement. Les régimes de même que les évolutions des phénomènes peuvent être appréciés au regard de la Figure 65 qui présente le rapport CO/CO₂.

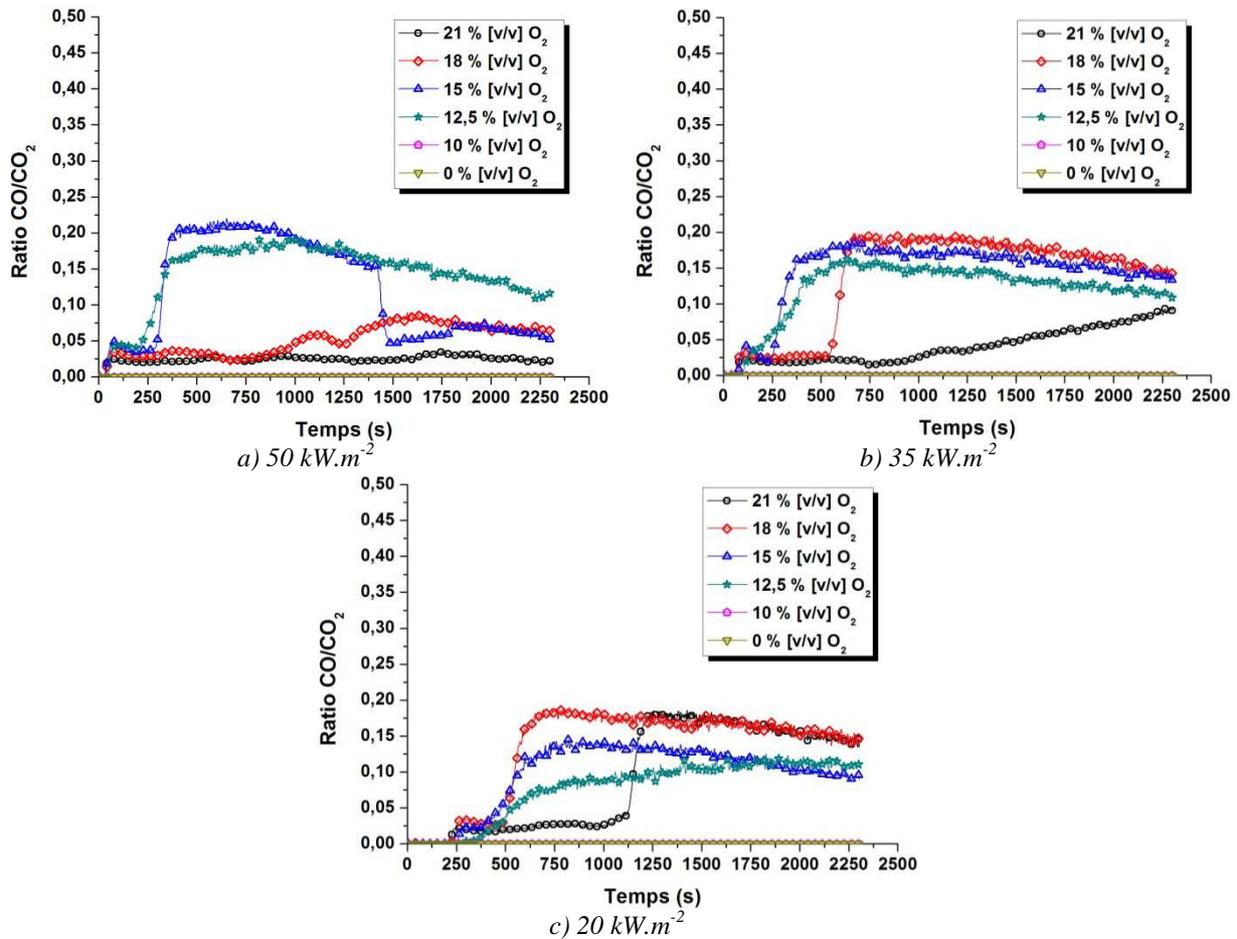


Figure 65 : Rapport CO/CO₂ pour les différentes conditions d'essais pour le matériau EPDM

Il faut noter que les quantités de CO et de CO₂ émises sont toujours plus importantes lorsque la décomposition thermique est associée à une inflammation à la surface de l'échantillon ou dans la cheminée du CCAC. De plus, une émission de ces deux gaz est toujours constatée, sauf sous atmosphère inerte. Ceci constitue une des différences majeures avec les conclusions émises pour le matériau ABS. L'oxygène joue un rôle dans la décomposition thermique de l'EPDM, au moins en surface du matériau, en oxydant la couche carbonneuse créée lors de la décomposition thermique. Ainsi, la valeur de la concentration d'oxygène devient un élément clé du bilan thermique à la surface du matériau et même dans les cas où l'inflammation n'est pas constatée, elle a un effet sur la perte de masse et les émissions gazeuses.

3.5 Bilan des essais en CCAC

Les expériences menées sur les matériaux ABS et EPDM ont permis de mettre en lumière des tendances générales sur la décomposition thermique de ces matériaux mais également des comportements différents liés la réaction au feu respective de chacun. Alors que la décomposition de l'ABS n'affecte pas, à l'échelle du cône calorimètre, la structure du matériau, l'EPDM a un comportement très différent et sa structure est modifiée au fur et à mesure de l'avancement de la décomposition en phase solide. La modification structurelle de l'EPDM provoque des évolutions de la cinétique de décomposition et peut également engendrer des modifications des régimes de décomposition.

La détermination des régimes de décomposition constitue un challenge important. Leurs limites dépendent de trois facteurs que sont la concentration de gaz combustible, la concentration d'oxygène ambiante et l'énergie nécessaire à initier l'apparition d'une flamme. Trois paramètres clés, représentatifs des feux en milieux confinés sous-ventilés tels qu'au sein des tunnels. Toutefois, elles dépendent également de l'échelle d'étude et du type d'appareillage utilisé (en l'occurrence le CCAC). En effet, même si la concentration d'oxygène ambiante peut permettre l'apparition d'une flamme, la quantité de gaz de pyrolyse disponible est également un facteur limitant tout comme les conditions de mélange de ces deux éléments. Ce dernier point explique pourquoi la frontière des zones de décomposition ne peut pas être fixée de manière certaine et extrapolée à plus grande échelle. Les résultats, bien que mettant en lumière des phénomènes susceptibles de se produire à une échelle réelle doivent donc être analysés en détail avant d'être transposés à une échelle supérieure.

Les expériences indiquent que l'éclairement énergétique appliqué à la surface des échantillons revêt une importance toute particulière. Il est le moteur principal du phénomène de décomposition thermique. Son augmentation entraîne une variation significative de la cinétique de décomposition des matériaux. De plus, les hautes valeurs d'éclairement énergétique autorisent des phénomènes intervenant en phase gazeuse qui ne sont pas observés pour des valeurs d'éclairement énergétique plus faibles, représentatives d'un feu naissant. Il est possible de considérer que l'éclairement énergétique imposé à la surface des échantillons en cône calorimètre est représentatif de l'état d'avancement d'un incendie, toutefois il ne faut pas perdre de vue qu'il n'est utilisé de cette manière que pour répondre au besoin de l'étude. Dans une situation réelle, le bilan d'énergie reçu à la surface d'un matériau est la somme de tous les modes de transfert de chaleur présents dans l'environnement de décomposition. L'ensemble de ces modes de transfert n'est pas pris en compte de manière indépendante lors de l'utilisation du cône calorimètre (la convection notamment qui peut agir comme un facteur d'augmentation ou de réduction d'énergie au bilan énergétique d'un milieu). Dans un cas réel, l'énergie du milieu environnant est très similaire à celle constatée à la surface de l'échantillon. De ce fait, les phénomènes d'inflammation déportés observés lors des essais dans la zone de transition entre un régime bien-ventilé et sous-ventilé peuvent, selon toute vraisemblance, se produire à une échelle réelle. Dans cette optique, il est important de prendre en compte les variations énergétiques qui peuvent engendrer ces phénomènes.

L'effet de la concentration d'oxygène sur la décomposition des deux matériaux étudiés présente des similitudes importantes en phase gazeuse mais diffère très largement en phase solide. En effet, l'effet de la concentration d'oxygène est identique en phase gazeuse pour les deux matériaux et les mêmes régimes, assortis des mêmes phénomènes, avec des limites sensiblement équivalentes sont retrouvés. Inversement, en phase solide, alors que la concentration d'oxygène n'affecte aucunement la décomposition thermique de l'ABS, elle a un impact notable sur la cinétique de décomposition du matériau EPDM.

Ainsi, la concentration d'oxygène, et son impact sur la phase gazeuse, doit être considéré dans l'appréciation du bilan énergétique à la surface et en profondeur du matériau. Ceci indique que la dissociation des phénomènes intervenant en phases solide et gazeuse lors de la décomposition sont dans certains cas indissociables. Aux vues des résultats obtenus, il est possible de ne considérer que la phase solide si et seulement si :

- La présence d'oxygène n'impacte pas la décomposition thermique en phase solide.
- Aucun phénomène d'inflammation maintenue n'est présent.

De cette analyse globale émerge la nécessité de quantifier deux facteurs primordiaux ayant un impact sur le bilan thermique de surface au cours de la décomposition thermique du matériau :

- L'influence de la flamme.
- L'impact de la concentration d'oxygène.

En effet, dans le cadre de l'établissement d'un modèle considérant une dynamique d'incendie, ce dernier point est particulièrement important puisque le modèle doit être capable de prendre en compte les variations énergétiques responsables d'une augmentation ou d'une diminution de la cinétique de décomposition.

L'impact de la flamme doit alors être pris en compte comme élément du bilan énergétique à la surface du matériau.

Lorsqu'aucune inflammation n'est constatée à la surface du matériau ou de manière déportée, la décomposition thermique est alors dictée :

- Soit par le seul phénomène thermique dépendant du bilan d'énergie dans le volume de contrôle constitué par le solide, ce qui est le cas pour le matériau ABS.
- Soit par la conjonction d'un phénomène thermique et des réactions d'oxydation à la surface du matériau, ce qui est le cas pour le matériau EPDM.

Pour répondre à la question de l'impact de la flamme sur les transferts de chaleur et l'énergie reçue à la surface du matériau, une campagne expérimentale a été réalisée et est présentée dans la section suivante. Elle a pour enjeu de quantifier l'énergie supplémentaire apportée au solide et résultante de la présence de la flamme, point primordial pour la construction du modèle. En effet, celui-ci corrèle la perte de masse et la vitesse de perte à la concentration ambiante d'oxygène ainsi qu'à la quantité d'énergie reçue par le matériau, laquelle est évolutive.

3.6 Evaluation de l'énergie issue de la flamme en cône calorimètre

Les essais expérimentaux visant à déterminer l'impact de la flamme en cône calorimètre sont nés d'une double problématique.

- La première directement liée à la construction du modèle a émergé suite à l'analyse des résultats présentés dans la section précédente. En effet, des différences sont observées entre les cinétiques de décomposition, lorsque la décomposition de la phase solide du matériau est associée ou non à une inflammation. Ces différences semblent être dues à l'éclairement énergétique provenant de la flamme.
- La seconde est liée à l'utilisation faite classiquement du cône calorimètre (classique ou à atmosphère contrôlée) pour lequel la variation d'éclairement énergétique n'est jamais prise en compte pour l'analyse des résultats. En effet, l'éclairement énergétique est considéré comme maintenu constant pendant toute la durée de l'essai et les résultats sont présentés avec cette même valeur constante d'éclairement énergétique (hypothèse de flamme transparente). Or l'apparition d'une flamme à la surface de l'échantillon a pour effet une modification substantielle du bilan d'énergie à la surface du matériau (Schartel et al., 2005). L'énergie libérée par la réaction de combustion impose une énergie supplémentaire à la surface de l'échantillon sous forme convective et radiative qu'il convient de déterminer pour l'évaluation du bilan d'énergie reçue à la surface du matériau.

3.6.1 Méthode d'évaluation analytique

Il est délicat de définir de manière théorique une valeur d'éclairement énergétique associée au rayonnement d'une flamme, tant il est vrai que la flamme est un milieu gazeux complexe, à chimie infiniment rapide, où le nombre de réaction (en constante évolution) est difficilement quantifiable et où la production des espèces (participant au rayonnement) est difficilement prévisible. De manière rigoureuse, il serait possible théoriquement de déterminer avec précision l'énergie totale dégagée à un instant t par la réaction de combustion. Cependant, cela nécessiterait de connaître l'ensemble des réactions se produisant dans le milieu et les espèces formées.

Par ailleurs, outre la composante radiative de la flamme imposée par l'exothermicité des réactions d'oxydation se produisant, l'apparition de la flamme impose un phénomène convectif qui induit également un transfert d'énergie à la surface du solide. De fait, celui-ci doit également être caractérisé.

Certains auteurs (Beaulieu, 2005; Rhodes & Quintiere, 1996) ont proposé une évaluation analytique pour définir la valeur des composantes radiatives et convectives, induites par une flamme de diffusion située directement à la surface d'un matériau. Cette méthode nécessite cependant la connaissance de nombres de paramètres intrinsèques de la flamme. Si certains sont directement mesurables (quoique difficilement), d'autres doivent être estimés. Ainsi, les erreurs de mesure et les approximations concernant les paramètres peuvent générer d'importants écarts sur les résultats.

Pour déterminer l'éclairement énergétique émis par une flamme, propre à chaque matériau et dépendant des conditions ambiantes, il apparaît préférable de l'évaluer directement par une méthodologie expérimentale, même si des biais peuvent apparaître, du fait du protocole utilisé et des imprécisions de mesure.

3.6.2 Méthode d'évaluation expérimentale

3.6.2.1 Détermination analytique préliminaire indirecte

L'analyse des cinétiques de décomposition de l'ABS montre que pour un éclairement énergétique donné, la cinétique de décomposition n'est affectée que par le régime de combustion. La différence de cinétique observée entre une décomposition dans un milieu bien-ventilé à (21 % [v/v] O₂) et fortement sous-ventilé (0 % [v/v] O₂) semble n'être due, en théorie, qu'à l'impact de la flamme à la surface du matériau, modifiant alors le bilan énergétique à la surface et en profondeur du matériau. Ainsi, analytiquement parlant, il existe un coefficient permettant d'établir un lien entre les deux conditions précitées, représentant la variation de cinétique attribuable à l'énergie apportée par la flamme. En ce sens, une investigation analytique a été menée et cette hypothèse s'est révélée exacte pour le matériau ABS. En multipliant la valeur de perte de masse obtenue pour une décomposition à 21 % [v/v] O₂ à chaque pas de temps et en divisant ce pas de temps par le même coefficient, il est possible de retrouver la cinétique de décomposition observée pour une valeur de concentration d'oxygène de 0 % [v/v].

Il faut noter que ce type de relation analytique ne peut être effectué que si et seulement si les deux conditions suivantes sont respectées :

- La même quantité totale de matériau doit être dégradée au cours du test pour les deux conditions considérées.
- La décomposition thermique de la phase solide ne doit pas être affectée par la présence d'oxygène (réactions thermo-oxydantes) et ne doit donc pas dépendre d'un élément autre que la thermique.

En respect de ces deux conditions, il est possible de réaliser ce type de calcul qui se traduit analytiquement par l'équation suivante :

$$\dot{m}'' = f(t, Y_{O_2})$$

$$\dot{m}''(t, Y_{O_2} = 0 \%) = a_{f_{Emp}} * \dot{m}''(t^*, Y_{O_2} = 21 \%) \quad (2)$$

Où

$$t^* = \frac{t}{a_{f_{Emp}}}$$

Avec :

- \dot{m}'' : Vitesse de perte de masse (g.s^{-1})
- t : Temps de référence de l'essai (s)
- t^* : Temps modifié selon le coefficient $a_{f_{emp}}$ (s)
- $a_{f_{emp}}$: Coefficient empirique représentant la quantité de perte de masse attribuable à l'énergie apportée par la flamme

Les résultats obtenus pour les valeurs d'éclaircements énergétiques de 50 et de 35 kW.m^{-2} sont présentés en Figure 66.

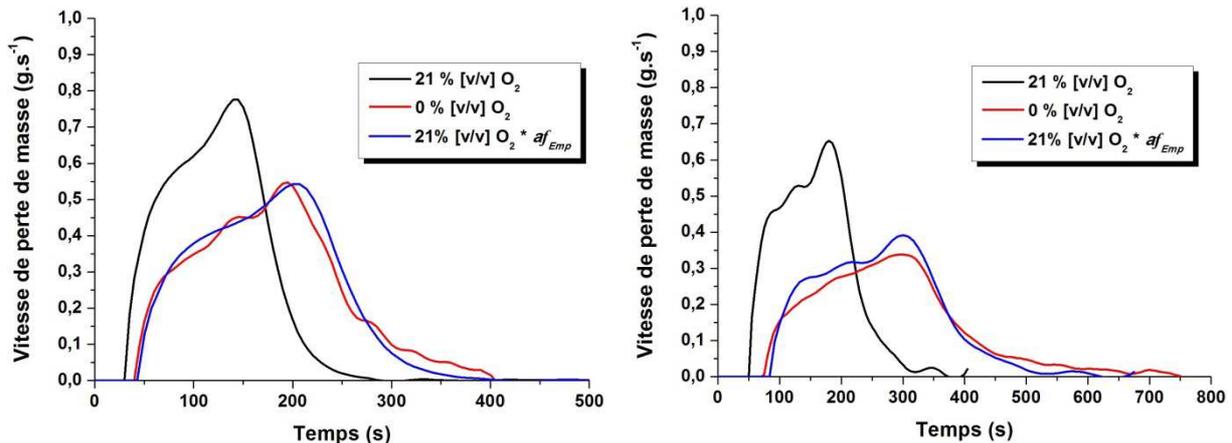


Figure 66 : Cinétiques de décomposition en CCAC du matériau ABS à une concentration d'oxygène de 21 et de 0 % [v/v] et courbes modifiées selon un coefficient $a_{f_{emp}}$ de 0,7 pour 50 kW.m^{-2} et 0,6 pour 35 kW.m^{-2}

Malheureusement, le coefficient $a_{f_{emp}}$ ne peut pas être calculé directement et doit être estimé à partir des résultats expérimentaux. Pour les deux conditions spécifiques présentées sur la Figure 66, la valeur de ce coefficient est estimée à 0,7 pour l'éclaircissement énergétique de 50 kW.m^{-2} et 0,6 pour celui de 35 kW.m^{-2} .

En appliquant ces valeurs de coefficients, l'éclairement énergétique moyen réellement imposé à la surface de l'échantillon lors de l'essai peut être déterminé, *a priori*, selon les Equations 30 et 31.

$$\dot{q}_t'' = \dot{q}_f'' + \dot{q}_i'' \quad \text{Eq. (30)}$$

$$\dot{q}_f'' = \dot{q}_i'' * \frac{1}{a_{fEmp}} \quad \text{Eq. (31)}$$

Avec :

\dot{q}_t'' : Eclairement énergétique total moyen imposé à la surface du solide (kW.m⁻²)

\dot{q}_f'' : Eclairement énergétique du à la présence de la flamme (kW.m⁻²)

\dot{q}_i'' : Eclairement énergétique prescrit en condition d'essai (kW.m⁻²)

a_{fEmp} : Coefficient empirique représentant la quantité de perte de masse attribuable à l'énergie apportée par la flamme

Les valeurs d'éclairement énergétique corrigées calculée pour les deux conditions considérées sont présentées dans le Tableau 17.

Eclairement énergétique initial	Valeur du coefficient a_{fEmp}	Eclairement énergétique corrigé
35 kW.m ⁻²	0,6	58,33 kW.m ⁻²
50 kW.m ⁻²	0,7	71,42 kW.m ⁻²

Tableau 17 : Présentation des éclairements énergétiques moyens corrigés en fonction de l'impact de la flamme, calculés avec le coefficient a_{fEmp}

Le coefficient estimé pour l'éclairement énergétique le plus faible est inférieur à celui estimé pour la valeur d'éclairement énergétique de 50 kW.m⁻². Ainsi, la proportion d'énergie imposée par la flamme à la surface de l'échantillon est plus importante avec la réduction de l'éclairement énergétique de chaleur. De fait, plus l'éclairement énergétique est faible plus la présence de la flamme a un impact sur la décomposition thermique.

Les résultats obtenus sont encourageants du point de vue du modèle car il serait, *a priori*, possible de déterminer l'éclairement énergétique imposé par la flamme à l'échantillon par un calcul simple. Reste cependant à s'assurer de la véracité de ce type de calcul par le biais de l'expérimentation.

3.6.2.2 Détermination expérimentale directe

Plusieurs études se sont focalisées sur la détermination de l'énergie apportée par la flamme à une échelle réduite pour différents matériaux solides. Une synthèse, non exhaustive des données disponibles dans la littérature concernant différents matériaux, différentes mesures et différents dispositifs de mesure est réalisée dans le Tableau 18.

Date	Auteurs	Dispositif	Technique de mesure	Matériau	Conditions étudiées	Moyenne des éclairiments énergétiques de flamme (kW.m ⁻²)		
1981	Tewarson (Tewarson et al., 1981)	Advanced Flammability Measurements apparatus (AFM) Deux dispositifs utilisés pour tester différentes tailles de surface exposée (0,0068 et 0,073 m ²)	Détermination numérique à partir des mesures expérimentales (Vitesse de perte de masse et concentration des espèces gazeuses)	POM (0,0068 m ²)	Variation du niveau d'éclairiment énergétique et de la concentration d'oxygène (sélectionnées ici pour être les plus proches de conditions bien-ventilées) Les résultats sont donnés pour des flammes ayant atteint un état d'équilibre	23,3 % O ₂ (wt)	Rad Conv Tot	2 25 27
				POM (0,073 m ²)		23,3 % O ₂ (wt)	Rad Conv Tot	9 21 30
				PMMA (0,0068 m ²)		20,7 % O ₂ (wt)	Rad Conv Tot	7 17 24
				PMMA (0,073 m ²)		23,3 % O ₂ (wt)	Rad Conv Tot	17 13 30
				PP (0,0068 m ²)		20,8 % O ₂ (wt)	Rad Conv Tot	14 15 29
				PP (0,073 m ²)		23,3 % O ₂ (wt)	Rad Conv Tot	23 12 35
				PS (0,0068 m ²)		23,3 % O ₂ (wt)	Rad Conv Tot	27 11 38
1981	Santo & Tamanini (Santo & Tamanini, 1981)	Advanced Flammability Measurements apparatus (AFM)	Détermination numérique à partir des mesures expérimentales (Température de flamme et émittance, vitesse de perte de masse, forme de flamme et potentiel radiatif par unité de hauteur) Deux méthodes ont été utilisées pour la détermination analytique	PMMA	Variation du niveau d'éclairiment énergétique et de la concentration d'oxygène Les résultats sont donnés pour des flammes ayant atteint un état d'équilibre	1 ^{ère} méthode 27,9 28,9	2 ^{nde} méthode 30,2 29,2	
1994	Rhodes (Rhodes, 1994)	Cône calorimètre	Fluxmètre inséré dans la matrice solide (1 pouce et ½ pouce)	PMMA	15 kW.m ⁻² 19 kW.m ⁻² 24 kW.m ⁻² 25 kW.m ⁻² 33 kW.m ⁻² 37 kW.m ⁻² 41 kW.m ⁻² 50 kW.m ⁻² 52 kW.m ⁻² 62 kW.m ⁻² 63 kW.m ⁻² 75 kW.m ⁻²	18 29,5 ± 1 36 22 ± 2,4 20 23 40 21,5 ± 1,9 43 30 10 14,25 ± 4,9		

Date	Auteurs	Dispositif	Technique de mesure	Matériau	Conditions étudiées	Moyenne des éclaircements énergétiques de flamme (kW.m ⁻²)	
2005 & 2008	Beaulieu (Beaulieu, 2005) Beaulieu & Dempsey (Beaulieu & Dembsey, 2008)	Advanced Flammability Measurements apparatus (AFM)	Energie totale de flamme : ¹ Fluxmètre inséré dans la matrice ² Fluxmètre micro feuille à la surface du matériau Eclairciment énergétique et flux convectif : ¹ Fluxmètre radiatif (différences calculées entre fluxmètre radiatif et fluxmètre total) ² Différence en deux fluxmètres totaux, l'un au niveau de la surface, l'autre reculé de 0,64 cm par rapport à la surface.	PMMA	Niveau d'éclairciment énergétique augmenté jusqu'à une valeur de 200 kW.m ⁻² Les résultats sont donnés pour des flammes ayant atteint un état d'équilibre	Rad	12 ± 3
						Conv	8 ± 3
						Tot	20 ± 3
				PP		Rad	11 ± 3
						Conv	4 ± 3
						Tot	15 ± 3
				POM		Rad	0 ± 3
						Conv	11 ± 3
						Tot	11 ± 3
2015	Li (Li et al., 2015)	Cône calorimètre	Fluxmètre total inséré dans la matrice	MDF	35 kW.m ⁻² 50 kW.m ⁻² 65 kW.m ⁻²		10,5 ± 2,1 7 ± 2,8 4,5 ± 4,9

* Rad : impact radiatif ; Conv : impact convectif ; Tot : impact total ; POM : Polyoxyméthylène ; PMMA : Polyméthylmétacrylate ; PP : Polypropylène ; PS : Polystyrène ; MDF : Panneau de fibre de bois à densité moyenne

Tableau 18 : Principales références sur les mesures d'énergie apportée par la flamme disponibles dans la littérature

En complément, la Figure 67 présente pour chacun des matériaux étudiés par les différents auteurs, les moyennes et l'étendue des valeurs déterminées expérimentalement et analytiquement.

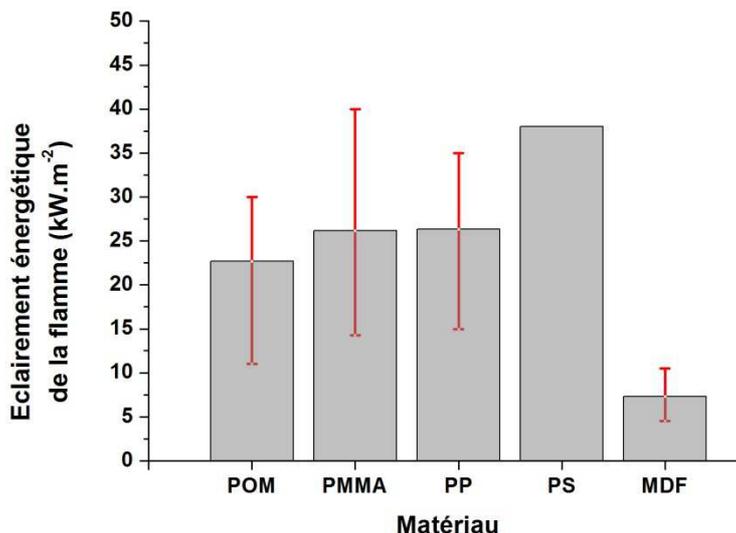


Figure 67 : Présentation pour chaque matériau de la moyenne des résultats présentés dans le Tableau 11

Cette synthèse montre qu'assez peu d'expériences ont été réalisées jusqu'alors pour déterminer l'impact énergétique d'une flamme à la surface de matériaux polymères solides. Par ailleurs, certaines des références citées ne concernent pas une mesure directe de l'éclairciment énergétique de flamme mais le développement de méthodes algébriques,

permettant de déterminer ce paramètre à partir d'autres mesures (comme la vitesse de perte de masse ou encore les propriétés radiatives de flamme). Ces études ont tout de même été considérées, car elles sont similaires à la méthodologie présentée dans ce rapport et qui vise à démontrer que l'éclairement énergétique imposé par la flamme à un échantillon solide peut, sous certaines conditions, être estimé autrement que par la seule voie expérimentale.

Le Tableau 18, montre également que l'éclairement énergétique de la flamme dépend fortement du type de matériau testé et de l'échelle d'étude. En effet, les résultats mettent en lumière d'importantes disparités de valeurs entre les matériaux : les valeurs mesurées varient de $4,5 \text{ kW.m}^{-2}$ au minimum pour le matériau MDF jusqu'à 40 kW.m^{-2} pour le PMMA. De plus, pour un même matériau, les valeurs sont comprises dans une gamme très large et il est délicat d'établir une valeur de référence pour un matériau donné.

En complément, les valeurs d'éclairement énergétique de flamme les plus importantes sont systématiquement atteintes pour les matériaux thermoplastiques. En considérant ces valeurs et le fait que l'ABS soit un matériau thermoplastique, l'éclairement énergétique de la flamme pour ce matériau spécifique doit, sans doute, se situer dans une plage comprise entre 15 et 30 kW.m^{-2} .

Certains auteurs se sont attachés à décrire différentes techniques possibles pour déterminer la valeur de l'éclairement énergétique d'une flamme en cône calorimètre. La méthode expérimentale la plus aboutie à ce jour, consiste à déterminer l'éclairement énergétique total et à en soustraire celui prescrit comme condition d'essai.

Cette méthode intrusive développée par Rhodes (Rhodes & Quintiere, 1996), consiste en l'insertion d'un fluxmètre, au centre de la matrice du polymère. L'élément sensible de ce fluxmètre doit être positionné à la même hauteur que la surface du solide. En outre, l'énergie apportée par la flamme est la composante d'énergie sous forme radiative et convective dont le ratio peut évoluer en fonction des conditions d'essais. Dans une optique de quantification indépendante de chaque composante, une analyse bibliographique permettant de justifier les choix expérimentaux, est présentée ci-après.

Il existe plusieurs types de fluxmètres permettant de ne capter que la part radiative de l'énergie apporté par la flamme. Les différentes technologies, disponibles à ce jour, sont décrites ci-après. Des informations complémentaires peuvent être trouvées dans (CCE, 2002).

Fluxmètres à cavités

Ces fluxmètres sont similaires à des fluxmètres totaux classiques à ceci près qu'un élément conique est ajouté autour du corps de cuivre (cf. Figure 68). Cet élément conique est recouvert dans sa partie intérieure d'une couche réfléchissante (généralement plaquée or) permettant la réflexion de l'éclairement énergétique incident. La forme conique de la chambre permet d'orienter le rayonnement reçu à l'orifice vers l'élément sensible qui ne reçoit donc que la part radiative de l'énergie transmise par la flamme. En théorie, l'utilisation de ce type de fluxmètre permet de s'affranchir de la totalité du flux convectif, l'enceinte de mesure n'étant pas soumise aux mouvements aérauliques présents à la surface de l'échantillon. En pratique, la forme de la chambre induit toutefois sous l'effet de la température, des mouvements convectifs qui peuvent biaiser la mesure, notamment pour l'étude de faibles éclaircissements énergétiques. De plus, pour éviter l'accumulation de suies et de dépôts sur l'élément sensible, une purge est associée au dispositif, réalisée avec un filet d'air. Ce filet d'air a pour effet de créer un courant convectif dans la chambre renforçant celui induit par l'élévation de température.

En complément, si la cavité choisie n'est pas une ellipse (dont l'ouverture et la surface de l'élément sensible sont les deux foyers), celle-ci a pour effet de réduire le facteur de vue de l'élément sensible dans des proportions qui peuvent difficilement être évaluées.

Enfin, l'éclairement énergétique reçu en entrée de la chambre conique est atténué par la réverbération sur la surface de la chambre avant d'atteindre l'élément sensible (et ce malgré l'emploi d'un matériau à forte réflectivité comme l'or).

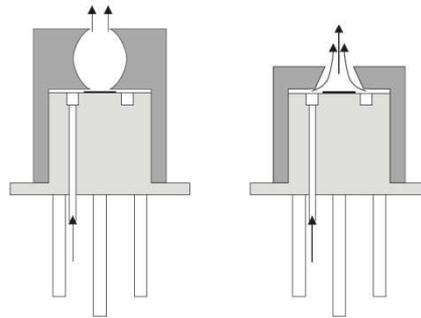


Figure 68 : Visualisation schématique de fluxmètres coniques (gauche : configuration ellipsoïdale, droite configuration conique)

Fluxmètres à fenêtre

Ces fluxmètres sont également similaires à des fluxmètres totaux classiques. La distinction vient de l'ajout au-dessus de l'élément sensible d'une fenêtre optique maintenue par un élément fixé autour du corps de cuivre (cf. Figure 69). Ce type de configuration permet d'isoler complètement l'élément sensible des écoulements environnants et ainsi de s'assurer de ne collecter que l'éclairement énergétique. Malgré le fait que cette solution technique soit en théorie plus intéressante que celle présentée précédemment, elle n'est pas exempte d'inconvénients. En premier lieu, l'ajout d'une fenêtre devant l'élément sensible peut avoir pour effet d'une part d'absorber une partie du rayonnement et d'autre part de modifier le facteur de vue du fluxmètre dans une proportion difficile à évaluer. Plusieurs matériaux peuvent être utilisés pour la fenêtre (Quartz, Saphir, Silicium, Germanium, etc.), ceux-ci ayant tous des propriétés optiques différentes. Ainsi, dans le cadre de l'utilisation de ce type de configuration, il est important de choisir avec précision le type de matériau utilisé en tant que fenêtre en fonction de son absorbance, sa transmittance et de l'émissivité de la source radiative. Dans le cas de la mesure d'un éclairement énergétique de flamme, il est difficile de choisir un matériau générique permettant d'éviter l'absorption de la plus large gamme possible de rayonnement car, en fonction du matériau étudié, les caractéristiques d'émissivité de la flamme peuvent différer considérablement.

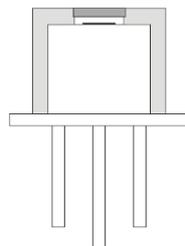


Figure 69 : Visualisation schématique d'un fluxmètre à fenêtre

Fluxmètres multi-bandes

Les fluxmètres multi-bandes sont désignés ainsi du fait de la conception de l'élément sensible qui comporte deux matériaux distincts répartis en alternance de bandes. Les propriétés optiques des deux matériaux (notamment en termes d'absorptivité) sont choisies pour être très différentes. L'un des matériaux est très sensible au rayonnement tandis que l'autre est choisi pour être le plus insensible possible (généralement il s'agit d'utiliser un matériau très absorbant et l'autre très peu). Ces fluxmètres permettent de collecter de nombreuses données via les deux composants de l'élément sensible. Pour chaque matériau, une moyenne est établie et la comparaison des deux moyennes obtenues pour chacun permet d'obtenir une mesure de l'éclairement énergétique.

Cette technologie permet donc en théorie de ne collecter que l'éclairement énergétique. En pratique, l'utilisation de ce type de configuration est contestable car même si la mesure est multiple et qu'elle implique deux matériaux dont les propriétés optiques diffèrent, ceux-ci sont tout de même soumis à des phénomènes convectifs.

Les dispositifs décrits ci-avant sont tous, d'une manière ou d'une autre, limités dans leur utilisation (difficultés de mise en œuvre, incertitude importante, *etc.*). Ce sont, par ailleurs, des dispositifs onéreux et dont l'étalonnage peut s'avérer délicat. Des données complémentaires peuvent être trouvées sur les limites d'utilisation de ce type de dispositifs dans la norme (ISO 14934, 2012).

En outre, l'utilisation des fluxmètres radiatifs est peu adaptée au dispositif du cône calorimètre dans la mesure où les adaptations apportées, par rapport à un fluxmètre total classique, entraînent une augmentation du diamètre et de la taille du fluxmètre. Pour les essais en cône calorimètre il est important que le fluxmètre, inséré dans la matrice soit le plus petit possible pour ne pas perturber outre mesure la décomposition thermique.

Il existe une alternative méthodologie à l'utilisation d'un fluxmètre radiatif, permettant de mesurer la part d'énergie radiative imposée à la surface d'un solide grâce à un fluxmètre total. Cette méthode est relative à une adaptation du positionnement de la mesure. En effet, la plupart des phénomènes convectifs lors de l'essai se produisent à la surface de l'échantillon. Ainsi, une méthode simple revient à reculer le fluxmètre de quelques millimètres pour s'affranchir des phénomènes convectifs à la surface.

Cette méthode n'est pas exempte d'erreurs de mesure. Cependant, en effectuant l'essai dans les deux positions distinctes, il est possible de quantifier l'écart obtenu. Cette méthode a déjà été utilisée par Beaulieu *et al.* (2005) pour évaluer la seule composante radiative de l'énergie apportée par la flamme.

En considérant ces deux méthodes, les apports et inconvénients de chacune, le choix s'est porté dans le cadre de la présente étude sur l'utilisation d'un fluxmètre total (permettant d'acquérir la part radiative et convective de l'énergie transmise au solide). En effet, comme énoncé précédemment, les technologies permettant de capter uniquement l'éclairement énergétique peuvent générer une erreur importante et sont par ailleurs très onéreuses. De plus, certaines nécessitent des aménagements importants sur le dispositif expérimental et sont particulièrement difficiles à mettre en œuvre.

Bien qu'il soit possible de faire varier la position du fluxmètre pour analyser les différences observées et ainsi espérer quantifier uniquement la part d'énergie radiative issue de la flamme, le choix s'est porté sur une analyse préliminaire permettant de quantifier l'impact énergétique total de la flamme.

Le protocole expérimental utilisé dans cette étude est détaillé ci-après.

3.6.2.3 Description du protocole expérimental

Un dispositif expérimental spécifique a été conçu de manière à collecter l'ensemble de l'éclairement énergétique imposé à la surface de l'échantillon. La méthodologie choisie a déjà été utilisée par Rhodes et Quintiere et Beaulieu et Dembsey (Beaulieu & Dembsey, 2008; Rhodes & Quintiere, 1996) en vue de définir pour différents matériaux solides et liquides la part d'énergie imposée à la surface du matériau imputable à la combustion. En pratique, la technique consiste à disposer à la surface de l'échantillon un fluxmètre permettant de collecter l'éclairement énergétique incident.

Les essais expérimentaux, qui ont concerné le seul matériau ABS, n'ont pas pu être menés en CCAC du fait des contraintes techniques liées à la mesure (refroidissement du fluxmètre, positionnement) et qui auraient contraint à modifier considérablement le dispositif. De ce fait, les expériences ont été réalisées avec un cône calorimètre répondant à la norme ISO 5660-1 (ISO 5660, 2015) partiellement déséquipé. De par les spécificités du porte-échantillon utilisé notamment, certaines parties du cône calorimètre telles que l'allumeur piézoélectrique, la ligne analytique des effluents gazeux et le dispositif de mesure de perte de masse ont été retirées. L'objectif de ces essais ne concernant que la mesure de l'éclairement énergétique apporté par la flamme à la surface du matériau ABS, aucun des paramètres classiquement étudiés à l'aide du CC (perte de masse, vitesse de perte de masse et émissions gazeuses) n'a été mesuré, à l'exception du temps d'ignition.

Les échantillons d'ABS testés lors de cette campagne d'essais ont été préparés selon le même protocole que pour les essais CCAC. Leurs dimensions sont de $(100 \pm 0,2) \times (100 \pm 0,2)$ mm pour assurer la conformité avec le protocole décrit dans la norme ISO 5660-1 (ISO 5660, 2015) tandis que leur masse moyenne est de $(31,15 \pm 0,07)$ g. La condition d'isolation des échantillons en face arrière est assurée par une feuille d'aluminium englobant les bords des échantillons ainsi que leur face non exposée, le tout disposé sur une couche de laine de silicate. Des orifices de diamètre (15 ± 1) mm ont été percés au centre des échantillons pour permettre l'insertion du fluxmètre dans la matrice solide. La diminution de la surface due au percement de l'orifice, a été calculée et ne représente que 2,2 % de la surface totale exposée de l'échantillon. La perte de matière est donc assumée comme représentant une part suffisamment faible pour ne pas affecter la décomposition thermique du matériau. Les échantillons ont été conditionnés préalablement aux essais à une température de (23 ± 2) °C et à une humidité relative de (50 ± 5) % pendant plus de 88 heures, en accord avec les prescriptions de la norme ISO 291 (ISO 291, 2005).

Le fluxmètre utilisé pour réaliser les mesures est un fluxmètre total de type Schmidt-Boelter de marque MEDTHERM. D'un diamètre d'un demi-pouce (1,27 cm), il est refroidi par un circuit d'eau à température ambiante, à débit constant pendant toute la durée des essais. Ses spécificités techniques comme par exemple son angle de vue de 180° ont été choisies en accord avec (CCE, 2002).

Dans un premier temps, ce fluxmètre a fait l'objet d'une calibration sur une plage s'étendant de 15 à 100 kW.m⁻². Sa sensibilité est d'environ 0,15mV. kW⁻¹.m⁻². Le signal renvoyé par le fluxmètre est collecté grâce à une centrale d'acquisition puis retraité en utilisant l'équation de conversion obtenue lors de la calibration du fluxmètre.

L'ignition des échantillons est pilotée grâce à une flamme de méthane de 2 cm issue d'une canalisation coudée en acier inoxydable fixée à l'aide d'une pince sur une potence amovible. Cette flamme, positionnée à (13 ± 2) mm de la surface des échantillons dès le début des essais, conformément à la norme ISO 5660-1 (ISO 5660, 2015), a permis de remplacer l'allumeur piézoélectrique et d'assurer plus de flexibilité quant à son retrait dès le début de

l'inflammation. En effet, un enjeu fort est d'éviter tout effet de masque lié à la présence de l'allumeur.

Comme pour les essais en CCAC, les valeurs d'éclairement énergétique choisies pour les essais sont de 50, 35 et 20 kW.m⁻² et chaque condition d'essai a été répétée trois fois successivement pour assurer la validité des résultats obtenus du point de vue de la répétabilité.

L'un des challenges les plus importants lors de la préparation de cette campagne d'essais a été la conception et la réalisation du porte-échantillon. Celui-ci doit permettre d'assurer la mesure pendant toute la durée de l'essai en maintenant le fluxmètre de manière à ce qu'aucune différence de hauteur n'apparaisse, entre le point de mesure et la surface de l'échantillon qui régresse au cours du temps, tout en assurant de manière pérenne le maintien et le refroidissement de celui-ci.

La Figure 70 présente le dispositif mis en place pour la mesure de l'énergie apportée par la flamme, tandis que la Figure 71, présente deux photographies du porte-échantillon permettant d'avoir une vue d'ensemble du montage.

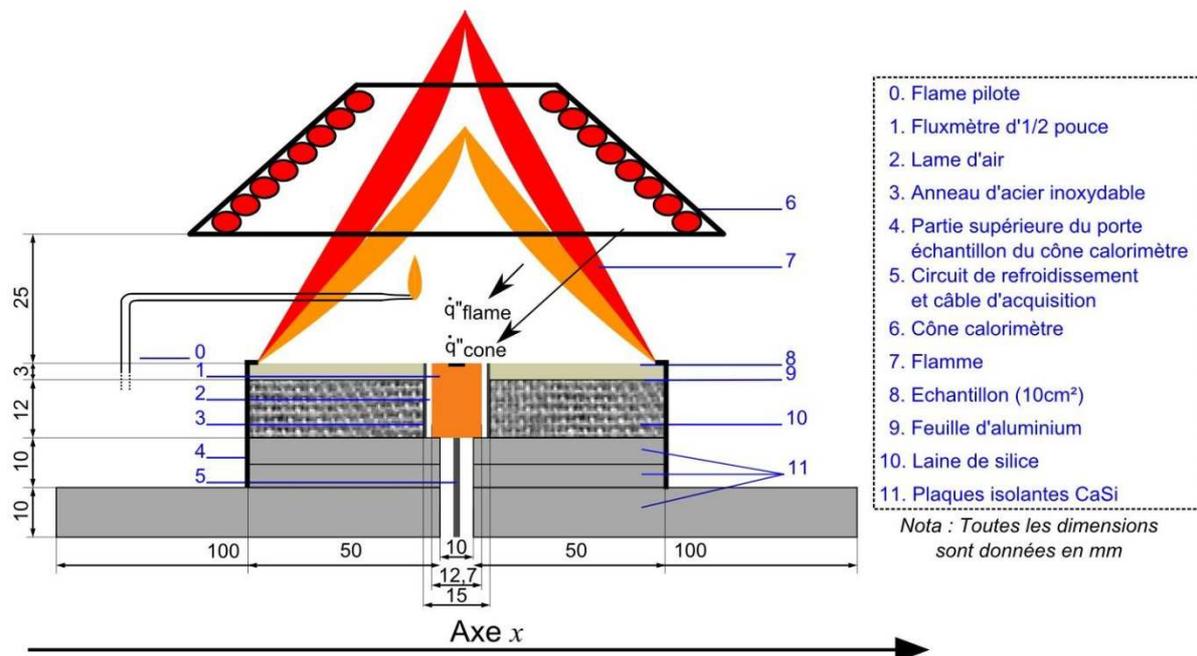


Figure 70 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'éclairement énergétique de flamme en cône calorimètre

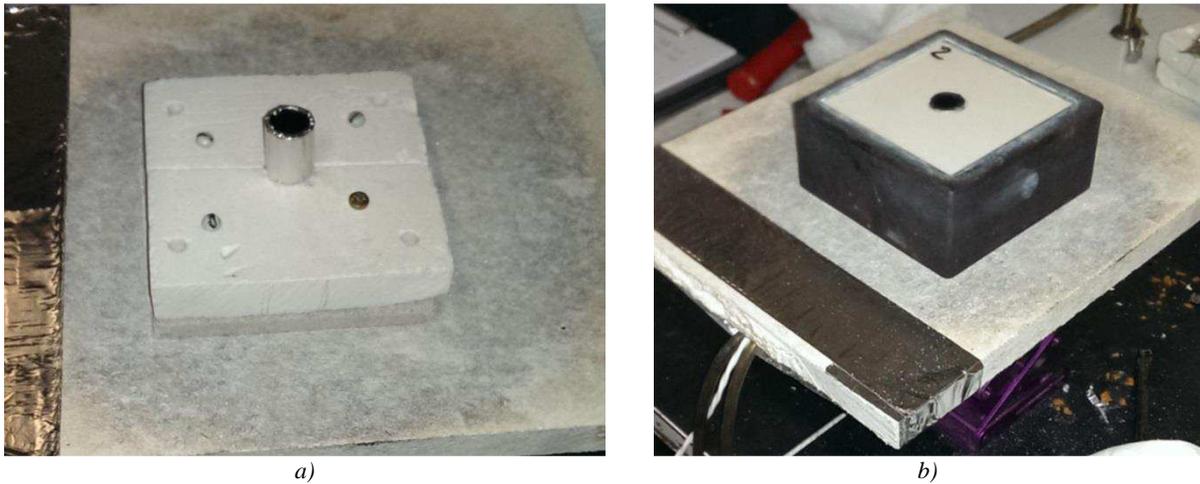


Figure 71: Photographies du porte-échantillon, vide (a) et prêt pour l'essai (b)

La base du porte-échantillon est une plaque de silicate de calcium de dimensions $(20 \pm 2) \times (20 \pm 2)$ cm et d'épaisseur de (10 ± 1) mm. Elle supporte la totalité du dispositif. Cette plaque a subi en son centre un perçage de (10 ± 1) mm pour permettre le passage du fluxmètre. Deux autres plaques de silicate de calcium de dimensions $(10 \pm 1) \times (10 \pm 1)$ cm et d'épaisseur (5 ± 1) mm, percées de la même manière que la précédente sont disposées au centre de la première plaque. Les deux plaques ont été découpées, en deux parties égales l'une selon l'axe x , l'autre selon l'axe y . Elles peuvent être assemblées l'une par-dessus l'autre, par un système de tenon-mortaise (voir Figure 71 a)). L'assemblage ainsi formé assure un support solide et solidaire, permettant le positionnement du fluxmètre, le passage et le maintien de son circuit de refroidissement et de son câble de connexion. Le fluxmètre est ainsi positionné perpendiculairement aux plaques de silicate de calcium. Sont ensuite disposées autour de lui les couches supérieures permettant l'isolation en face arrière de l'échantillon (préalablement percées pour permettre son passage) et l'échantillon lui-même. Ces trois dernières couches sont ensuite recouvertes par la partie supérieure du porte-échantillon, classiquement utilisé en cône calorimètre, afin d'assurer le maintien de l'ensemble sur toute la durée du test. Pour atteindre la hauteur exacte du fluxmètre et du porte-échantillon, la hauteur de la couche de laine de silice est ajustée en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Dans ce cas, l'épaisseur des échantillons étant de $(3,00 \pm 0,03)$ mm et celle des plaques de silicate de calcium de (5 ± 1) mm, l'épaisseur de laine de silice a été fixée à (13 ± 1) mm.

De la même manière que l'échantillon, la feuille d'aluminium ainsi que la couche de laine de silice ont été percée en leur centre avec un diamètre de (15 ± 1) mm pour recevoir un anneau d'acier inoxydable d'un diamètre de $(15 \pm 0,5)$ mm. Cet anneau, d'une longueur égale à celle du corps du fluxmètre a été conçu pour entourer le fluxmètre et l'isoler des éléments constitutifs de son environnement proche. Le positionnement de cet anneau assure le maintien d'une lame d'air entre le corps du fluxmètre et l'anneau, d'environ 1 mm. Il permet, par ailleurs le maintien de l'échantillon et des couches d'isolation de la face arrière de celui-ci, Il évitant ainsi toute interaction entre ces couches et le corps du fluxmètre pouvant biaiser les mesures. En effet, la structure des différents composants peut évoluer au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de décomposition et toute interaction entre le matériau ou les couches d'isolation et le corps du fluxmètre pourrait induire une erreur de mesure.

Le rayonnement imposé par l'anneau d'acier inoxydable une fois soumis à une forte énergie est supposée négligeable :

- Sur le corps du fluxmètre, refroidi tout au long de l'essai.
- Sur la mesure puisque l'élément sensible du fluxmètre même avec un facteur de vue de 180° ne peut 'voir' l'anneau. En effet, le rayonnement du bord supérieur de l'anneau est supposé ne pas affecter la mesure tant que son bord supérieur n'est pas plus haut que la surface du fluxmètre.

3.6.2.4 Quantification des incertitudes sur la mesure de l'éclairement énergétique

L'incertitude de mesure de l'éclairement énergétique en cône calorimètre est liée à deux facteurs principaux listés dans le Tableau 19. La quantification des incertitudes pour lesquelles une explication complémentaire est nécessaire est développée à la suite de ce tableau récapitulatif.

Elément	Source d'incertitude	Type d'incertitude	Poids a priori	Moyen de détermination	Valeur
Fluxmètre	Précision	B	Faible	Données d'étalonnage	1 %
	Positionnement	A	Moyen	-	Estimée à 2 %
	Etalonnage	B	Important	Multiplicité de la mesure	(2,975 ± 0,39) %
Câble d'acquisition	Perte de données	B	Très faible	Donnée constructeur	ND*
Centrale d'acquisition	Perte de données	B	Très faible	Donnée constructeur	ND*
Traitement des données	Conversion du signal collecté en mV en kW.m ⁻²	B	Très faible	Coefficient de corrélation de la droite d'étalonnage	0

*ND : Non Disponible.

Tableau 19 : Détermination et quantification des sources d'incertitude sur le mesurage de l'éclairement énergétique apporté par la flamme

L'étalonnage du fluxmètre a été réalisé avant le début de la campagne d'essais sur une gamme d'éclairement énergétique de 10 à 100 kW.m⁻². Les résultats de l'étalonnage indiquent que l'incertitude sur le mesurage est dépendante de la quantité d'éclairement énergétique reçue à la surface de l'élément sensible. À partir de ces données, l'incertitude liée à la précision de l'appareil a été déterminée à (2,975 ± 0,39) %.

Le positionnement du fluxmètre sur le plan parallèle à celui du cône calorimètre n'a que peu d'incidence sur le mesurage de l'éclairement énergétique. En effet, le fluxmètre de même que l'échantillon doivent être centrés du mieux possible par rapport aux spirales radiatives, mais l'incertitude peut être levée dès lors que l'hypothèse d'uniformité de l'éclairement énergétique imposé par le cône calorimètre est vérifiée. Cette uniformité a d'ailleurs déjà été attestée (Boulet et al., 2012).

Par ailleurs, la distance séparant l'élément sensible du fluxmètre et la partie inférieure des spirales radiatives peut impliquer une erreur de mesure. Il ne s'agit pas à proprement parler d'une erreur sur le mesurage mais plutôt sur le réglage initial du dispositif expérimental.

Cette distance conditionne le réglage de la température des spirales et donc la quantité d'énergie rayonnée. Il n'existe pas de moyen de quantifier l'incertitude de mesure liée à la distance entre l'élément sensible du fluxmètre et le bord inférieur du cône calorimètre. En effet, cette distance ne peut être mesurée que grossièrement et le positionnement du fluxmètre est toujours approximatif. La norme ISO 5660 indique cependant qu'un écart de positionnement de plus ou moins 1 mm n'a pas d'incidence notable. Ceci a été vérifié lors de

campagnes internes au sein de l'Institut Pprime. Par mesure de sûreté, une valeur d'incertitude de 2 % sur le mesurage associée au positionnement du fluxmètre a été fixée.

La vérification avant essai a été réalisée en effectuant une mesure croisée de l'éclairement énergétique entre le fluxmètre utilisé pour les essais et un autre fluxmètre calibré selon les mêmes spécifications. Le protocole consiste à positionner le fluxmètre utilisé pour les essais puis à ajuster la température du cône calorimètre jusqu'à obtenir la valeur d'éclairement énergétique attendue. Cette valeur est considérée comme atteinte dès lors qu'elle est stabilisée et ne varie pas de plus de 1 % pendant une période de deux minutes. Dès lors, le fluxmètre est retiré et remplacé par celui de référence préalablement décrit. La même valeur d'éclairement énergétique doit être lue, avec une tolérance de 1 % et contrôlée comme dans le premier cas sur une période de deux minutes. Tout écart constaté impose une nouvelle mesure, jusqu'à ne plus constater aucun écart (où un écart compris dans les tolérances fixées) d'une part entre les deux valeurs d'éclairement énergétique collectées successivement et d'autre part concernant la stabilité des valeurs au cours du temps.

De ce fait, l'incertitude liée à la vérification avant emploi du fluxmètre est estimée à une valeur de 1 %.

Enfin, la dernière source d'incertitude provient de la conversion du signal obtenu en mV en kW.m⁻². Cette conversion est possible grâce à la régression linéaire obtenue lors de l'étalonnage de l'appareil. Plus cet étalonnage est réalisé précisément, plus le coefficient de corrélation de régression linéaire, qui représente l'incertitude liée à la conversion du signal est proche d'une valeur de 1. S'il atteint cette valeur, ce qui est le cas pour ce fluxmètre, aucune perte d'information n'est liée à la conversion du signal.

On peut estimer l'incertitude totale de la mesure d'éclairement énergétique réalisée à deux écarts types, ou à la racine carrée de la variance de l'ensemble des composantes de l'incertitude. L'incertitude totale de mesure étant la combinaison de celles observées sur la chaîne de mesure et de la répétabilité des essais. Celle-ci sera présentée en temps utile dans la prochaine section.

3.6.2.5 Résultat expérimentaux

Durant cette campagne d'essais, seuls les temps d'ignition et l'évolution de l'éclairement énergétique total imposé à la surface de l'échantillon ont été mesurés.

Cependant, du fait de la similitude observée entre les masses initiales et finales des échantillons et entre les temps d'ignition comparativement aux essais réalisés en CCAC, il est raisonnable de supposer que la décomposition thermique est similaire à celle observée lors des essais en CCAC à une concentration d'oxygène de 21 % [v/v] (Une étude de sensibilité menée par Marquis (Marquis et al., 2013) a d'ailleurs confirmé ce point). Les résultats sont alors présentés conjointement avec ceux déjà obtenus pour le matériau ABS.

La Figure 72 présente les résultats obtenus pour les différents éclaircissements énergétiques de référence. Les courbes pour chacun des éclaircissements énergétiques ont été choisies parmi tous les essais réalisés pour être les plus représentatives des phénomènes observés, les essais se révélant être très répétables, quel que soit l'éclairement énergétique initial prescrit.

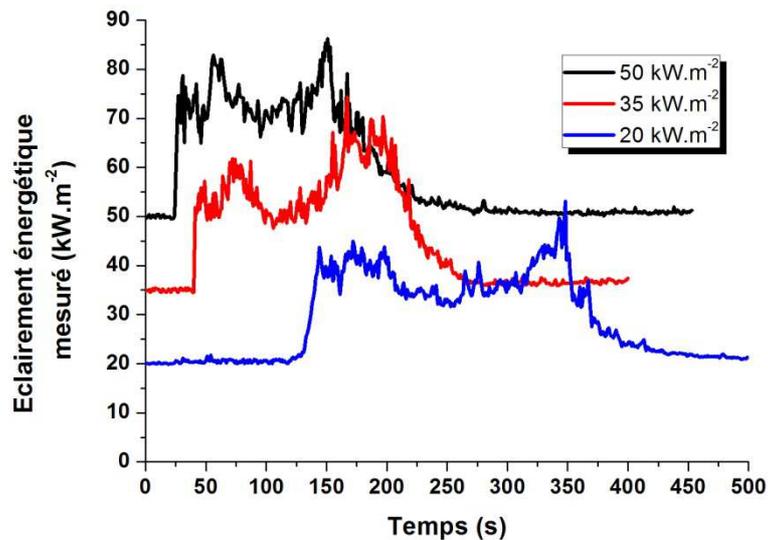


Figure 72 : Evolution de l'éclairement énergétique total imposé à la surface du matériau ABS pour les différentes conditions testées

Cette figure illustre le fait que l'éclairement énergétique, supposé constant lors des essais en cône calorimètre, varie drastiquement au cours du temps et ce, quel que soit l'éclairement énergétique prescrit en début d'essai. L'apparition de l'inflammation a pour effet une augmentation notable de l'éclairement énergétique imposé à l'échantillon. Celui-ci est largement supérieur à l'éclairement énergétique prescrit en début d'essai et ce quel que soit la valeur de ce dernier.

Au début de l'essai, une constance de l'éclairement énergétique est observée et la valeur de la consigne initiale est respectée. Dès lors que l'inflammation survient, la valeur d'éclairement énergétique reçue par l'échantillon va être modifiée au cours de l'essai en fonction des phénomènes chimiques en phase gazeuse et de la cinétique de décomposition du matériau. Suzuki et Wilkie (1995) ont étudié l'évolution de la décomposition de l'ABS à petite échelle en effectuant une analyse thermogravimétrique (ATG) du matériau, couplée à une analyse gazeuse par IRTF. Les auteurs montrent que l'émission des espèces gazeuses au cours de la décomposition de l'ABS n'est pas homogène et dépend fortement de la température de la phase solide. Ainsi, lorsque la décomposition s'amorce, le copolymère ABS se dépolymérise et le butadiène contenu dans la matrice solide est dégagé. Le premier pic d'éclairement énergétique constaté pour chacune des conditions étudiées et illustré par la Figure 72, est donc lié à l'oxydation en phase gazeuse de ce composé, qui permet l'inflammation du mélange. En outre, l'établissement de la flamme et l'atteinte de ce premier pic est d'autant plus rapide, que l'éclairement énergétique prescrit en début d'essai est important. En effet, alors que pour les éclairements énergétiques initiaux de 35 et de 50 kW.m⁻², le premier pic est atteint quasiment instantanément, à 20 kW.m⁻², l'augmentation de l'éclairement énergétique jusqu'au premier pic est plus progressive (environ 10 s). Cette tendance indique que plus l'éclairement énergétique initial est important plus l'établissement de la flamme est rapide. Après l'atteinte de ce premier pic, la valeur d'éclairement énergétique tend à se stabiliser. Avec l'augmentation de l'éclairement énergétique à la surface du matériau, la température de la matrice solide augmente et permet le dégagement de composés aromatiques et notamment du styrène. Directement après l'émission de ces composés, l'acrylonitrile est également dépolymérisé et participe au phénomène de combustion. Le second pic observé sur la Figure 72 correspond donc à l'oxydation de l'ensemble des composés aromatiques, émis sur une courte période, et de l'acrylonitrile. Dès lors que les quantités de composés aromatiques émises et notamment du styrène décroissent, la valeur de l'éclairement énergétique se stabilise et atteint un état de quasi équilibre (de 75 à

150 s pour l'éclairement énergétique de 50 kW.m^{-2} , de 100 à 150 s pour celui de 35 kW.m^{-2} et de 200 à 300 s pour celui de 20 kW.m^{-2}). À ce stade, la quasi-totalité des composés aromatiques ont été émis et ne participent à la réaction de combustion que le butadiène et l'acrylonitrile. La valeur d'éclairement énergétique est donc stable pour un temps avant d'augmenter à nouveau vers un troisième et dernier pic. Ce pic n'est pas lié à l'évolution chimique de la matrice solide mais bien à son évolution physique. En effet, l'épaisseur de l'échantillon, à ce stade, a fortement diminué et la décomposition de l'échantillon est influencée par le retour thermique depuis la face arrière du matériau (phénomène déjà énoncé dans ce chapitre). La valeur de l'éclairement énergétique est alors en lien étroit avec la cinétique de décomposition du matériau. Plus le matériau est décomposé rapidement plus les émissions gazeuses sont intenses. Durant cette dernière phase, la flamme est donc contrôlée par la quantité de gaz combustible émise par la réaction de décomposition de l'ABS, qui augmente jusqu'à ce que la quantité de matériau solide devienne limitante. Dès lors, les émissions gazeuses diminuent et la flamme décroît en termes de hauteur et d'intensité lumineuse jusqu'à disparaître.

L'évolution de l'éclairement énergétique est donc à mettre en lien avec la cinétique de décomposition du matériau. La Figure 73 présente conjointement les pertes de masse observées pour le matériau ABS et l'évolution des éclaircissements énergétiques totaux mesurés pour chaque condition d'essai. Les différences observées en termes de décalage temporel entre les éclaircissements énergétiques et les vitesses de perte de masse sont dues au traitement analytique des courbes de vitesse de perte de masse qui ont fait l'objet d'un lissage par moyenne mobile alors que les courbes d'éclairement énergétique n'ont reçu aucun traitement.

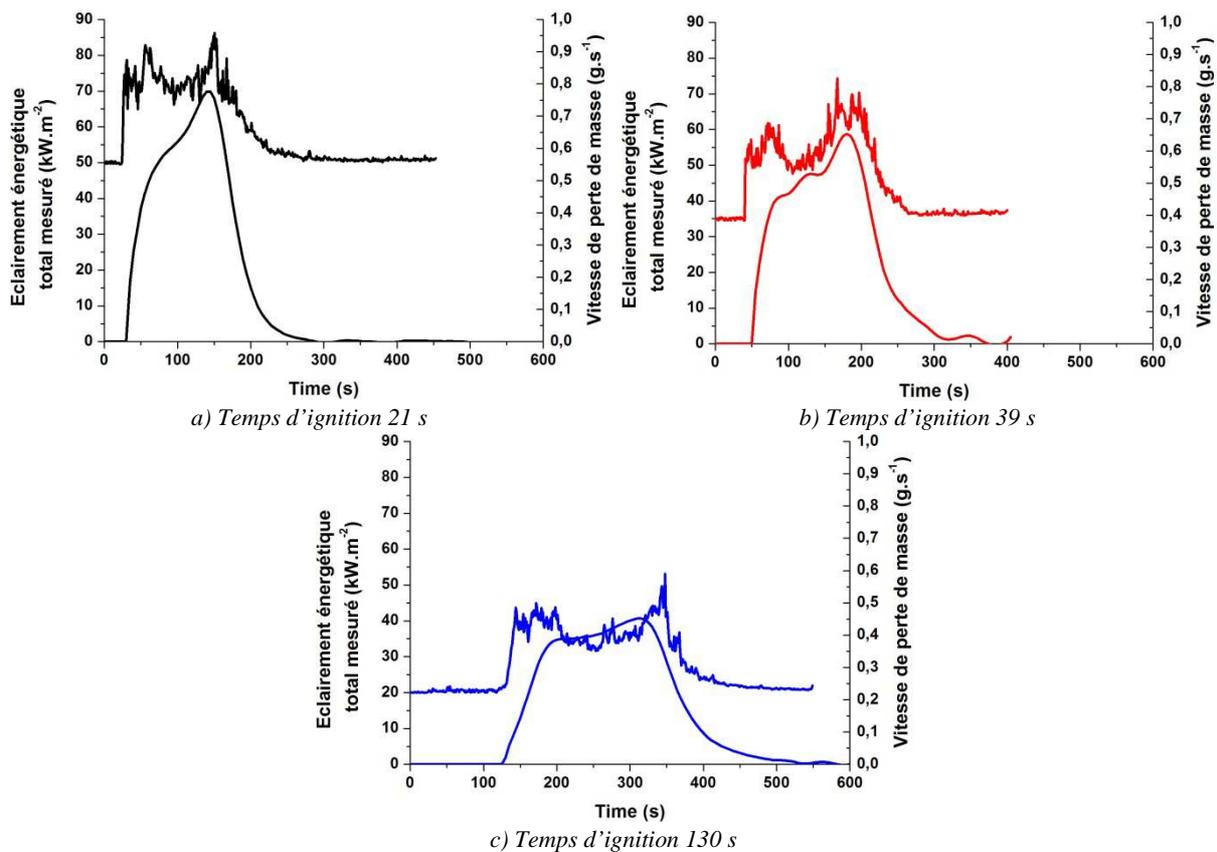


Figure 73: Evolution de l'éclairement énergétique imposé à la surface du matériau ABS et des vitesses de perte de masse pour des valeurs d'éclairement énergétique prescrites de (a) 50 kW.m^{-2} , (b) 35 kW.m^{-2} , (c) 20 kW.m^{-2}

Les cinétiques d'évolution de l'éclairement énergétique sont très similaires en termes de forme mais différent dans le temps. Comme démontré lors de l'analyse des vitesses de perte de masse pour le matériau ABS, du fait de la différence d'énergie totale apportée aux échantillons en fonction de l'éclairement énergétique, la décomposition thermique se produit plus ou moins rapidement. Cette tendance est directement transposable à l'évolution de l'éclairement énergétique mesuré.

L'évolution des éclairagements énergétiques totaux mesurés (cf. Figure 72) montre que la valeur de consigne fixée au début du test est maintenue, tant qu'une flamme n'est pas associée à la décomposition en phase solide du matériau ABS. Dès lors que l'inflammation a lieu, les données concernant la vitesse de perte de masse doivent nécessairement être corrigées et ce jusqu'à retrouver la valeur de consigne en fin d'essai.

La valeur de consigne n'est, par ailleurs, pas parfaitement retrouvée en fin d'essai à cause d'un biais expérimental lié au refroidissement du fluxmètre. En effet, le corps de celui-ci étant à température ambiante dans l'environnement de décomposition, certains gaz de décomposition condensent, au cours de l'essai, à la surface de celui-ci et notamment sur l'élément sensible. Ceci a eu pour effet une perturbation de la mesure, même si cet impact est relativement faible. En effet, la plus grande différence observée entre l'éclairement énergétique prescrit initialement et celui atteint en fin d'essai est de 2 kW.m^{-2} (cf. Figure 72). Ce biais expérimental a déjà été constaté par Rhodes (Rhodes, 1994), qui recommande d'augmenter la température de refroidissement du fluxmètre jusqu'à une valeur de 65°C pour éviter ces phénomènes de condensation. Cependant, l'utilisation d'eau chaude pour assurer le refroidissement du fluxmètre demande d'une part, un contrôle très précis de la température de l'eau et d'autre part, une recalibration spécifique qui n'a pas pu être réalisée.

Pour chacune des conditions testées, une analyse complète a été menée pour déterminer la valeur maximale d'éclairement énergétique atteinte, la quantité totale et moyenne d'éclairement énergétique reçu aux échantillons au cours des essais et la quantité d'éclairement énergétique attribuable au processus de flamme. Les résultats sont présentés dans le Tableau 20. Il faut noter par ailleurs que la valeur d'éclairement énergétique attribuée à la flamme est une valeur estimée (désignée par la suite indifféremment comme mesurée ou estimée). Il est en effet, impossible à ce stade de déterminer la part de l'éclairement énergétique liée à la flamme de celle fournie par le cône.

	Eclairage énergétique initial								
	50 kW.m ⁻²				35 kW.m ⁻²		20 kW.m ⁻²		
	Exp ₁	Exp ₂	Exp ₃	Exp ₄	Exp ₁	Exp ₂	Exp ₁	Exp ₂	Exp ₃
Eclairage énergétique imposé : valeur totale (kW.m ⁻²)	88	90	85	86	77	74	52	53	54
Eclairage énergétique imposé : impact de la flamme (kW.m ⁻²)	38	40	35	36	42	39	32	33	34
Moyenne de l'éclairage énergétique sur la durée de la combustion : valeur totale (kW.m ⁻²)	69	70	67	69	51	54	33	34	35
Moyenne d'éclairage énergétique sur la durée de la combustion : impact de la flamme (kW.m ⁻²)	19	20	17	19	16	19	13	14	15
Moyenne des essais : éclairage énergétique moyen imposé par la flamme (kW.m ⁻²)	18,75 ± 1,26 ¹				17,5 ± 2,12		14 ± 1		
Ratio de l'éclairage énergétique de la flamme (%)	27,3				33,5		41,2		
Quantité totale d'énergie imposée due à la flamme (aire sous la courbe) (MJ.m ⁻²)	3,6	3,4	2,9	4,1	3,7	4,2	2,7	4,4	4,8
Moyenne des essais : Quantité totale d'énergie imposée due à la flamme (aire sous la courbe) (MJ.m ⁻²)	3,5 ± 0,49				3,95 ± 0,35		3,97 ± 1,15		
<i>*Note: Tous les résultats obtenus et exploitables sont présentés pour chaque condition</i>									

Tableau 20 : Présentation des valeurs maximums, moyennes et totales d'éclairage énergétique imposé à la surface du matériau pour les différentes conditions d'essai.

Les données consignées dans le Tableau 20 et notamment les deux premières lignes, illustrent le fait que les valeurs d'éclairage énergétique imposées à la surface sont très largement supérieures à celle prescrites initialement, dès lors que la combustion s'établit à la surface de l'échantillon. En effet, les valeurs maximales mesurées peuvent atteindre, en fonction de l'éclairage énergétique initial considéré, de 180 à 270 % de la valeur prescrite au début de l'essai. Par ailleurs, pour l'éclairage énergétique le plus faible, l'éclairage énergétique imposé par la flamme peut surpasser celui imposé initialement. Cette observation doit toutefois être considérée avec prudence car elle ne concerne qu'une très courte période de temps. Toujours concernant les valeurs de pic d'éclairage énergétique en fonction de la condition initialement imposée, il est intéressant de remarquer que celles-ci sont assez similaires dans la mesure où elles s'étendent de 33 kW.m⁻² à 42 kW.m⁻², avec une valeur moyenne calculée de 37 kW.m⁻².

¹ Seules les incertitudes associées à la répétabilité sont données ici, à titre informatif. Dès lors, les résultats seront présentés avec l'incertitude globale de mesure calculée selon les informations données en section précédente.

Les valeurs moyennes d'éclairement énergétique total sont également disponibles dans le Tableau 20. Pour plus de clarté, elles sont également présentées en Figure 74.

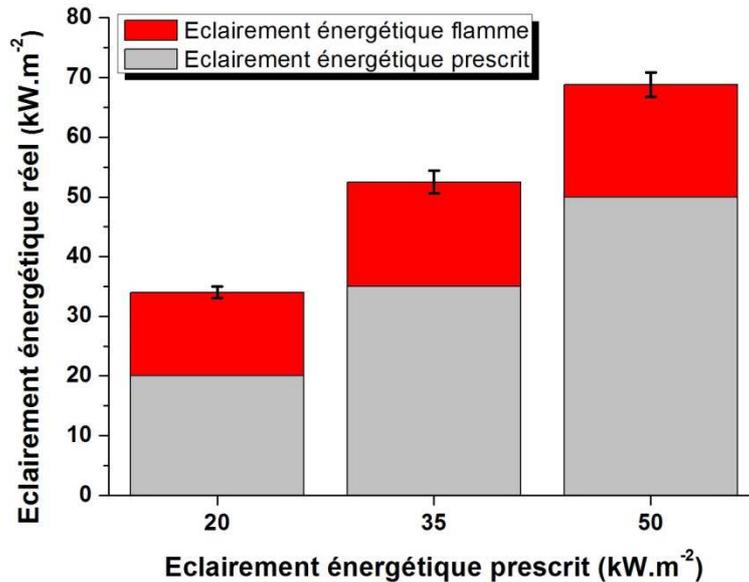


Figure 74 : Eclairement énergétique moyen réellement imposé à la surface de l'échantillon en fonction de l'éclairement énergétique prescrit

Leur analyse montre qu'elles sont dans la même plage de valeur pour les valeurs hautes d'éclairement énergétique (*i.e.* $(18,75 \pm 2,04)$ kW.m⁻² pour 35 kW.m⁻² prescrit et $(17,5 \pm 1,92)$ kW.m⁻² pour 50 kW.m⁻² prescrit), alors que pour l'éclairement énergétique initial de 20 kW.m⁻², la valeur moyenne d'éclairement énergétique imposé par la flamme est sensiblement plus faible ($(14 \pm 0,99)$ kW.m⁻²). Cette constatation permet d'affirmer que la quantité d'énergie libérée par la flamme est dépendante de l'éclairement énergétique prescrit initialement. Celui-ci impacte fortement la décomposition thermique du matériau. Plus il est important et plus la décomposition thermique du matériau s'effectue rapidement. De ce fait, la quantité de gaz combustibles impliqués dans le phénomène de combustion est plus importante et le rayonnement de la flamme est plus intense. De précédents travaux (Beaulieu, 2005; Yu & Zhou, 2014) ont apporté la preuve que la structure de la flamme en cône calorimètre peut être scindée en deux parties : une zone située à la base de la flamme où la concentration de gaz de pyrolyse est maximale et une zone de flamme à proprement parler où les gaz combustibles sont mélangés à l'oxygène présent et oxydés pour former la flamme. C'est dans cette dernière zone que se produisent les réactions exothermiques d'oxydation génératrices d'énergie et où les espèces gazeuses excitées libèrent de l'énergie sous forme radiative. Alors que le niveau d'éclairement énergétique imposé à la surface du matériau augmente, la quantité de gaz dégagée par la décomposition thermique augmente d'autant et le volume occupé par les deux zones augmente. De ce fait, la quantité totale d'énergie imposée par la flamme et transmise à la surface du matériau est liée à la forme et à la hauteur de flamme. Cette hauteur de flamme est cependant limitée et au-delà d'un certain niveau d'éclairement énergétique imposé à la surface de l'échantillon, elle atteint une valeur asymptotique. Ceci explique pourquoi les différences observées en termes de valeur d'éclairement énergétique liée à la flamme sont plus importantes entre 20 kW.m⁻² et 35 kW.m⁻² qu'entre 35 kW.m⁻² et 50 kW.m⁻². Ce résultat mériterait tout de même d'être appuyé par des investigations complémentaires faisant intervenir plus d'éclairissements énergétiques initialement prescrits.

La dernière partie du Tableau 20 présente la somme totale d'énergie reçue par l'échantillon provenant de l'éclairage énergétique du cône calorimètre et de la flamme. Les valeurs moyennes présentées montrent des résultats très similaires qui semblent ne pas dépendre de la condition d'éclairage énergétique initiale imposée à la surface du matériau. Ainsi, quel que soit l'éclairage énergétique initial, l'énergie totale libérée par la flamme n'est liée qu'à la quantité de matériau dégradée. L'énergie totale de la flamme est dégagée sur un temps plus ou moins long, directement dépendant de la cinétique de décomposition du matériau.

Pour compléter l'analyse, la Figure 75 montre qu'une corrélation peut être établie entre l'éclairage énergétique imposé à la surface de l'échantillon et la vitesse de perte de masse lors de la phase de décomposition avec flamme du matériau ABS. Cette figure confirme l'existence d'une linéarité entre la vitesse de perte de masse et l'éclairage énergétique reçu à la surface de l'échantillon. Elle permet d'alimenter l'analyse menée dans les premières sections du Chapitre 2. En outre, cette figure présente les moyennes de vitesse de perte de masse pour l'éclairage énergétique prescrit en début d'essai, puis corrigé analytiquement selon le coefficient af_{Emp} défini en section 3.6.2.1 et enfin corrigé expérimentalement selon les résultats obtenus dans cette section.

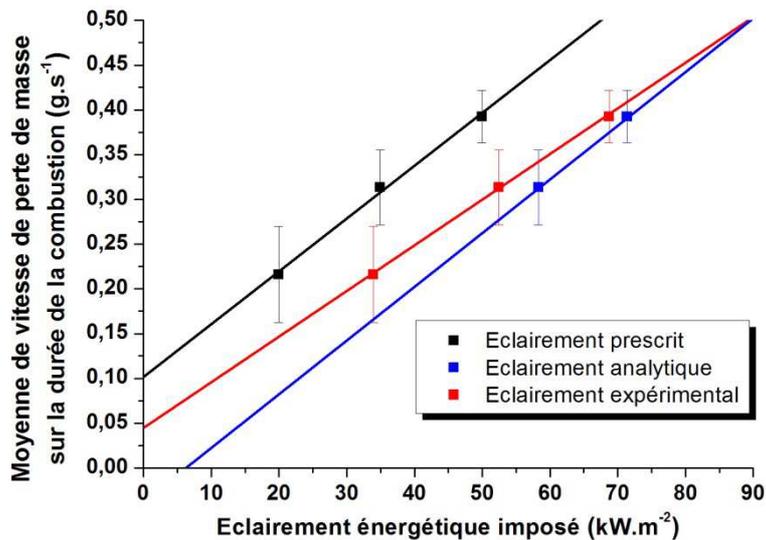


Figure 75 : Moyenne de la vitesse de perte de masse en fonction de l'éclairage énergétique prescrit et corrigé analytiquement et expérimentalement

Dans chacun des cas, la linéarité dans l'évolution de la vitesse moyenne de perte de masse est respectée. En outre les résultats sont très différents en fonction de l'éclairage énergétique considéré.

À partir de ces résultats et selon la formule développée par Tewarson (Tewarson & Pion, 1976) et adaptée par Drysdale (Drysdale, 2011) (cf. Equations 6 et 7), il est possible de déterminer l'enthalpie de gazéification du matériau ABS. Les résultats sont présentés dans le Tableau 21.

		Enthalpie de gazéification ΔH_g (KJ.g ⁻¹)
Eclairage énergétique prescrit (kW.m ⁻²)	20	0,82
	35	0,99
	50	1,13
Eclairage énergétique corrigé selon af_{Emp} (kW.m ⁻²)	58,33	1,64
	71,42	1,60
Eclairage énergétique déterminé expérimentalement (kW.m ⁻²)	34	1,39
	52,5	1,48
	68,75	1,55

Tableau 21 : Présentation des valeurs de chaleur latente de décomposition en fonction de l'éclairage énergétique prescrit, corrigé selon af_{Emp} et déterminé expérimentalement.

Les résultats du Tableau 21 montrent des variations importantes de l'enthalpie de gazéification en fonction de l'éclairage énergétique considéré pour le calcul. Cela confirme l'importance de la détermination de l'éclairage énergétique imposé par la flamme qui peut modifier considérablement l'appréciation globale de la réaction au feu d'un matériau. En outre, les valeurs déterminées par la méthode analytique sont assez éloignées de la valeur de référence définie par Tewarson de 2,6 KJ.g⁻¹ (Tewarson, 2013).

Enfin, sont présentés en Figure 76 les résultats obtenus quant à la quantification de l'éclairage énergétique de la flamme estimé pour le matériau ABS pour comparaison avec les matériaux ayant déjà fait l'objet d'une étude (cf. Tableau 18).

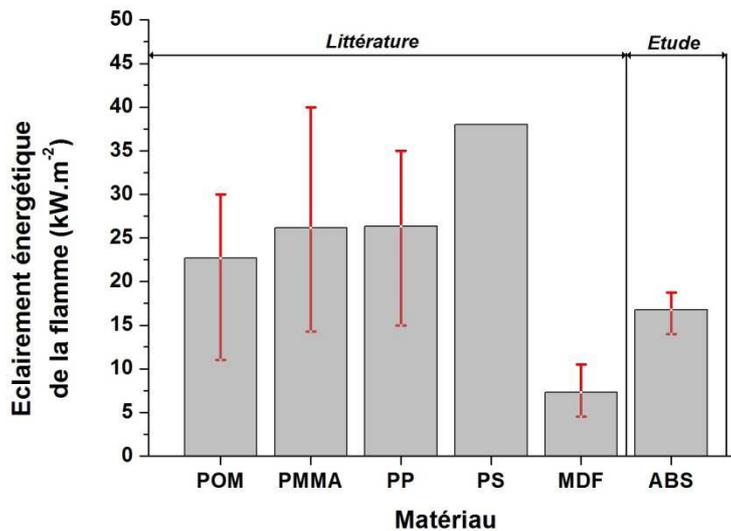


Figure 76 : Comparaison des éclairages énergétiques de flamme obtenus pour l'ABS aux matériaux ayant déjà fait l'objet d'une étude

Les résultats montrent que la moyenne de l'éclairage énergétique dû à la flamme pour le matériau ABS, est légèrement inférieure à celles observées pour les autres matériaux thermoplastiques. Cependant, les résultats obtenus sont comparables en considérant l'étendue des valeurs. L'étendue des valeurs obtenues pour l'ABS étant nettement inférieure à celles observées pour les autres matériaux.

Peu d'étude visant à déterminer l'impact énergétique de la flamme ont été menées à ce jour en CC. Il n'existe donc pas à proprement parler de points de comparaison permettant d'attester de la validité des résultats obtenus.

3.6.2.6 Apport des résultats expérimentaux à la détermination analytique

Les résultats concernant la quantification de l'éclairement énergétique du à la flamme apportent une référence, permettant d'affirmer ou d'infirmer la propension du modèle analytique (présenté en section 3.6.2.1) à déterminer l'éclairement énergétique provenant de la flamme. La présente section vise donc à corriger le coefficient af_{Emp} préalablement déterminé en implémentant les résultats obtenus expérimentalement dans le calcul de ce coefficient.

À partir des données obtenues et présentées en section précédente, le coefficient af_{Exp} peut être calculé grâce à l'équation suivante :

$$\overline{\dot{q}_f''} * a_{f_{Exp}} = \dot{q}_{cône}'' \Leftrightarrow a_{f_{Exp}} = \frac{\dot{q}_{cône}''}{\overline{\dot{q}_f''}} \quad (3)$$

Avec :

$\overline{\dot{q}_f''}$: Moyenne de l'éclairement énergétique apporté par la flamme estimé expérimentalement pour la durée de la combustion (kW.m^{-2})

$\dot{q}_{cône}''$: Eclairement énergétique initialement prescrit et supposé constant à la surface du matériau par le cône calorimètre (kW.m^{-2})

af_{Exp} : Coefficient expérimental représentant la quantité de perte de masse attribuable à l'énergie libérée par la flamme

Grâce à l'équation (3), les coefficients af_{Exp} ont été déterminés pour les deux conditions préalablement étudiées à des valeurs respectives de 0,71 pour un éclairement énergétique de 50 kW.m^{-2} et de 0,65 pour celui de 35 kW.m^{-2} . Ces valeurs sont en accord avec celles estimées par méthode inverse en premier lieu, avec le coefficient af_{Emp} (0,7 et 0,6 pour rappel). Les corrections effectuées sur les coefficients, la Figure 77 présente les cinétiques de décomposition du matériau ABS à des concentrations d'oxygène de 21 % [v/v] et de 0 % [v/v], déterminées expérimentalement ainsi que les courbes obtenues par l'utilisation des coefficients af_{Emp} et af_{Exp} .

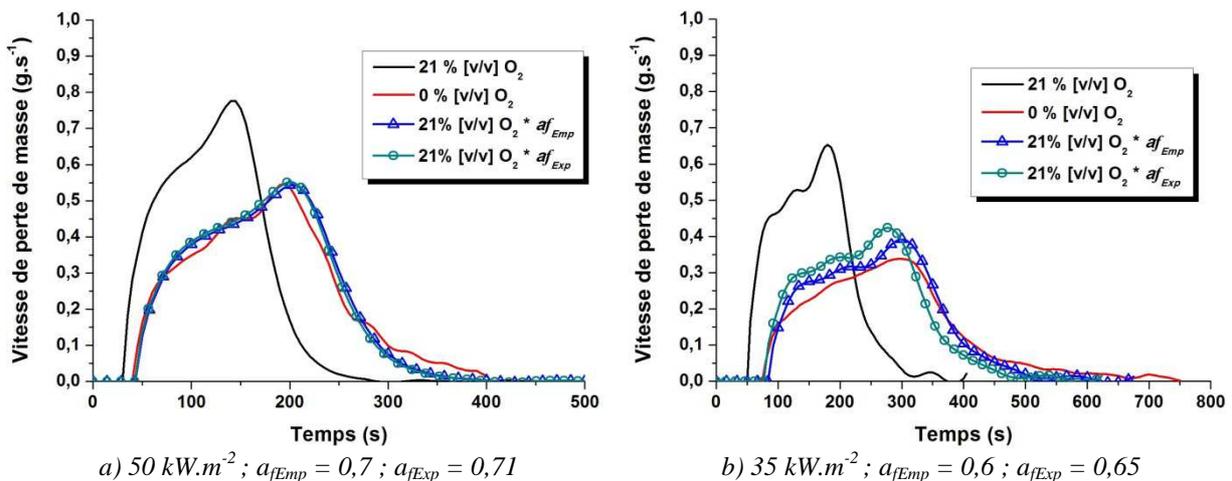


Figure 77 : Cinétiques de décomposition en CCAC du matériau ABS à une concentration d'oxygène de 21 et 0 % [v/v] O₂ et courbes modifiées selon les coefficients af_{Emp} et af_{Exp}

Les résultats de la Figure 77 montrent que les différences observées entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus lors de la détermination analytique sont très minimes. Pour

l'éclairement énergétique initial de 50 kW.m^{-2} , le coefficient af reste quasiment inchangé, tandis qu'il varie légèrement pour le niveau d'éclairement énergétique prescrit de 35 kW.m^{-2} . À partir de ce nouveau coefficient af_{Exp} les valeurs totales d'éclairement énergétique ont été recalculées. Elles sont présentées en Figure 78 pour comparaison avec celles obtenus grâce au coefficient af_{Emp} d'une part et aux essais expérimentaux d'autre part.

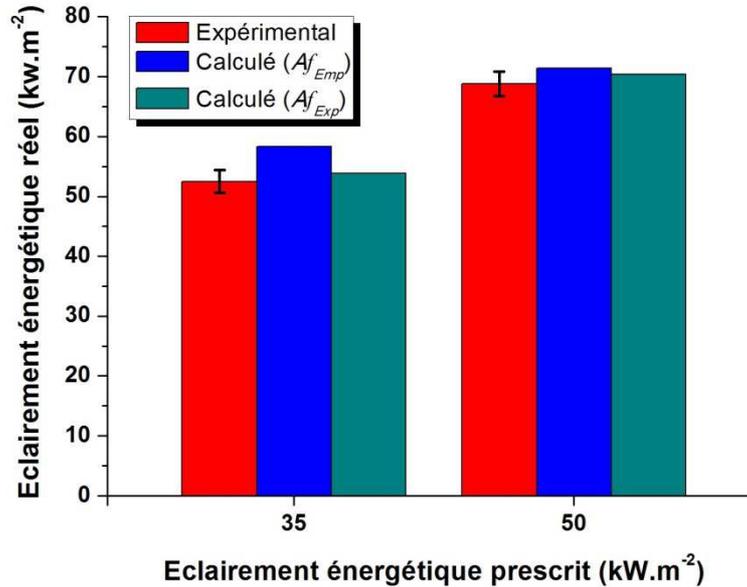


Figure 78 : Eclairages énergétiques réels appliqués à la surface de l'échantillon d'ABS déterminés analytiquement et expérimentalement

La Figure 78 montre que la correction du coefficient af est bénéfique. En effet, les éclairages énergétiques totaux calculés à l'aide du coefficient af_{Exp} sont plus proches des résultats expérimentaux que ceux calculés avec le coefficient af_{Emp} . Les résultats obtenus avec l'utilisation du coefficient af_{Exp} sont dans la gamme de ceux obtenus expérimentalement en considérant l'incertitude.

En outre, il faut prendre en compte que le coefficient af_{Emp} est évalué empiriquement depuis la comparaison des cinétiques de perte de masse. Ainsi, il peut être biaisé par l'analyse de ces données expérimentales faisant l'objet d'incertitudes. Le nombre de résultats obtenus est trop restreint pour apporter une conclusion franche sur l'utilisation d'un tel coefficient, permettant de quantifier l'impact énergétique de la flamme. Cependant, la méthode semble être, *a priori*, valable pour déterminer la variation de cinétique imputable à l'apport énergétique de la flamme entre une décomposition thermique s'opérant en présence ou en absence d'oxygène.

3.7 Bilan des essais de mesure de l'éclairement énergétique de flamme

Une campagne de mesure expérimentale visant à déterminer l'énergie supplémentaire apportée par la flamme pour le matériau ABS a permis de mettre en lumière nombre de tendances et d'émettre des hypothèses qui peuvent être utilisées dans le développement du modèle.

Les résultats montrent que l'évolution de l'éclairement énergétique lorsqu'une flamme est associée à la décomposition thermique du matériau est similaire quel que soit l'éclairement énergétique initial imposé à la surface du matériau. L'ignition et l'établissement de la flamme sont liés aux conditions de ventilation, comme constaté lors de l'analyse des essais en CCAC.

Ils sont aussi liés à la quantité de gaz combustibles disponible à la surface du matériau, elle-même dépendante du niveau d'énergie reçu par l'échantillon. La cinétique de l'éclairement énergétique apporté par la flamme est, par ailleurs, dépendante des espèces gazeuses impliquées dans le phénomène de combustion et peut varier au cours du temps en fonction des gaz émis par la décomposition thermique du matériau et des réactions chimiques en phase gazeuse.

En complément, la cinétique de décomposition est très largement dépendante de la quantité d'énergie imposée à la surface de l'échantillon. Une corrélation parfaite peut être établie entre les valeurs d'éclairement énergétique apporté par la flamme mesurées et les vitesses de perte de masse du matériau. En ce sens, l'étude de l'énergie libérée par la flamme revêt un intérêt tout particulier, car ce paramètre illustre les interactions fortes qui existent entre la décomposition en phase solide et les phénomènes intervenant en phase gazeuse.

Les résultats montrent que l'éclairement énergétique reçu à la surface de l'échantillon peut être largement supérieur à celui initialement prescrit. Alors que les valeurs de pics instantanées peuvent atteindre deux fois la valeur prescrite, les valeurs moyennes peuvent atteindre 40 % de celle-ci. De plus, plus l'éclairement énergétique prescrit est faible plus la proportion de celui apporté par la flamme est importante au regard de l'éclairement énergétique total. Il existe en outre une dépendance entre l'éclairement énergétique imposé par la flamme et celui prescrit en début d'essai. La valeur moyenne de l'éclairement énergétique apporté par la flamme est d'autant plus importante que la valeur d'éclairement énergétique prescrit est grande. Cette observation implique que l'énergie apportée par la flamme est dépendante de la quantité de gaz combustible impliquée dans le phénomène de combustion. En effet, plus la quantité de gaz émergeant du solide, et donc provenant de la décomposition thermique est importante plus le nombre de réactions se produisant dans la flamme est important, ce qui augmente d'autant son potentiel énergétique.

Ces observations démontrent que l'utilisation directe des courbes de perte de masse est hasardeuse et est associée à une erreur très importante. En effet, alors que la cinétique de décomposition d'un matériau est supposée correspondre à une valeur d'éclairement énergétique constante à la surface du matériau, elle correspond en fait à une décomposition dynamique au cours de laquelle, la valeur de l'éclairement énergétique impactant la surface du matériau peut être modifiée et évoluer au cours du temps. Ce point a par ailleurs déjà été souligné par les travaux de Hopkins, Rhodes et Quintiere (Hopkins, 1995; Rhodes & Quintiere, 1996) mais aussi plus récemment (Beaulieu & Dembsey, 2008; Li et al., 2015).

Ainsi, même si des mesures telles que celles présentées dans ce mémoire pour la détermination de l'impact de la flamme sont complexes et chronophages, elles n'en sont pas moins nécessaires pour déterminer avec plus de précision la réaction au feu d'un matériau.

Enfin, même si le protocole mis en place a permis la mesure de l'énergie liée à la présence d'une flamme à la surface du matériau ABS, il reste de nombreux points à éclaircir sur les composants de cet apport énergétique. Comme précédemment énoncé, les mesures n'ont pas permis de dissocier les composantes radiatives et convectives de l'énergie.

La détermination de l'éclairement énergétique imposé par la flamme à la surface du matériau ne constitue qu'une première étape à la compréhension de son impact sur la décomposition thermique du matériau. En effet, la notion de rayonnement fait inévitablement apparaître toutes les problématiques liées à la caractérisation spectrale des sources radiatives et de leurs cibles. Lors de cette campagne d'essais, aucune mesure n'a été réalisée ni sur les propriétés radiatives de la flamme (quantité de suies, émissivité, émittance, transparence, etc.)

ni sur les propriétés du matériau (réflectivité, absorptivité, etc.). Ainsi, il ne faut pas tirer de conclusions trop hâtives sur les résultats obtenus et il est à ce stade plus prudent d'utiliser l'éclairement énergétique total mesuré. Il existe effectivement de nombreux pièges liés à l'attribution directe des valeurs mesurées à la présence de la flamme. Un biais typique lié à cette attribution peut être illustré par l'hypothèse de flamme transparente. En effet, rien n'indique que la flamme n'inhibe pas une part de l'éclairement énergétique transmis par le cône calorimètre ou a pour effet une diminution du facteur de vue du fluxmètre. En ce sens, la part d'énergie mesurée attribuée à la présence de la flamme serait sous-évaluée et celle attribuée à la présence du cône surévaluée.

3.8 Discussion du chapitre

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre ont permis de fournir des données d'entrées nécessaires à la validation du modèle. Les cinétiques de décomposition des deux matériaux ABS et EPDM peuvent dès lors faire l'objet d'une application du modèle. Le caractère très différent des deux matériaux constitue un apport conséquent dans le cadre de l'évaluation du métamodèle développé et de son application.

Par ailleurs, l'étude des cinétiques de décomposition et des régimes de combustion de l'ABS et de l'EPDM apportent des informations importantes sur leur réactivité en phases solide et gazeuse. Les informations obtenues ont ainsi permis de démontrer les interactions entre les phénomènes occurrents en phase solide et en phase gazeuse des matériaux, mais également de dissocier des phénomènes intervenant en phase gazeuse qui ne sont liés qu'à l'utilisation du dispositif expérimental du CCAC. En outre, l'étude montre que le comportement de la phase solide ne peut être dissocié de celui de la phase gazeuse tant celle-ci peut avoir un impact sur la décomposition thermique. Il est cependant possible de définir les interactions et des moyens de les prendre en compte. Ce point est primordial dans le cadre du développement du modèle prédictif, qui a pour vocation de prédire les phénomènes intervenant en phase solide.

Dans le cadre de l'intégration dans le modèle d'une dynamique énergétique reçue à la surface du matériau, les expériences relatives à la détermination de l'éclairement énergétique lié à la flamme se révèlent être d'une grande aide pour déterminer les limites à prendre en compte concernant les paramètres d'entrée du modèle.

Les mesures de l'éclairement énergétique de la flamme sur le matériau ABS, montrent que des différences de cinétiques peuvent être mises en lien de manière analytique. Dans cette optique, l'utilisation de la corrélation établie peut constituer un apport conséquent, certes dans le développement du modèle mais également dans le cadre de la détermination de la réaction au feu des matériaux d'une manière générale. En effet, l'existence d'une telle corrélation peut permettre à terme d'éviter la réalisation de nombre d'essais expérimentaux. Cependant, les expérimentations n'ayant pas été menées en CCAC, il n'est pas possible de conclure sur l'opportunité d'utiliser une telle corrélation pour déterminer l'apport énergétique de la flamme et son influence sur la cinétique de décomposition et ce à quelle que soit la concentration d'oxygène. En outre, si cette hypothèse peut être prouvée au moyen d'essais complémentaires, il est peut être possible de déterminer une tendance sur l'évolution du coefficient déterminé et de prouver ou non sa linéarité.

Pour les matériaux dont la réactivité en phase solide est liée à la concentration d'oxygène, il existe encore de larges zones d'ombre quant à l'influence de l'oxygène en phase solide du matériau. Bien que l'identification de la participation de l'oxygène à la

décomposition en phase solide du matériau constitue déjà un résultat en soi, les verrous permettant de quantifier son impact n'ont pas encore été identifiés et encore moins levés.

Les deux campagnes d'essais dont les résultats sont présentés dans ce chapitre permettent de mettre en perspective les limites d'application du métamodèle et les imprécisions pouvant être associées à son utilisation. Toutes ces limites constituent un frein à l'application du métamodèle et restreignent, à ce stade, son utilisation à une échelle réduite. Un important travail reste à mener pour implémenter d'une manière ou d'une autre dans le métamodèle, la considération notamment de la dynamique de l'éclairement énergétique et de l'impact sur la phase solide de la concentration d'oxygène dans le milieu.

APPLICATION DU MODELE PREDICTIF AUX MATERIAUX DE TRANSPORT ROUTIER

SOMMAIRE DU CHAPITRE

4.1	Préambule à l'application des métamodèles	169
4.2	Application du métamodèle aux résultats ABS	172
4.2.1	Métamodèle à schéma complet	172
4.2.2	Métamodèle à schéma réduit	181
4.2.3	Métamodèle à schéma réduit exclusif	190
4.2.4	Conclusions sur la construction des métamodèles - matériau ABS	197
4.2.5	Evaluation de la capacité prédictive des métamodèles - matériau ABS	199
4.3	Application du métamodèle aux résultats EPDM	207
4.3.1	Métamodèle à schéma complet	207
4.3.2	Conclusions sur la construction des métamodèles - matériau EPDM	222
4.3.3	Métamodèles basés sur un schéma complet : EPDM	223
4.4	Discussion du chapitre	228

L'objectif de ce chapitre est de présenter la construction, l'emploi et la validation de métamodèles basés sur l'utilisation de la méthodologie des surfaces de réponse, tels qu'introduits au Chapitre 2, pour les deux matériaux de l'étude, l'ABS et l'EPDM.

La première section a pour objet la présentation de la construction des métamodèles pour les deux matériaux. Elle introduit les sous-modèles utilisés comme base pour la construction des métamodèles et décrit précisément les conditions de cette construction. Sont ensuite présentés pour rappel les critères de validation permettant d'attester de la qualité des prédictions obtenues avec un métamodèle, en fonction des seuils introduits au Chapitre 2.

Les deuxièmes et troisièmes sections présentent les résultats obtenus en termes de prédiction de la décomposition thermique via l'utilisation de différents métamodèles. Plusieurs métamodèles construits à partir de différents ordres et prenant en compte un nombre de variables expliquées connues distinct, sont présentés et les résultats obtenus grâce à leur

emploi analysés en détails. L'analyse permet de statuer sur le métamodèle le plus opportun à utiliser pour chaque matériau.

Enfin, la dernière section ouvre une discussion sur les résultats obtenus et, plus globalement, sur l'utilisation et la validation des métamodèles.

4.1 Préambule à l'application des métamodèles

Plusieurs métamodèles polynomiaux sont utilisés dans ce chapitre pour reproduire numériquement les résultats expérimentaux de décomposition thermique des matériaux ABS et EPDM. L'ordre des métamodèles a volontairement été restreint, en accord avec les conclusions du Chapitre 2. Ainsi, seuls les ordres deux et trois sont étudiés. Ceux-ci sont présentés ci-dessous, pour rappel, sous leur forme développée (Equations 31 et 32), offrant ainsi une vue globale des interactions prises en compte.

$$\hat{y} = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_1X_2 + a_4X_1^2 + a_5X_2^2 + a_6X_1^2X_2 + a_7X_1X_2^2 + a_8X_1^2X_2^2 \quad \text{Eq. (32)}$$

$$\hat{y} = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_1X_2 + a_4X_1^2 + a_5X_2^2 + a_6X_1^2X_2 + a_7X_1X_2^2 + a_8X_1^2X_2^2 + a_9X_1^3 + a_{10}X_2^3 + a_{11}X_1^3X_2 + a_{12}X_1X_2^3 + a_{13}X_1^3X_2^2 + a_{14}X_1^2X_2^3 + a_{15}X_1^3X_2^3 \quad \text{Eq. (33)}$$

Chaque sous-modèle est appliqué aux deux matériaux et ce pour chaque pas de temps pour lesquels des données expérimentales sont disponibles. Il faut noter que les sous-modèles ne peuvent pas être construits différemment les uns des autres. Par conséquent, le sous-modèle n doit intégrer le même nombre de variables expliquées connues que le sous-modèle $n+1$. En outre, les différences de cinétique observées (certaines dégradations s'effectuant sur une plage de temps beaucoup plus importante), notamment dans le cas de l'ABS, impliquent que des données ne sont pas forcément disponibles pour chaque condition et à chaque pas de temps. Pour pallier ce problème, dès lors que les données ne sont plus disponibles pour une condition spécifique, la vitesse de perte de masse a été fixée à une valeur nulle, jusqu'au temps total de l'essai le plus long considéré pour la construction du métamodèle. L'essai le plus long considéré, dans le cas de l'ABS comme dans le cas de l'EPDM, a une durée totale de 2350 s. De ce fait, chaque métamodèle a été construit sur une base de 2350 s. Le pas de temps entre chaque valeur collectée étant de 5 s les métamodèles d'ordre deux et trois intègrent chacun 470 sous-modèles différents. Des exemples de sous-modèles d'ordre deux et trois, sous forme surfacique, sont donnés en Figure 79 et Figure 80 pour chacun des matériaux, à des temps d'essais choisis arbitrairement.

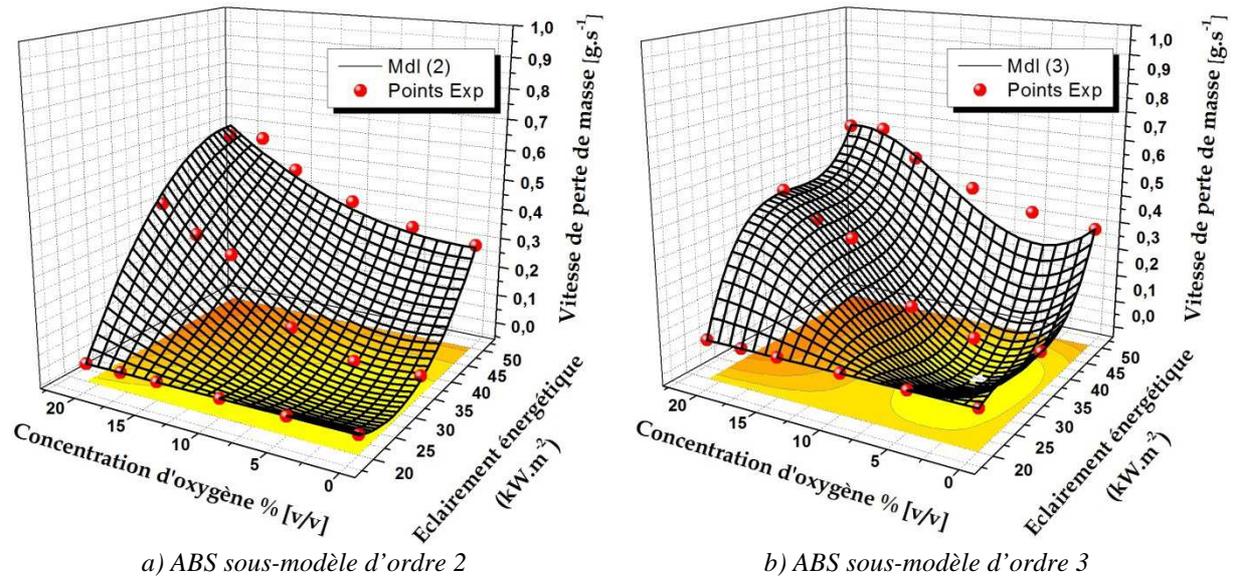


Figure 79 : Sous-modèles polynomiaux d'ordre 2 et 3 pour l'ABS - représentation surfacique - temps d'essai : 150s

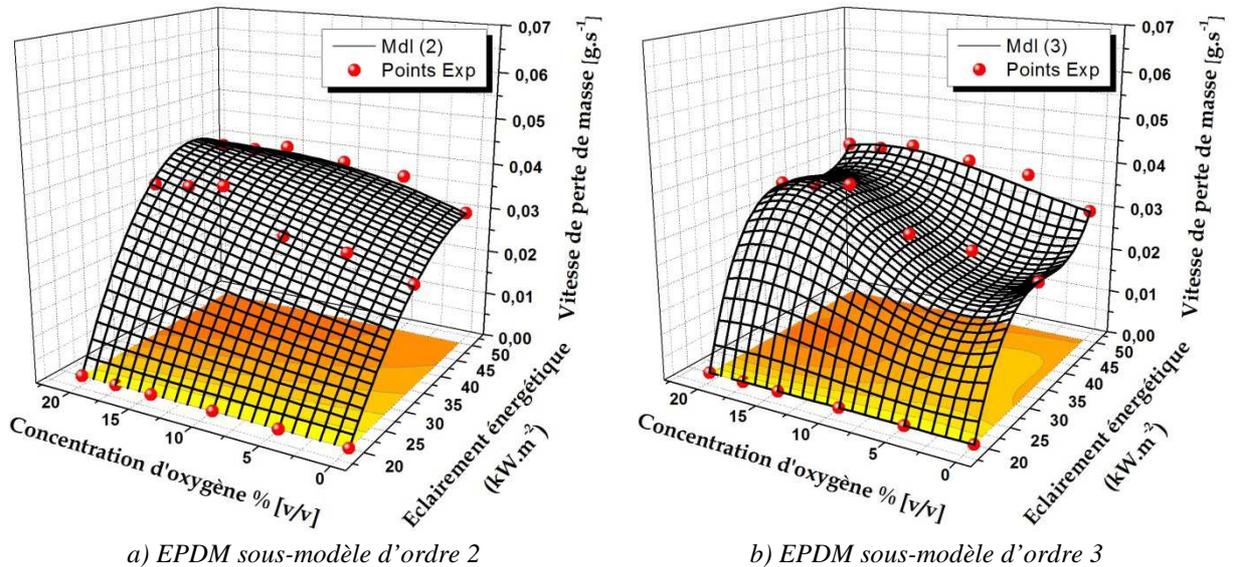


Figure 80 : Sous-modèles polynomiaux d'ordre deux et trois pour l'EPDM - représentation surfacique - temps d'essai : 75s

Devant la multiplicité du nombre de sous-modèles calculés (un pour chaque pas de temps des essais) pour l'établissement des différents métamodèles, aucun ne sera présenté et analysé de manière indépendante. Dans ce chapitre, seuls les résultats terminaux obtenus avec les métamodèles sont présentés (*i.e.* les cinétiques de décomposition prédites par les métamodèles comparativement à celles de référence obtenues expérimentalement).

Pour pallier l'insuffisance de l'observation visuelle déjà discutée au Chapitre 2, chacun des métamodèles développés fait, par ailleurs, l'objet d'une validation permettant d'apprécier la justesse des résultats obtenus et la robustesse des métamodèles. Selon les critères définis au Chapitre 2 :

- Nombre de degrés de liberté des sous-modèles : adéquation entre le nombre de variables expliquées connues et variables explicatives non-colinéaires du modèle,

- Evolution du critère d'information d'Akaike et AIC moyen (le coefficient de détermination (R^2) pour confirmer le choix de l'ordre du métamodèle),
- Analyse fonctionnelle : écart relatif et résolution temporelle selon (Peacock et al., 1999),
- Ecart type relatif,
- Conservation de la masse.

Dans l'optique de l'utilisation d'un métamodèle dans son plein potentiel prédictif (*i.e.* pour prédire des conditions inconnues expérimentalement), il est nécessaire de fixer des seuils concernant les quatre derniers critères cités ci-dessous afin d'attester de la validité des prédictions. Ces seuils, concernent uniquement la validité d'une condition prédite (et d'un domaine restreint adjacent à cette condition) et non la validité de l'ensemble du métamodèle. Pour rappel ces seuils ont été fixés au sein du Chapitre 2 comme suit :

	Faible	Acceptable	Inacceptable
Ecart relatif (%)	< 5 %	5 % < x < 10 %	> 10 %
Résolution temporelle	> 0,9	0,8 < x < 0,9	< 0,8
Ecart type relatif (%)	< 10 %	10 % < x < 20 %	> 20 %
Conservation de la masse (%)	< 5 %	5 % < x < 10 %	> 10 %

Tableau 22 : Seuils définis pour chacun des critères permettant d'attester de la qualité prédictive des métamodèles

Dans un premier temps, l'étude se focalise sur le matériau ABS. Plusieurs métamodèles d'ordres deux et trois, construits à partir d'un nombre de variables expliquées connues distinct, sont analysés. Pour des raisons de simplification, les métamodèles, basés sur l'ensemble des conditions expérimentales disponibles, sont dits « à schéma complet », par opposition aux métamodèles dont la construction est basée sur l'utilisation d'une partie seulement des variables expliquées connues disponibles (métamodèles « à schéma réduit »).

L'analyse des différents métamodèles permet notamment de déterminer l'ordre du métamodèle qu'il convient de préférentiellement utiliser pour la prédiction des cinétiques de décomposition. Les résultats de ces prédictions sont ensuite analysés et discutés.

Le matériau EPDM est par la suite étudié selon le même processus.

4.2 Application du métamodèle aux résultats ABS

4.2.1 Métamodèle à schéma complet

Les résultats obtenus à l'aide des métamodèles d'ordre deux et trois sont consignés sur la Figure 82 ci-après. Ces métamodèles ont été construits selon un schéma complet, c'est-à-dire sur la base de l'ensemble des conditions expérimentales disponibles (18 conditions testées en CCAC). Pour rappel, la Figure 81 présente le domaine étudié en CCAC pour le matériau ABS et les conditions expérimentales ayant fait l'objet d'une détermination.

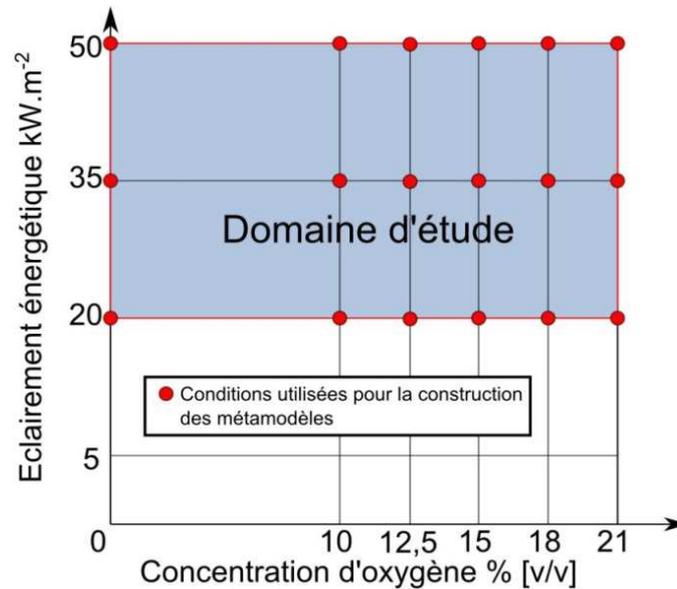
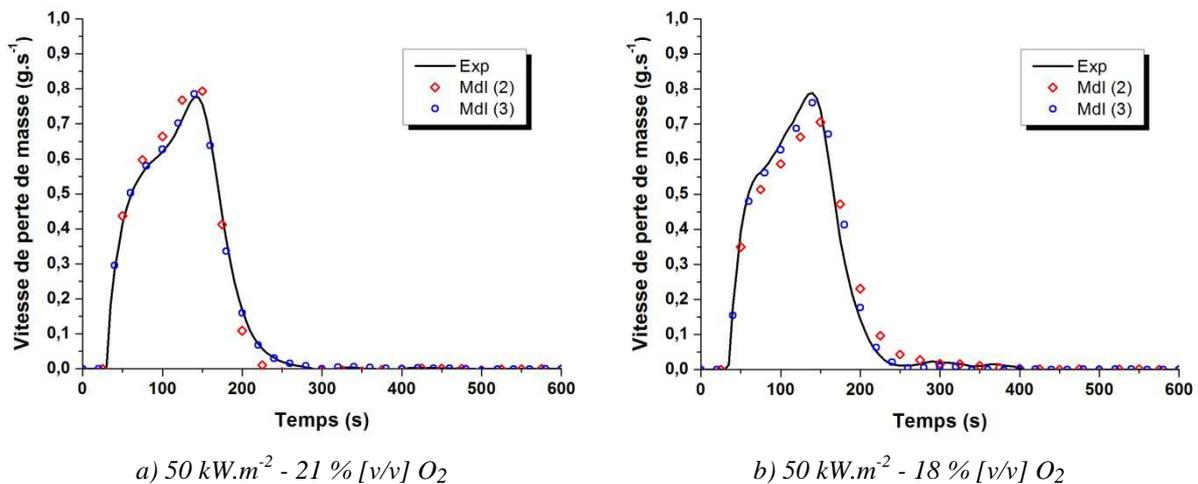
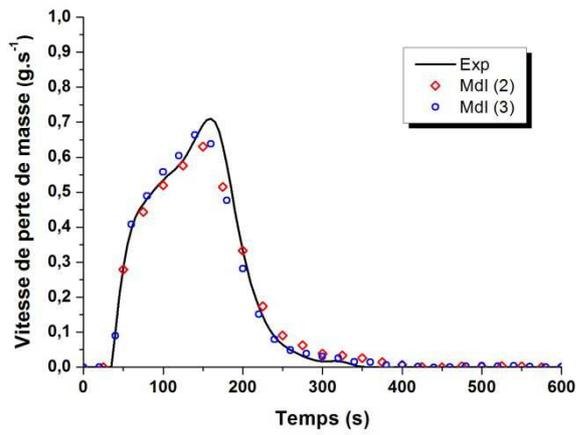
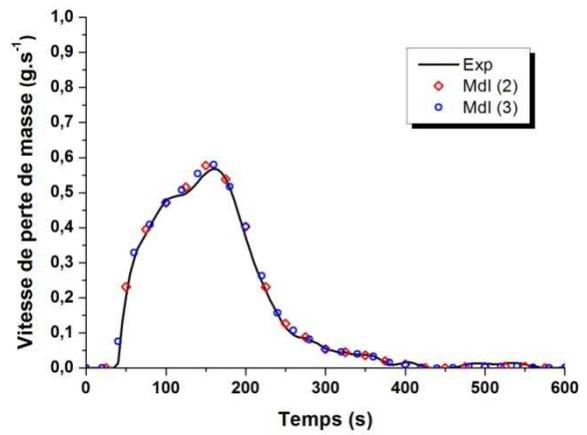
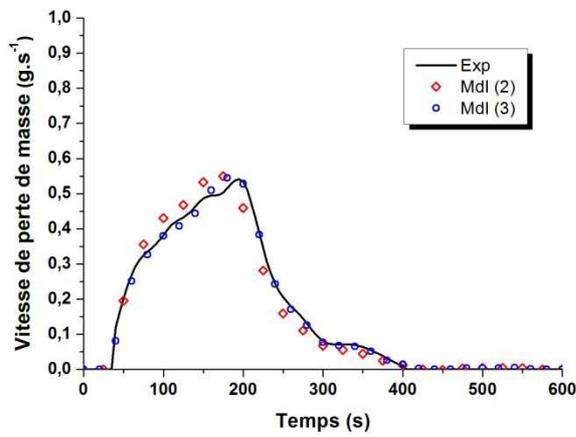
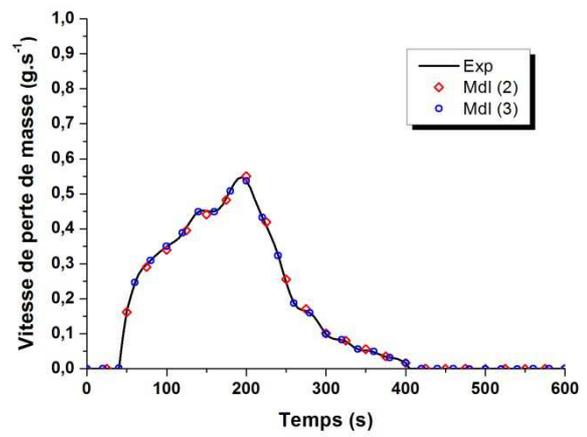
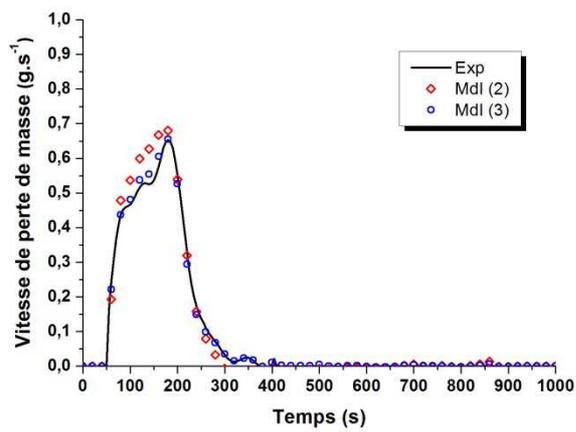
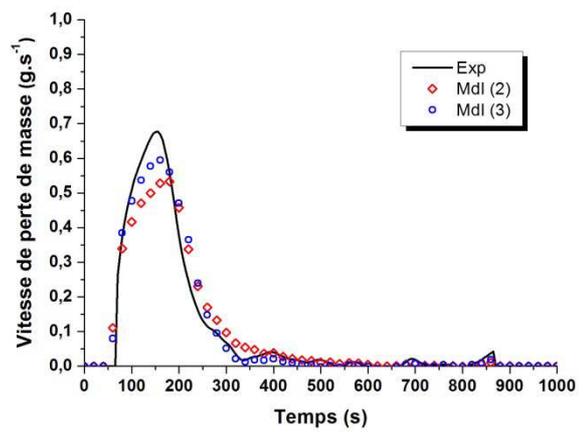
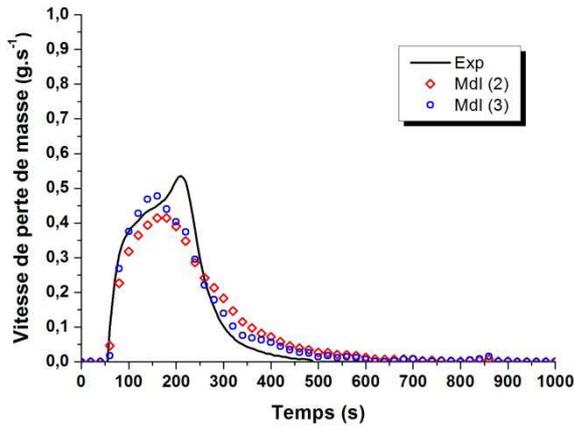


Figure 81 : Domaine d'étude expérimental pour le matériau ABS et conditions prises en compte dans la construction des métamodèles d'ordre deux et trois

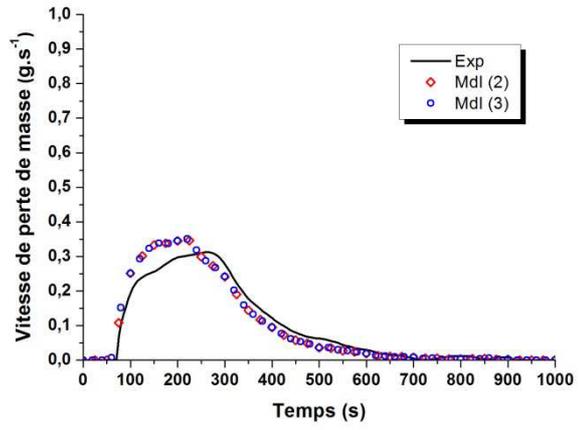
Les différentes courbes de vitesse de perte de masse, utilisées pour l'établissement des métamodèles d'ordre deux et trois, permettent d'apprécier visuellement la capacité de ceux-ci à reproduire les courbes expérimentales ayant permis sa construction pour les différentes valeurs d'éclairement énergétique et de concentrations locales d'oxygène.



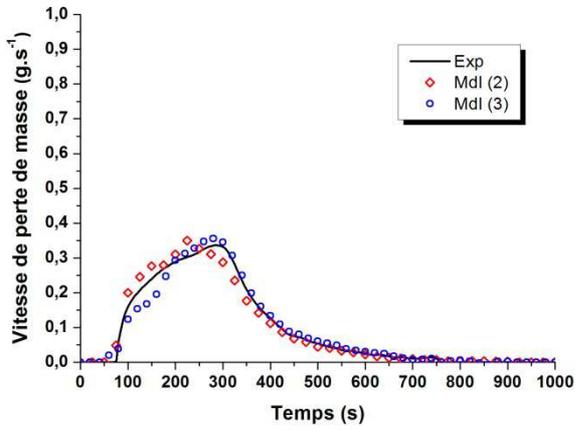
c) 50 kW.m^{-2} - 15 % [v/v] O_2 d) 50 kW.m^{-2} - 12,5 % [v/v] O_2 e) 50 kW.m^{-2} - 10 % [v/v] O_2 f) 50 kW.m^{-2} - 0 % [v/v] O_2 g) 35 kW.m^{-2} - 21 % [v/v] O_2 h) 35 kW.m^{-2} - 18 % [v/v] O_2



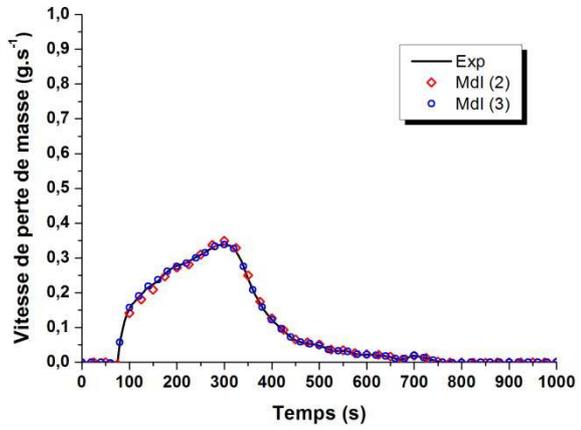
i) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \% \text{ [v/v]} \text{ O}_2$



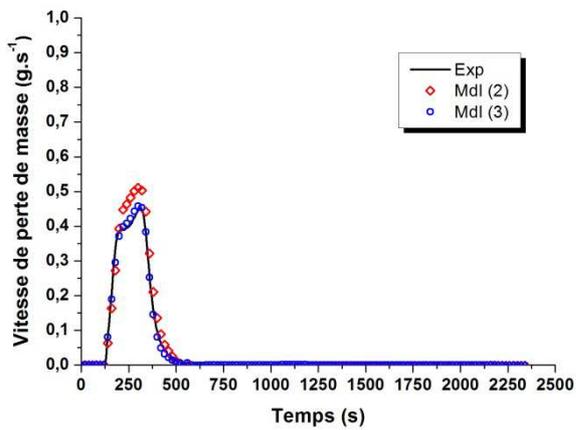
j) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \% \text{ [v/v]} \text{ O}_2$



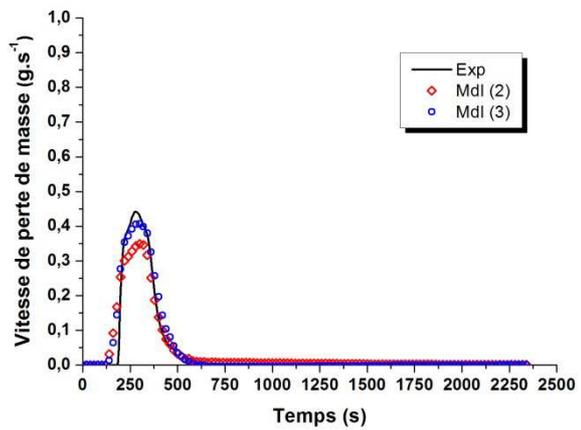
k) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \% \text{ [v/v]} \text{ O}_2$



l) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \% \text{ [v/v]} \text{ O}_2$



m) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 21 \% \text{ [v/v]} \text{ O}_2$



n) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \% \text{ [v/v]} \text{ O}_2$

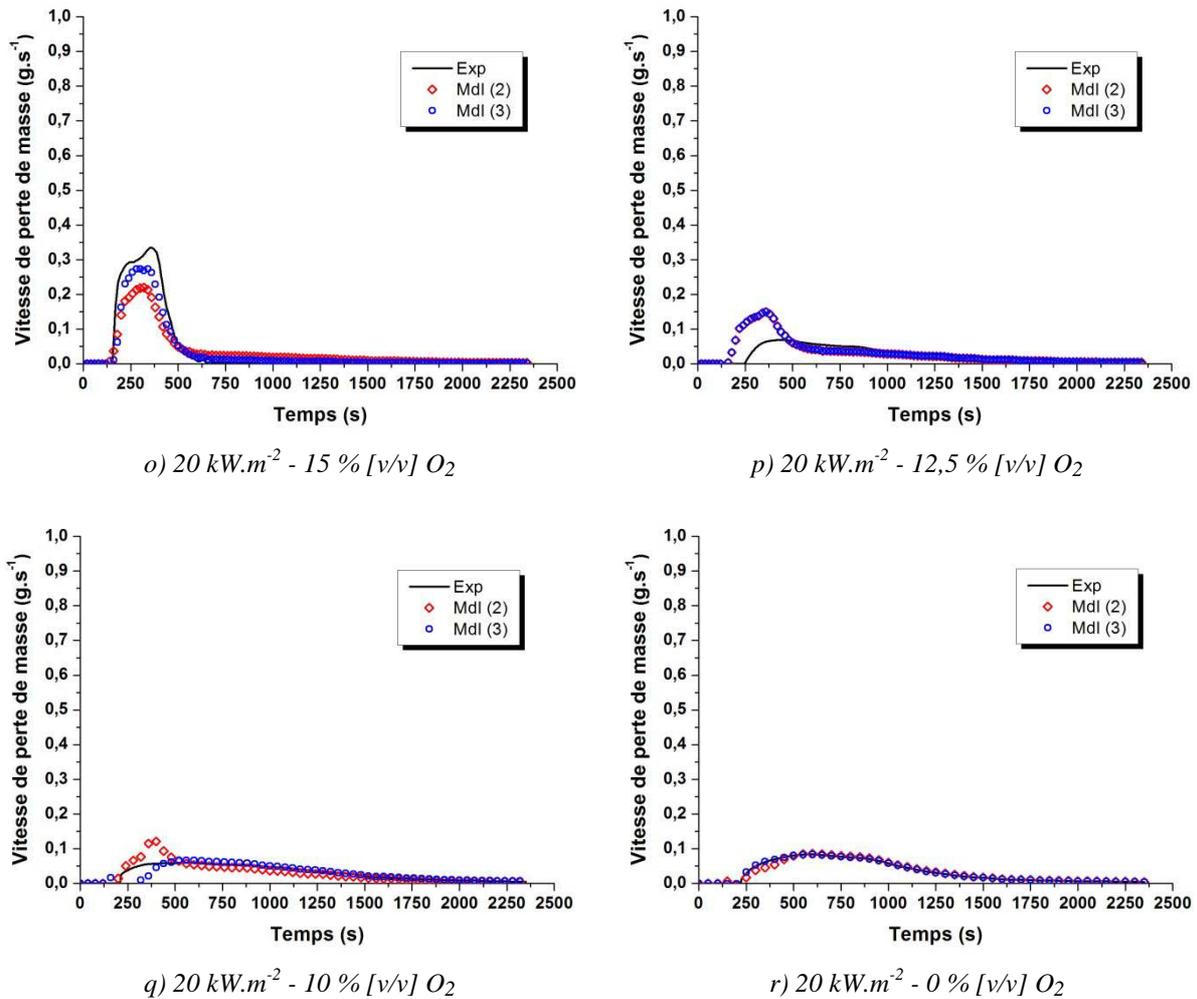


Figure 82 : Comparaison des courbes de vitesse de perte de masse obtenues expérimentalement et numériquement avec des métamodèles d'ordre 2 et 3, construits sur la base d'un schéma complet, pour le matériau ABS

L'analyse visuelle de la Figure 82 nous renseigne sur la capacité des métamodèles à décrire les cinétiques de décomposition du matériau ABS, quelles que soient les conditions testées. En outre l'utilisation de sous-modèles d'ordre trois, semble à première vue fournir de meilleurs résultats comparativement au métamodèle construit avec des sous-modèles d'ordre deux. Cette tendance avait déjà été constatée lors de l'application du métamodèle au matériau SWPIR.

Alors que certaines des conditions étudiées montrent une bonne capacité des métamodèles à reproduire les courbes expérimentales, notamment pour l'éclaircissement énergétique le plus important, dans d'autres conditions, d'importantes dérives sont constatées. L'analyse des graphes o), p) et q) de la Figure 82 atteste de l'échec partiel des métamodèles d'ordre deux et trois, à représenter les valeurs expérimentales, tant dans la résolution quantitative des cinétiques de décomposition, que dans leur résolution temporelle. Cette tendance est, par ailleurs, observable pour les graphes h), i), et j) de la Figure 82 toutefois, de manière moins marquée. L'analyse des écarts, du point de vue de l'ensemble des critères, permet d'évaluer la capacité prédictive des métamodèles.

En premier lieu, sont présentés dans le Tableau 23, le nombre de degrés de liberté des métamodèles d'ordre deux et trois. Ceux-ci sont calculés à partir de l'Equation 16 (cf. Chapitre 2 - Section 2.2.3.1).

	Variables expliquées	Variables explicatives	Variables explicatives colinéaires	Degrés de liberté des sous-modèles
Ordre 2	18	8	0	9
Ordre 3	18	15	4	6

Tableau 23 : Matériau ABS - Présentation pour les métamodèles d'ordre deux et trois, basés sur un schéma complet, du nombre de degrés de liberté en fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.

Les résultats obtenus montrent comme attendu que, les sous-modèles respectent le critère de parcimonie et ne sont pas sujets à un sur-ajustement. En effet, le nombre de variables expliquées connues étant fixé à dix-huit (nombre de conditions expérimentales considérées), les sous-modèles disposent forcément d'un nombre non nul de degrés de liberté (les sous-modèles comportant respectivement huit et quinze variables explicatives). En outre, l'ajustement des sous-modèles d'ordre deux et trois n'est pas parfaitement adapté puisqu'il subsiste des degrés de liberté dans les deux cas. Pour rappel, l'optimisation est atteinte lorsque les sous-modèles ne disposent d'aucun degré de liberté sans pour autant faire l'objet d'un sur-ajustement.

La Figure 83 présente par ailleurs l'évolution du critère AIC.

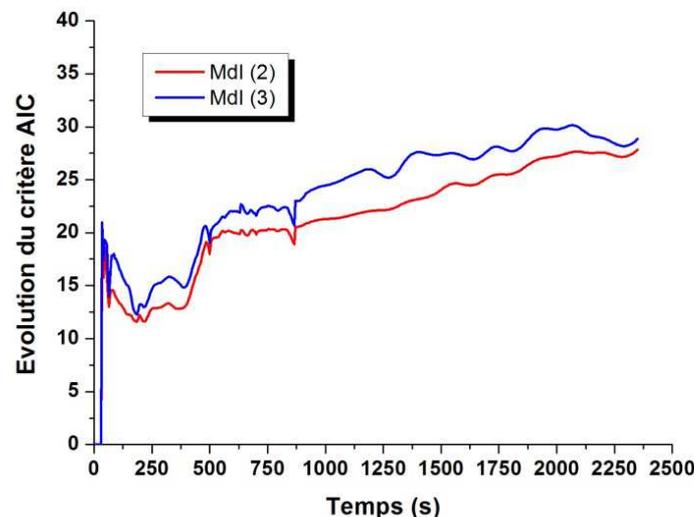


Figure 83 : Evolution du critère AIC pour les métamodèles d'ordre deux et trois construits sur un schéma complet pour le matériau ABS

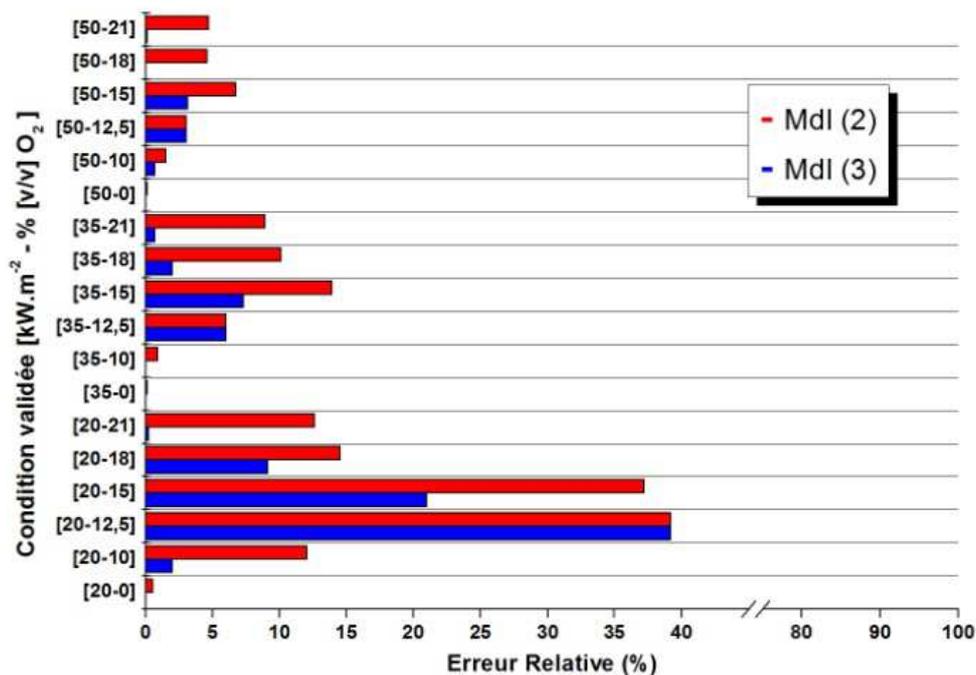
L'évolution de ce critère montre que la qualité de la prédiction n'est pas homogène pour la totalité des sous-modèles considérés. Nombre de fluctuations sont observées au fur et à mesure de la construction des sous-modèles.

Plusieurs phases, peuvent être identifiées dans l'évolution du critère. La première, intervient dans les premières secondes et rend état d'une valeur d'AIC nulle. Lors de cette phase, aucune des différentes décompositions thermiques n'est initiée. Les valeurs de vitesses de perte de masse pour chacune des conditions étudiées sont nulles, ce qui explique le comportement du critère. La seconde phase intervient dès lors que la décomposition

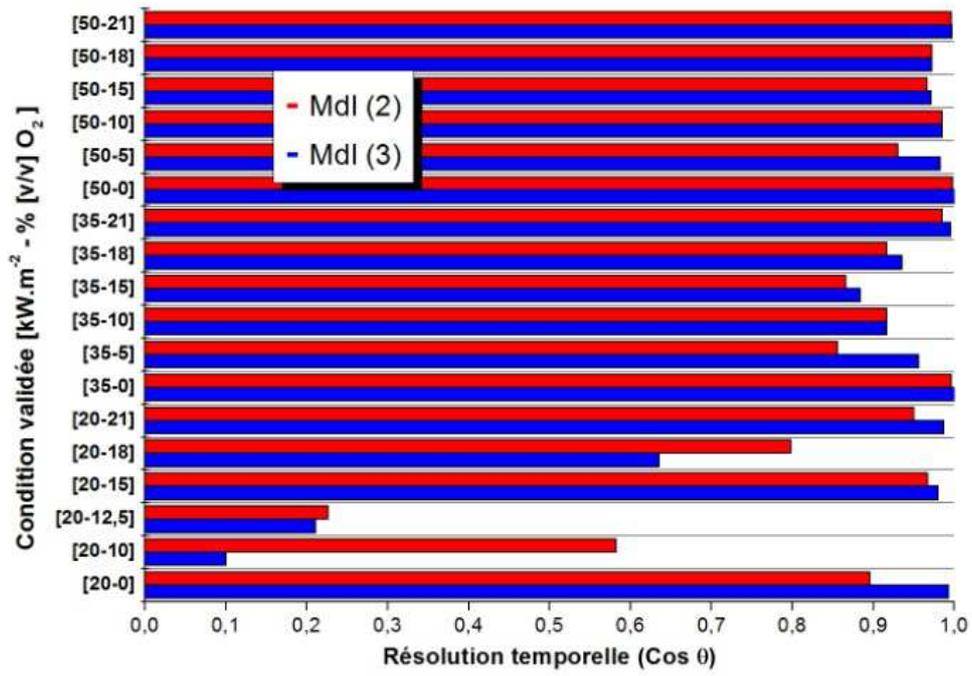
thermique s'initie pour l'une des conditions (les premières pour les conditions à 50 kW.m^{-2} s'initiant aux alentours de 20 s (cf. temps d'ignition présentés au Chapitre 3) et les dernières correspondant aux conditions à 20 kW.m^{-2} s'initiant à environ 200 s). Le sous-modèle renvoie alors une valeur pic d'AIC, qui correspond au début du temps d'analyse à proprement parler. Suite à ce pic, la valeur de l'AIC pour les sous-modèles d'ordre deux et trois diminue au fur et à mesure, jusqu'à atteindre un semblant de plateau (entre 200 et 400s environ). C'est dans cette plage de temps que toutes les décompositions thermiques sont concomitantes pour toutes les conditions. Ce point est important dans le cadre de la compréhension de l'évolution du caractère prédictif des sous-modèles. Les différences observées entre les valeurs modélisées et expérimentales, sont d'autant plus faibles que l'étendue des valeurs de vitesses de perte de masse instantanées des différentes conditions est faible. La fin du plateau correspond à la fin de la décomposition thermique, pour les conditions pour lesquelles elle s'effectue le plus rapidement. Dès lors, la vitesse de perte de masse est fixée à une valeur nulle pour ces conditions et les écarts entre les cinétiques de décomposition instantanées augmentent à nouveau. Les valeurs de l'AIC pour les quatre métamodèles rejoignent celles observées lors de la première phase décrite (valeurs de pic). Les valeurs d'AIC vont augmenter jusqu'à la construction des derniers sous-modèles.

L'analyse de la Figure 83 montre également que la qualité prédictive du métamodèle est liée à son ordre, sans toutefois que les valeurs observées soient fondamentalement différentes. En effet, l'évolution des AIC des métamodèles d'ordre deux et trois, sont très similaires. Les résultats obtenus pour le métamodèle d'ordre trois, renvoient toujours la meilleure qualité prédictive au regard du critère AIC. De par sa construction, basée sur un plus faible nombre de degrés de liberté, un sous-modèle d'ordre trois dispose d'une plus grande laxité et s'adapte mieux aux variations de vitesse de perte de masse instantanées entre les différentes conditions. De fait, il est plus à même de diminuer l'écart entre les valeurs de perte de masse instantanées prédites et définies expérimentalement.

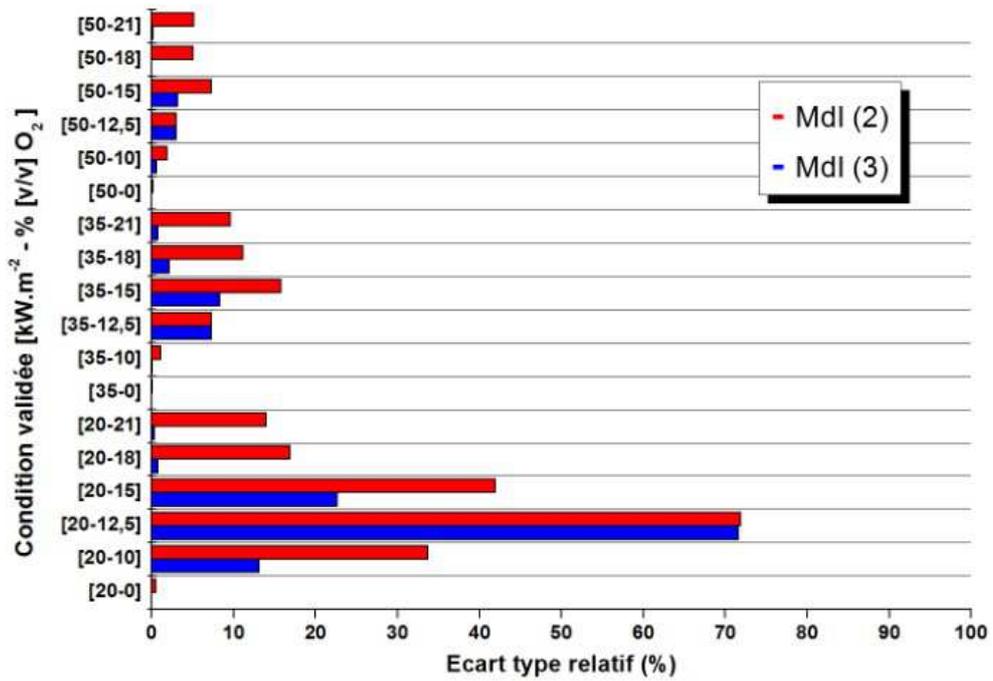
Enfin, sont présentés en Figure 84, les quatre critères permettant d'attester de la qualité des prédictions obtenues via les métamodèles.



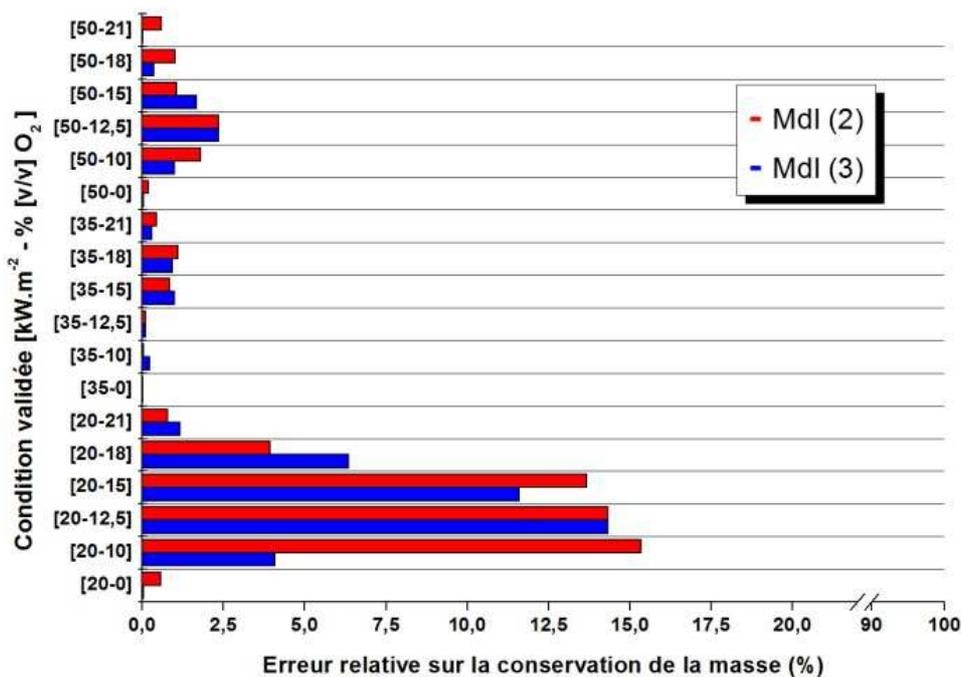
a) Analyse fonctionnelle : Erreur relative



b) Analyse fonctionnelle : résolution temporelle



c) Ecart type relatif



d) Conservation de la masse

Figure 84 : Présentation de la qualité des métamodèles prédictif d'ordre deux et trois basé sur un schéma complet du point de vue des différents critères pour le matériau ABS

Les écarts relevés lors de l'analyse préliminaire des courbes obtenues (cf. Figure 82), sont confirmés à la lecture des résultats consignés en Figure 84. Les conditions $20 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \% \text{ [v/v] O}_2$, $20 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \% \text{ [v/v] O}_2$ et $20 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \% \text{ [v/v] O}_2$ présentent notamment des écarts très importants entre résultats expérimentaux et numériques, et ce quel que soit le critère considéré.

Pour la condition $20 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \% \text{ [v/v] O}_2$, les écarts relevés sont fortement influencés par l'ordre du métamodèle. L'allure des courbes est similaire mais les valeurs atteintes très différentes. L'erreur relative pour cette condition est évaluée à 37 % et 20 %, respectivement pour les métamodèles d'ordre deux et trois. La résolution temporelle est quant à elle plutôt satisfaisante dans la mesure où le $\cos \theta$ est supérieur à 0,95 pour les deux métamodèles. L'écart relatif quant à lui prend une valeur de plus de 40 % pour le métamodèle d'ordre deux et d'environ 22 % pour le métamodèle d'ordre trois, ce qui représente des valeurs d'écarts inacceptables. Enfin, la perte d'information sur la vitesse de perte de masse est supérieure à 10 % pour chacun des métamodèles.

Pour la condition $20 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \% \text{ [v/v] O}_2$, les écarts sont équivalents quel que soit l'ordre du métamodèle utilisé. L'erreur relative relevée est d'environ 40 %, l'écart type relatif excède 70 %, la perte de masse liée à l'utilisation du métamodèle approche les 15 % et la résolution temporelle des cinétiques de décomposition n'est absolument pas satisfaisante ($\cos \theta \sim 0,2$). En ce sens chacun des critères présente un écart inacceptable.

Pour la condition $20 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \% \text{ [v/v] O}_2$, les écarts relevés sont, comme pour la première condition analysée, fortement influencés par l'ordre du métamodèle. Cette tendance est attendue, dans la mesure où l'allure des cinétiques prédites pour chacun des ordres de métamodèle est radicalement différente (cf. Figure 82 q)). L'erreur relative atteint environ 12,5 % pour le métamodèle d'ordre deux, alors qu'elle atteint une valeur de seulement 2 % avec un métamodèle d'ordre trois. En outre, la résolution temporelle fait état de meilleurs résultats avec l'utilisation de l'ordre deux ($\cos \theta \sim 0,6$) qu'avec l'ordre trois ($\cos \theta \sim 0,1$). Concernant l'écart type relatif, les valeurs atteintes respectivement par les métamodèles

d'ordre deux et trois sont de 35 % et de 12,5 %. Enfin la perte d'information sur la masse est de 16 % pour le métamodèle d'ordre deux et de 4 % pour le métamodèle d'ordre trois.

L'analyse de cette dernière condition confirme la nécessité absolue de multiplier les critères de validation. En effet, bien que trois des quatre critères (erreur relative, écart type et conservation de la masse) renvoient pour le métamodèle d'ordre trois des valeurs faibles, la valeur observée pour le critère de résolution temporelle, n'est aucunement satisfaisante.

Plusieurs autres conditions font état d'une résolution des cinétiques de décomposition non satisfaisante et notamment avec l'utilisation d'un métamodèle d'ordre deux. Celles-ci ne sont toutefois pas étudiées en détails, pour ne pas alourdir outre mesure le propos. Le Tableau 11 regroupe pour chaque critère, le nombre de conditions pour lesquelles l'écart est faible, acceptable et inacceptable.

Critère	Nombre de conditions faisant l'objet d'un écart					
	Faible		Acceptable		Inacceptable	
	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3
Erreur relative	9	13	2	3	7	2
Résolution temporelle	12	14	3	1	3	3
Ecart type relatif	11	15	4	1	3	2
Conservation de masse	15	15	0	1	3	2

Tableau 24 : Récapitulatif du nombre de condition pour lesquelles l'écart est faible, acceptable ou inacceptable pour des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma complet pour le matériau ABS

Il est particulièrement important ici de mettre en avant la notion de propagation d'erreur. En effet, l'analyse montre que la prédiction de la cinétique de perte de masse pour les trois conditions ($20 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \% \text{ [v/v] O}_2$, $20 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \% \text{ [v/v] O}_2$ et $20 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \% \text{ [v/v] O}_2$) analysées en détails aux précédents paragraphes, divergent nettement. Il est intéressant de noter que toutes les conditions adjacentes à celles-ci sur le domaine d'étude, montrent chacune un écart acceptable à inacceptable pour l'un au moins des critères de validation. De fait, une erreur de résolution d'un métamodèle pour une condition spécifique, entraîne une propagation celle-ci aux conditions adjacentes qui, elles aussi, répercutent cette erreur. Cette tendance est par ailleurs particulièrement marquée en considérant les écarts quantifiés avec l'utilisation d'un métamodèle d'ordre deux. Ceci indique que plus la laxité des sous-modèles est réduite (plus ils possèdent de degrés de liberté) plus l'erreur se propage. En revanche, l'erreur ne se propage que très peu, voire aucunement, aux bornes du domaine qui sont particulièrement contraintes par la construction même de la surface (voir Chapitre 2). Dans le cas étudié, la propagation de l'erreur peut être schématisée comme suit (Figure 85).

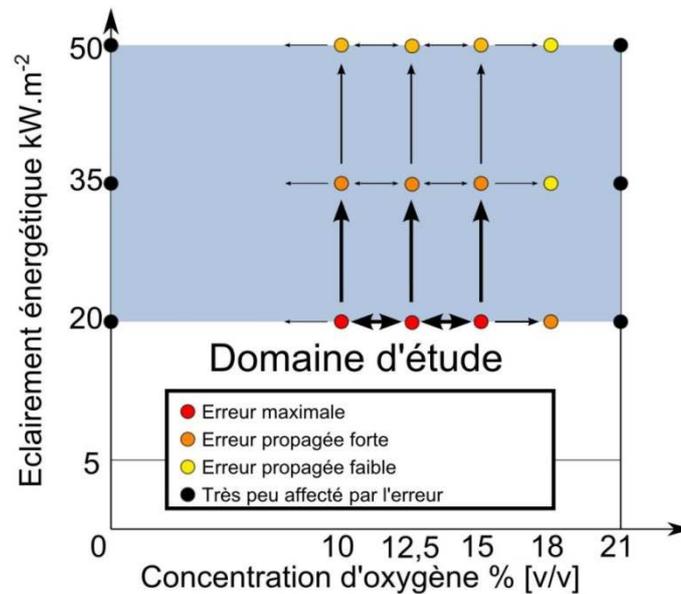


Figure 85 : Schéma de principe de la propagation de l'erreur d'un sous-modèle

En outre, la Figure 85 est un schéma de principe et n'est présentée ici qu'à titre indicatif. La notion de propagation d'erreur sur un sous-modèle polynomial est autrement plus complexe.

Enfin, les résultats présentés en Figure 84 montrent que le métamodèle construit sur la base de sous-modèles d'ordre trois, est quasiment toujours celui pour lequel les moindres écarts sont constatés. Cela confirme la tendance observée lors de l'étude de l'évolution du critère AIC. Ainsi, même lorsque de moindres écarts sont associés à l'utilisation d'un métamodèle d'ordre deux, les écarts constatés pour le métamodèle d'ordre trois sont également faibles et du même ordre de grandeur.

Malgré la multiplicité des critères de validation, il est délicat de fournir une règle absolue concernant la validité d'un métamodèle. Cependant, aux vues des résultats présentés, il apparaît que les métamodèles d'ordre deux et trois, échouent dans la résolution d'une partie du domaine. Les raisons de cette incapacité des métamodèles, à reproduire numériquement les résultats expérimentaux, doivent être analysées pour déterminer les causes des divergences mathématiques observées. L'une des causes probables pouvant être une mauvaise adéquation entre le nombre de variables explicatives et le nombre de variables expliquées connues considérées pour la construction des sous-modèles.

Dans cette optique, une réduction du nombre de variables expliquées connues prises en compte pour la construction des métamodèles est envisagée. Celle-ci doit permettre de définir si les divergences mathématiques observées, peuvent être attribuées à une limite mathématique inhérente à l'utilisation de la régression polynomiale ou à la dépendance aux données d'entrée.

4.2.2 Métamodèle à schéma réduit

Pour déterminer la dépendance du métamodèle au nombre de points expérimentaux considérés dans sa construction, une analyse a été conduite en réduisant ce nombre de points. Dans cette section, sont présentés les résultats obtenus après la construction des métamodèles d'ordre deux et trois associés à un schéma de construction ne prenant en compte que 15 conditions expérimentales au lieu des 18 disponibles (schéma réduit).

Pour ne pas induire un biais direct dans la construction des métamodèles, les conditions expérimentales exclues ont été choisies :

- Hors des zones où des transitions de régime de décomposition ont été définies (cf. Chapitre 3) et dans une zone où l'évolution de la cinétique de décomposition est linéaire ou assimilée.
- Similaires pour chacun des éclairagements énergétiques étudiés (exclusion des mêmes concentrations d'oxygène pour chacun des éclairagements énergétiques).

En respect de ces hypothèses, les trois conditions expérimentales non considérées sont celles correspondant à une concentration d'oxygène de 18 % [v/v] O_2 pour chacun des trois éclairagements énergétiques. La Figure 86, ci-après, présente un schéma simple résumant le nombre de points pris en compte pour la construction du modèle et les points exclus.

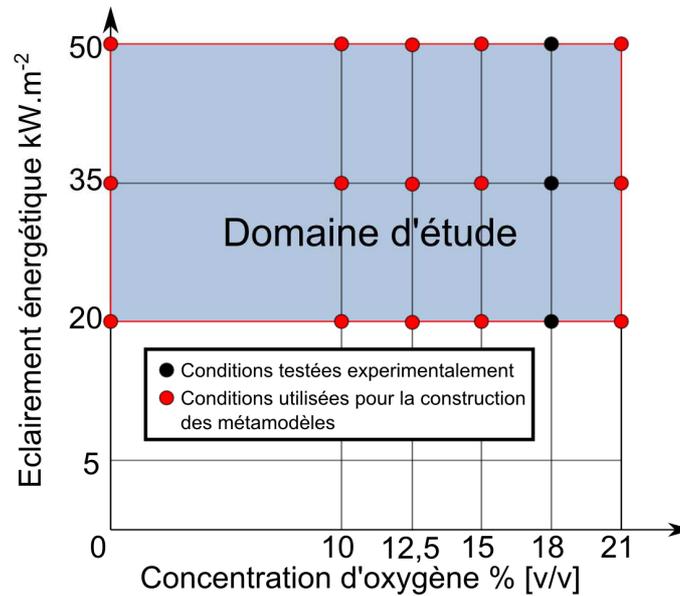
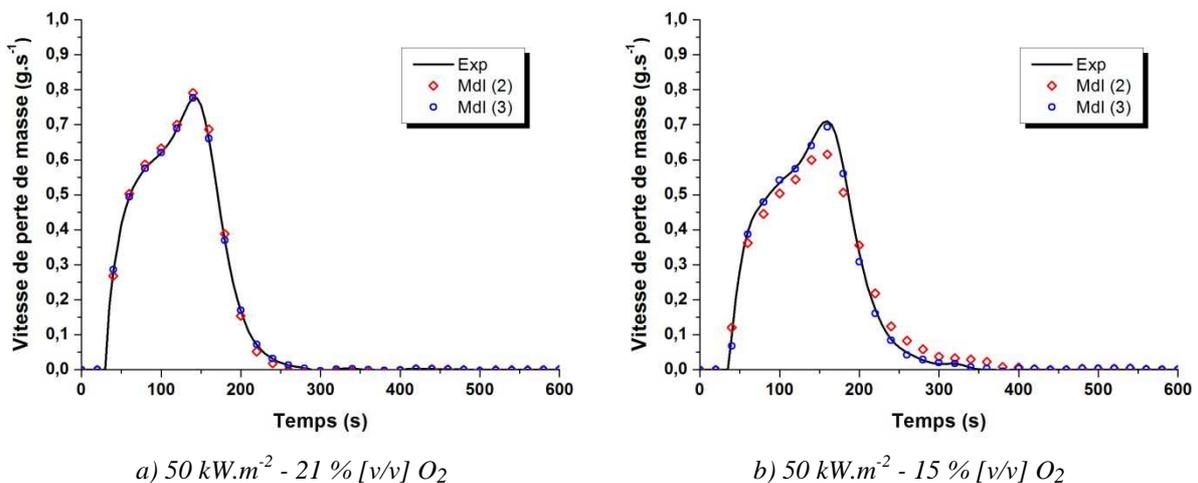
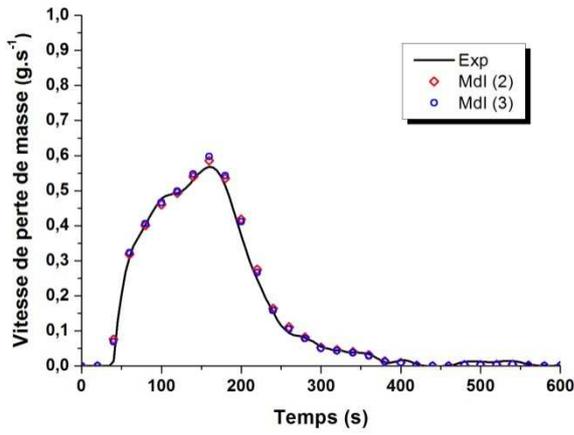
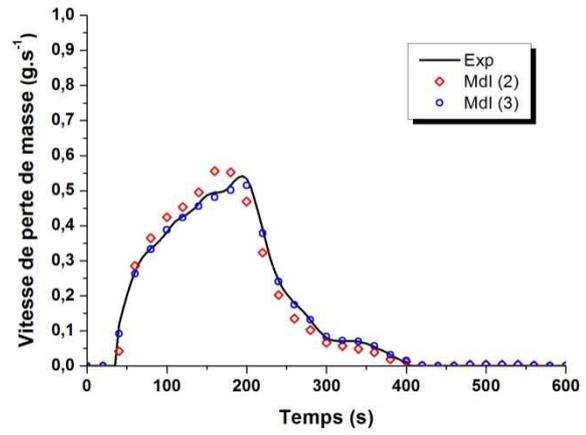
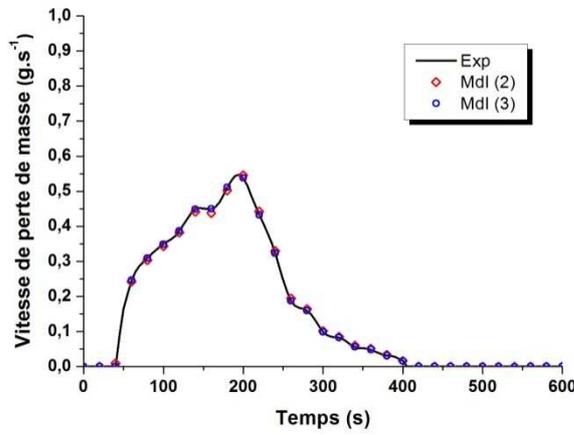
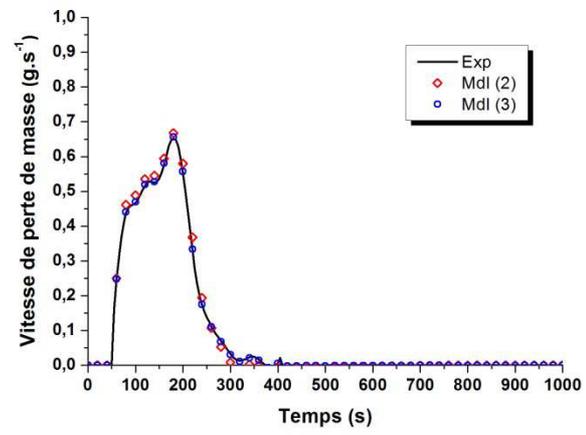
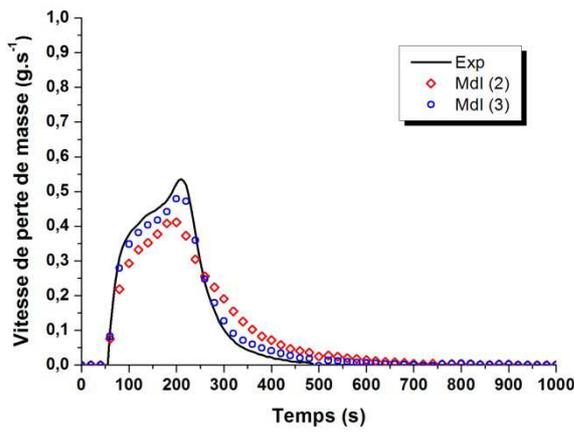
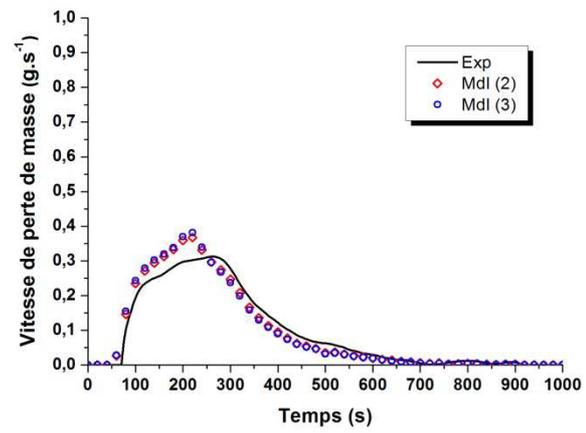
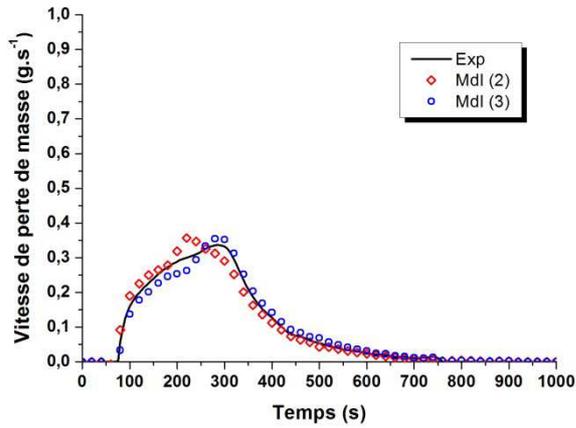
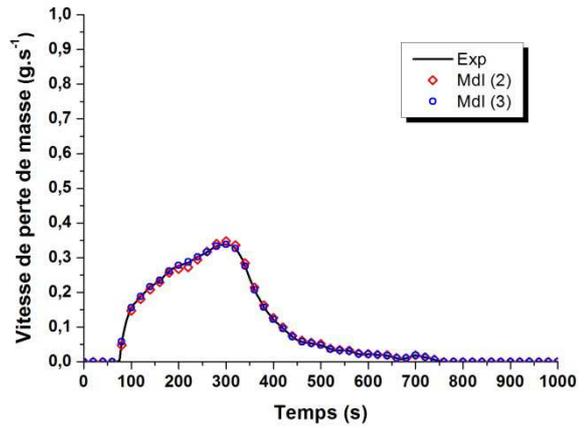
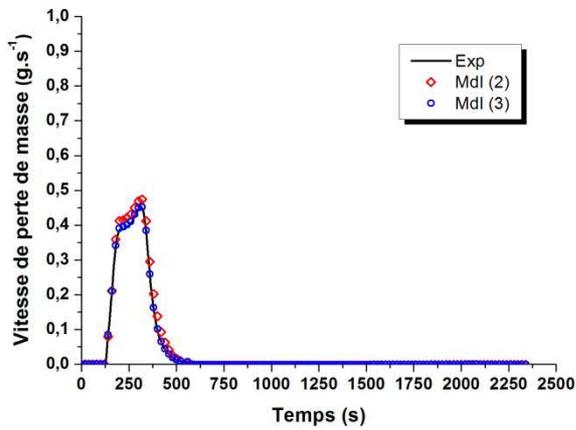
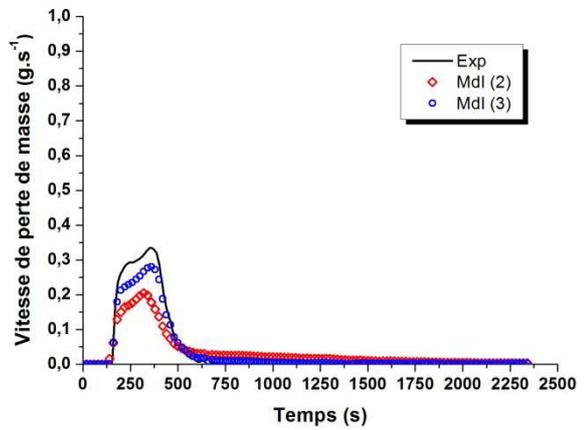
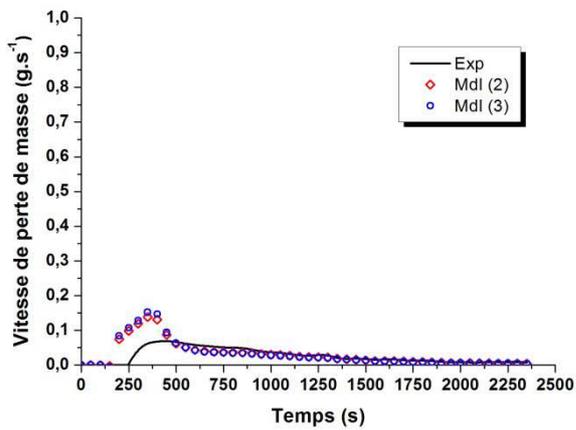
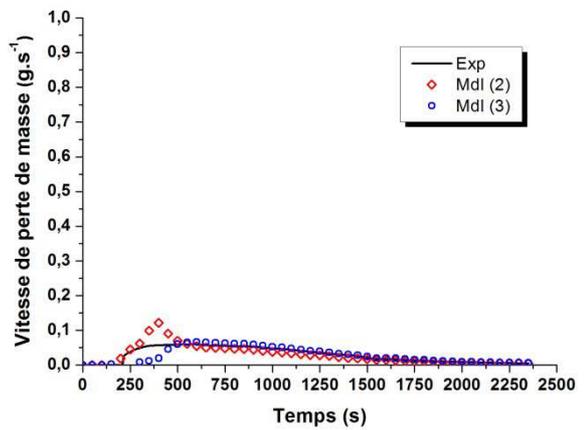


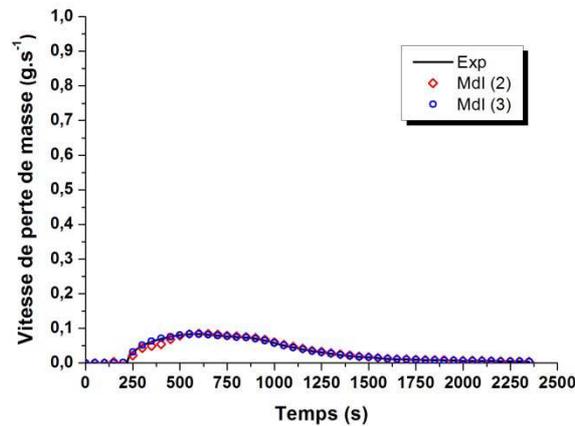
Figure 86 : Schéma réduit utilisé dans la construction des métamodèles d'ordre 2 et 3 pour l'ABS

La Figure 87 regroupe, quant à elle, les résultats obtenus via l'utilisation des métamodèles d'ordre deux et trois dont la construction est basée sur un schéma réduit.



c) $50 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \text{ \% [v/v] O}_2$ d) $50 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \text{ \% [v/v] O}_2$ e) $50 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \text{ \% [v/v] O}_2$ f) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 21 \text{ \% [v/v] O}_2$ g) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \text{ \% [v/v] O}_2$ h) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \text{ \% [v/v] O}_2$

i) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \% \text{ [v/v] } O_2$ j) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \% \text{ [v/v] } O_2$ k) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 21 \% \text{ [v/v] } O_2$ l) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \% \text{ [v/v] } O_2$ m) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \% \text{ [v/v] } O_2$ n) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \% \text{ [v/v] } O_2$



o) 20 kW.m⁻² - 0 % [v/v] O₂

Figure 87 : Comparaison entre les courbes de vitesse de perte de masse obtenues expérimentalement et numériquement avec des métamodèles d'ordre 2 et 3 construits sur la base d'un schéma réduit pour le matériau ABS

L'utilisation d'un schéma réduit montre que les résultats obtenus, via les métamodèles d'ordre deux et trois, ne sont que peu affectés, dans ce cas, par la réduction du nombre variables expliquées connues pour leur construction. L'analyse visuelle permet de constater que les conditions pour lesquelles sont observées les écarts les plus importants, sont les mêmes qu'avec l'utilisation d'un schéma complet. Ainsi, les conditions illustrées par les Figure 87 *l) m) et n)* (représentant respectivement les conditions 20 kW.m⁻² - 15 % [v/v] O₂, 20 kW.m⁻² - 12,5 % [v/v] O₂ et 20 kW.m⁻² - 10 % [v/v] O₂), sont toujours celles pour lesquelles les résolutions des valeurs divergent le plus. De même, les conditions illustrées par les Figure 87 *g), h)* (qui correspondent aux conditions déjà identifiées comme légèrement divergentes avec un schéma complet) sont résolues approximativement par la méthode numérique.

Le Tableau 25 présente, comme pour le schéma complet, l'adéquation entre l'ordre du métamodèle considéré et le nombre de degrés de liberté.

	Variables expliquées	Variables explicatives	Variables explicatives colinéaires	Degrés de liberté des sous-modèles
Ordre 2	15	8	0	6
Ordre 3	15	15	4	3

Tableau 25 : Matériau ABS - Présentation pour les métamodèles d'ordre deux et trois, basés sur un schéma réduit, du nombre de degrés de liberté en fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.

Avec l'utilisation de ce schéma réduit spécifique, aucun risque de sur-ajustement des sous-modèles n'est détecté. En effet, il subsiste encore des degrés de libertés pour chacun des sous-modèles, ce qui signifie que l'optimum n'est pas encore atteint en considérant quinze points dans la construction des sous-modèles.

L'évolution du critère AIC, évaluée pour les deux métamodèles construits sur la base du schéma réduit, est présentée en Figure 88.

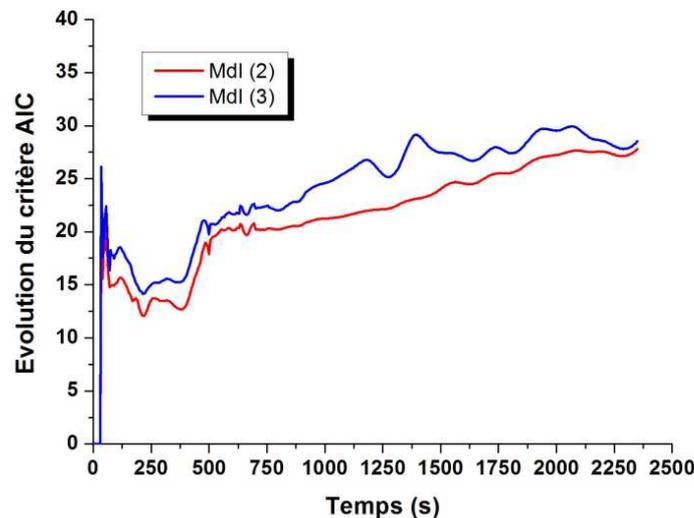
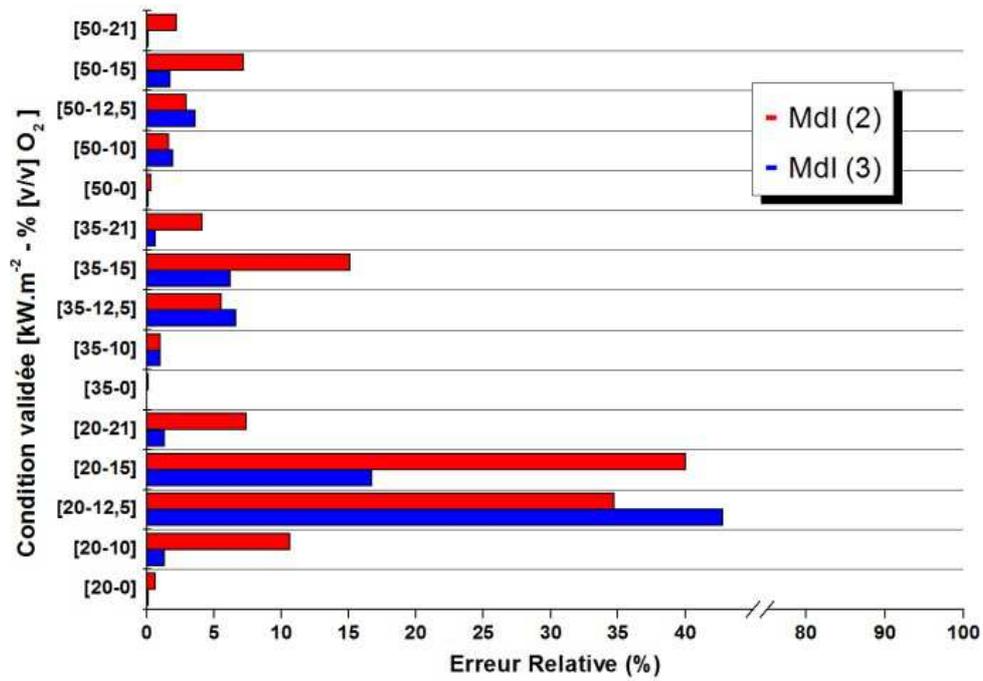


Figure 88 : Evolution du critère AIC pour les métamodèles d'ordre deux et trois construits sur un schéma réduit pour le matériau ABS

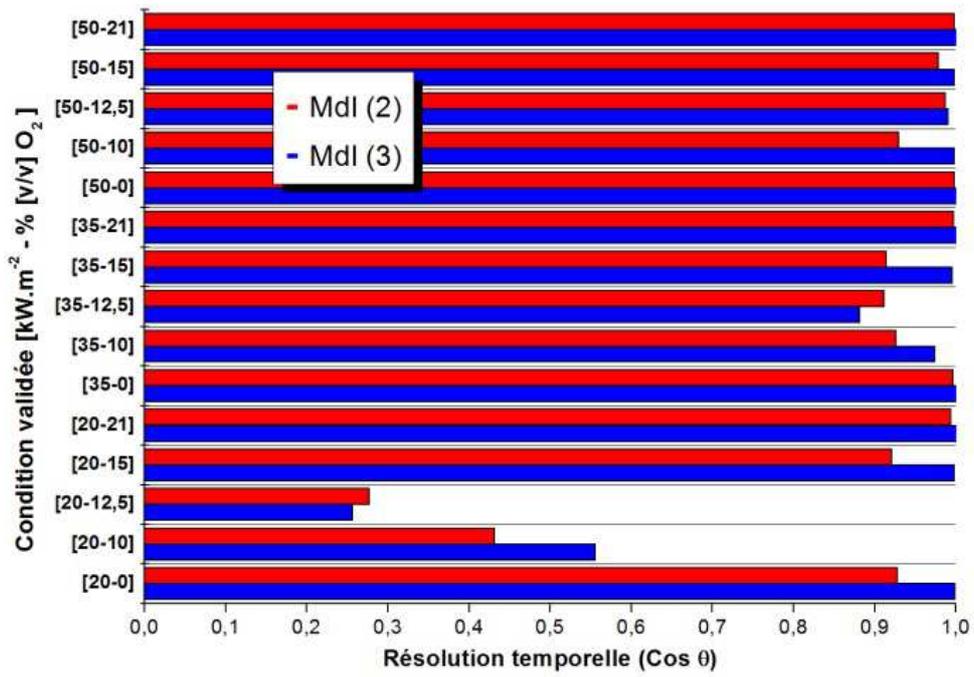
L'évolution du critère AIC calculé pour chaque sous-modèle ayant permis la construction des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma réduit, est très semblable à celle observée pour le schéma complet (cf. Figure 83). Les mêmes phases dans l'évolution existent. Les valeurs d'AIC atteintes sont par ailleurs légèrement supérieures avec l'utilisation d'un schéma réduit. Ceci confirme que plus le nombre de degrés de liberté est réduit, meilleure est la prédiction obtenue via les métamodèles.

En outre, la comparaison des évolutions des critères AIC, pour les métamodèles d'ordre deux et trois montre que la qualité de la prédiction est supérieure avec l'utilisation d'un métamodèle d'ordre trois.

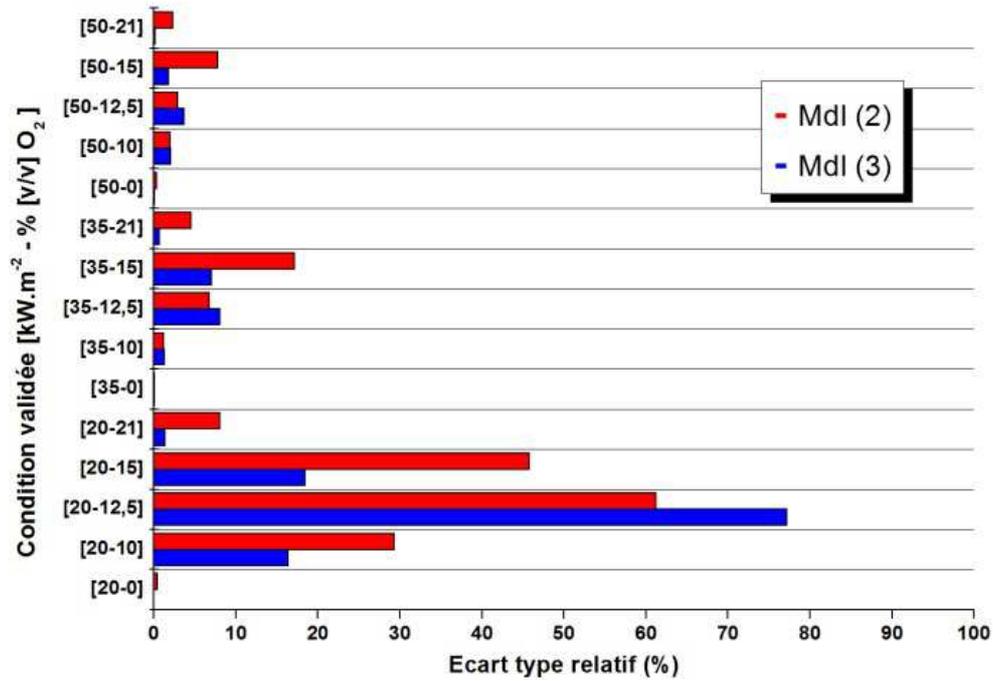
Comme précédemment, sont présentés les résultats obtenus quant à la quantification des écarts.



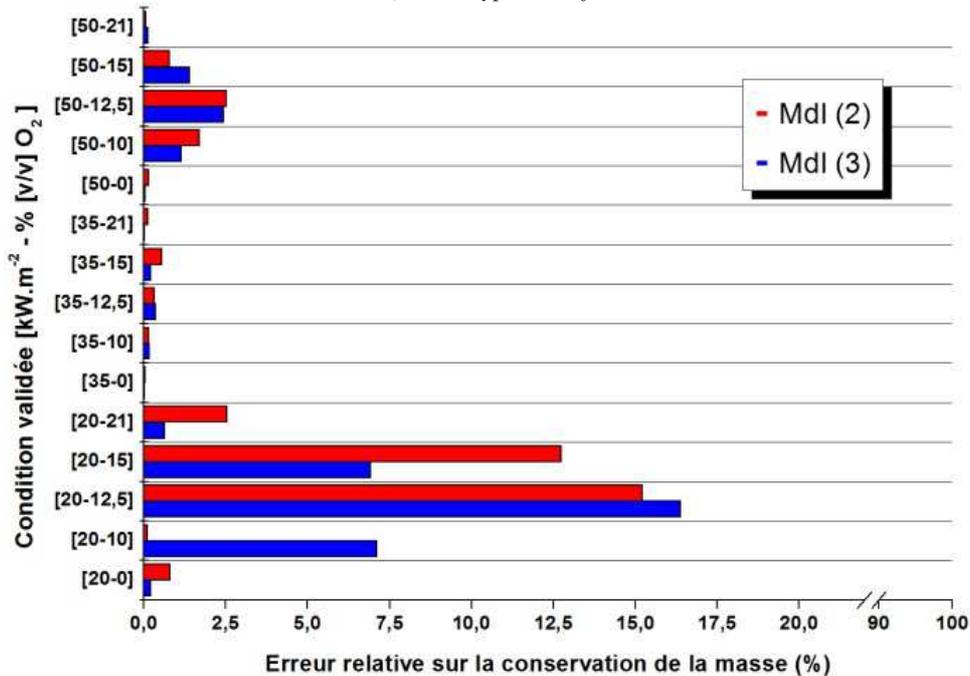
a) Analyse fonctionnelle : Erreur relative



b) Analyse fonctionnelle : résolution temporelle



c) Ecart type relatif



d) Conservation de la masse

Figure 89 : Présentation de la qualité des métamodèles prédictifs d'ordre deux et trois basé sur un schéma réduit du point de vue des différents critères pour le matériau ABS

D'une manière générale, la réduction du nombre de variables expliquées connues, a un impact bénéfique sur la prédiction des cinétiques de décomposition. En effet, les écarts constatés pour les deux métamodèles construits sont réduits, comparativement à ceux observés pour les métamodèles construits sur un schéma complet. Cependant, la réduction du schéma n'a pas permis de faire disparaître les divergences observées sur les conditions $20 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \text{ \% [v/v] O}_2$, $20 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \text{ \% [v/v] O}_2$ et $20 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \text{ \% [v/v] O}_2$.

Le Tableau 26 regroupe pour chaque critère le nombre de conditions pour lesquelles l'écart est faible, acceptable et inacceptable.

Critère	Nombre de conditions faisant l'objet d'un écart					
	Faible		Acceptable		Inacceptable	
	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3
Erreur relative	8	11	3	2	4	2
Résolution temporelle	13	12	0	1	2	2
Ecart type relatif	11	12	1	2	3	1
Conservation de masse	13	12	0	1	2	2

Tableau 26 : Récapitulatif du nombre de condition pour lesquelles l'écart est faible, acceptable ou inacceptable pour des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma réduit pour le matériau ABS

L'analyse de ce tableau confirme que la réduction du nombre de variables expliquées connues prises en compte pour la construction des métamodèles est bénéfique. En effet, la comparaison des données consignées dans ce tableau avec celles obtenues dans la section précédente (cf. Tableau 11), indique que le nombre de conditions faisant l'objet d'un écart inacceptable ou acceptable a globalement diminué, et ce quel que soit le critère évalué. Cependant, il faut être prudent dans la mesure où les trois conditions non considérées dans la construction des métamodèles basés sur un schéma réduit ($50 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \% \text{ [v/v] O}_2$, $35 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \% \text{ [v/v] O}_2$, $20 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \% \text{ [v/v] O}_2$), montraient parfois des écarts acceptables ou inacceptables.

L'analyse prouve que pour ce matériau et pour ce schéma réduit, la réduction du nombre de variables expliquées connues considérées pour la construction des sous-modèles a un effet minime certes, mais cependant bénéfique.

Quel que soit l'ordre du métamodèle considéré et malgré la réduction du schéma, les métamodèles restent incapables de résoudre la totalité des cinétiques de décomposition. Les forts écarts de cinétique constatés entre les données d'entrée sont mal captés par les métamodèles.

Comme décrit au Chapitre 3, les décompositions thermiques de l'ABS lors des essais en CCAC à faible éclaircissement énergétique et à faibles concentrations d'oxygène ont montré un fort biais expérimental (conditions $20 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \% \text{ [v/v] O}_2$, $20 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \% \text{ [v/v] O}_2$ et $20 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \% \text{ [v/v] O}_2$). De ce fait, pour ces conditions spécifiques, la cinétique de décomposition est drastiquement différente de celle observée pour les autres couples éclaircissement énergétique - concentration d'oxygène. Elles diffèrent en effet très largement, tant temporellement (décomposition initiée plus tardivement et s'opérant sur un temps très long) que quantitativement (valeurs de vitesse de perte de masse très faibles). Les métamodèles ne semblent pas être en mesure de résoudre ces différences de cinétique sur la vitesse de perte de masse. Réside ici, l'une des limites du métamodèle puisque des écarts aussi importants entre les résultats expérimentaux et numériques ne permettent pas d'utiliser son caractère prédictif avec confiance sur la totalité du domaine.

En outre, il est difficile de déterminer, *a priori*, l'impact que peuvent avoir la mauvaise résolution de ces conditions sur les autres cinétiques de décomposition du domaine (notion de propagation de l'erreur). Pour identifier cet impact, le choix a été fait de construire un métamodèle à schéma réduit exclusif. L'idée est d'exclure les conditions pour lesquels la cinétique de décomposition est très différente (voir conditions précitées) des autres cinétiques observées. L'objectif est de définir si la répercussion de l'erreur aux conditions alentours de celles divergentes est importante.

4.2.3 Métamodèle à schéma réduit exclusif

La détermination de l'origine des écarts a poussé à la construction de métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma réduit exclusif. Dans ce schéma, sont pris en compte l'ensemble des conditions disponibles à l'exception de celles pour lesquelles des différences significatives de cinétique de décomposition thermique sont observées (20 kW.m^{-2} - $12,5 \text{ % [v/v] O}_2$, 20 kW.m^{-2} - 10 % [v/v] O_2 et 20 kW.m^{-2} - 0 % [v/v] O_2). Du fait de l'exclusion de ces trois conditions (pour laquelle la cinétique de décomposition est la plus lente), le nombre de sous-modèles créés pour chaque métamodèle a été redéfini à 183 (au lieu de 470 pour le schéma complet) pour correspondre à la fin de la décomposition thermique s'opérant le moins rapidement dès lors (915s).

La Figure 90 indique les conditions considérées et exclues pour la construction des métamodèles.

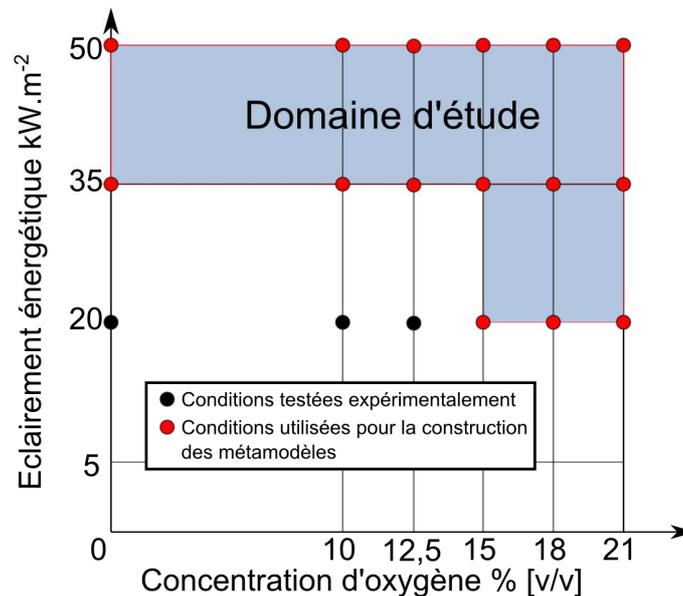
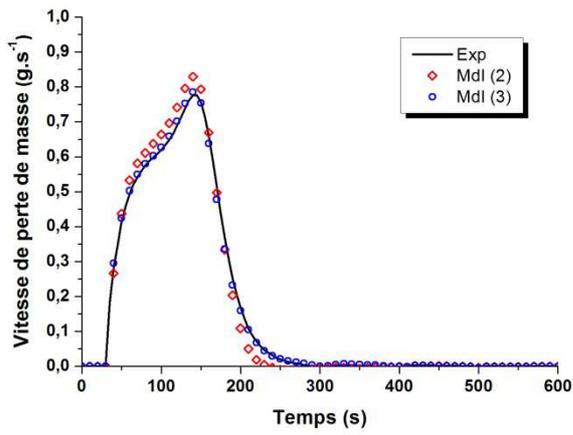


Figure 90 : Schéma réduit exclusif utilisé dans la construction des métamodèles d'ordre 2 et 3 pour l'ABS

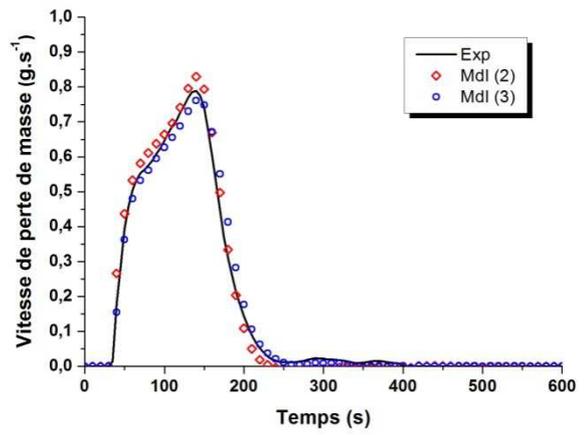
Il faut noter que la forme du schéma est radicalement différente de celle ayant permis la construction des métamodèles précédents. L'utilisation d'un schéma dont les bornes ne forment pas une géométrie classique (rectangle, carré) risque d'entraîner des biais sur certaines valeurs. En effet, au-delà du moindre écart aux points, les sous-modèles recherchent une linéarité des lignes de crêtes formées par les bornes du domaine (ceci peut d'ailleurs être vérifié dans les sections précédentes, au regard de la propension des sous-modèles à minimiser les erreurs à la limite du domaine). De fait, une erreur importante est attendue sur les conditions situées au centre du domaine et proches des points exclus (35 kW.m^{-2} - $12,5 \text{ % [v/v] O}_2$, 35 kW.m^{-2} - 15 % [v/v] O_2). Ces écarts pourront, par ailleurs, se propager aux points adjacents, comme énoncé précédemment. La laxité d'un sous-modèle étant dépendante de son ordre, les écarts attendus sont naturellement plus importants avec l'utilisation du métamodèle d'ordre deux.

Ce schéma est utilisé ici à des fins de démonstration et d'analyse de la dépendance du métamodèle aux données d'entrée. Son utilisation est fortement déconseillée sans avoir cerné parfaitement les limites du métamodèle et les oscillations des sous-modèles.

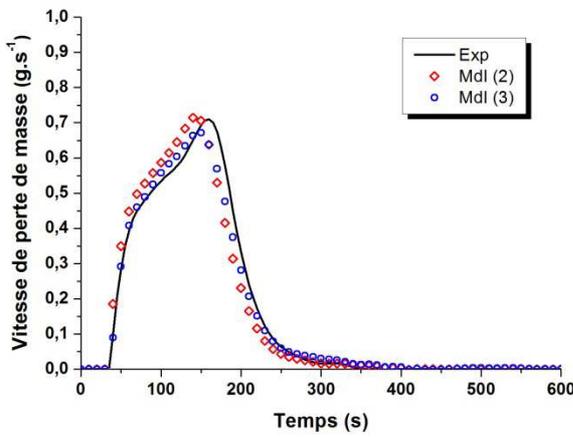
Les résultats obtenus via les métamodèles d'ordre deux et trois sont présentés en Figure 91.



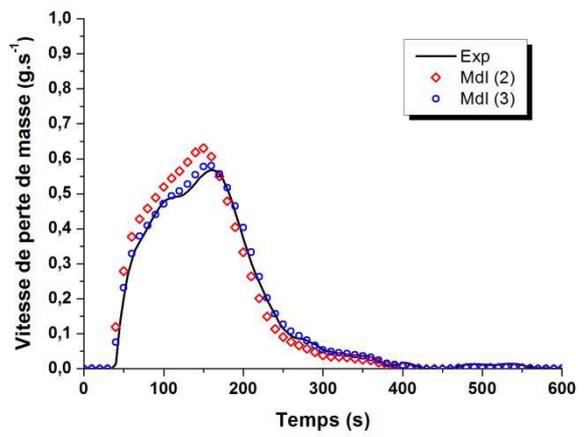
a) 50 kW.m^{-2} - 21 % [v/v] O_2



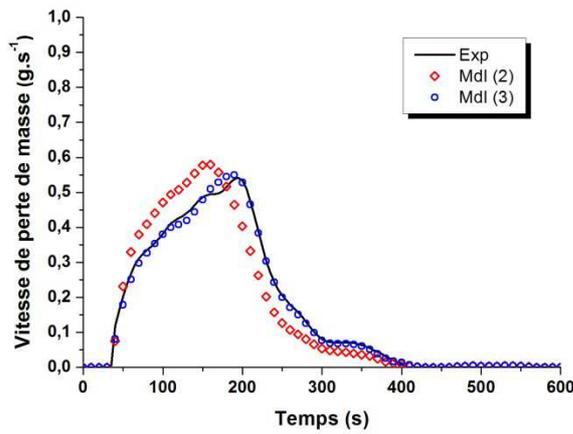
b) 50 kW.m^{-2} - 18 % [v/v] O_2



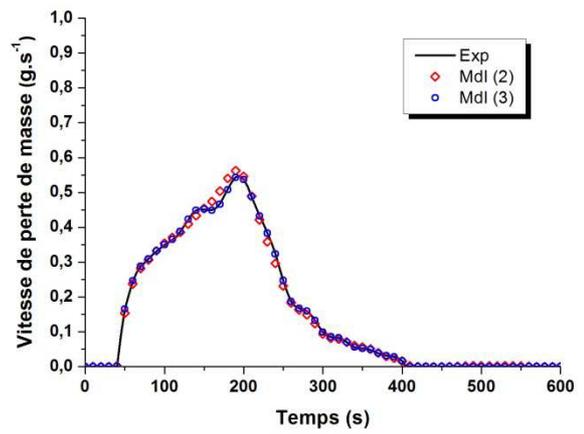
c) 50 kW.m^{-2} - 15 % [v/v] O_2



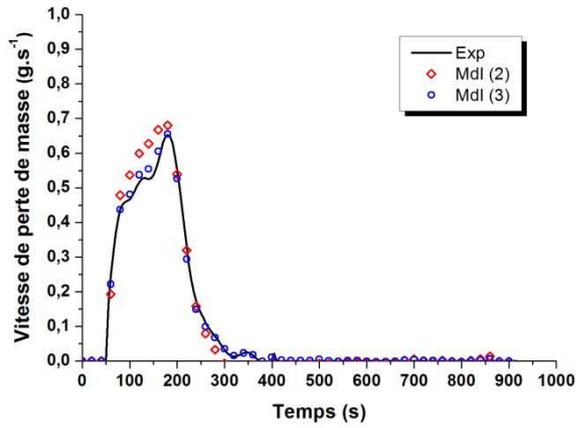
d) 50 kW.m^{-2} - 12,5 % [v/v] O_2



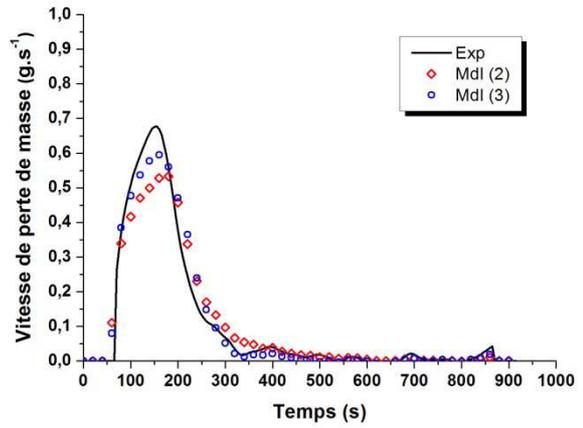
e) 50 kW.m^{-2} - 10 % [v/v] O_2



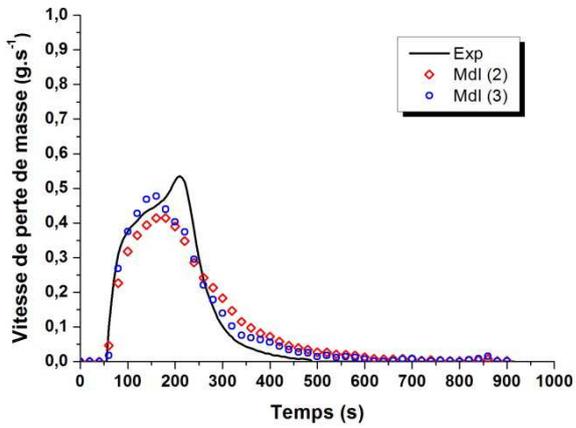
f) 50 kW.m^{-2} - 0 % [v/v] O_2



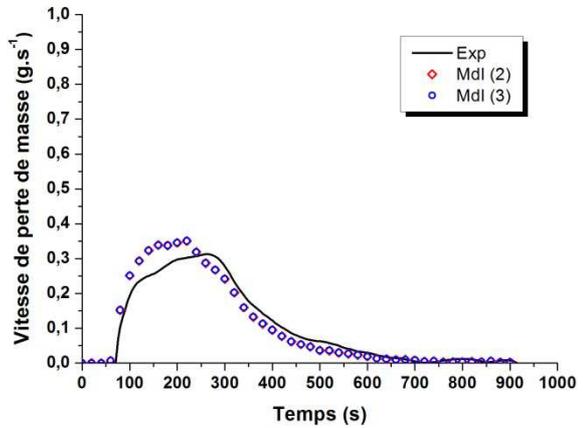
g) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 21 \text{ \% [v/v] O}_2$



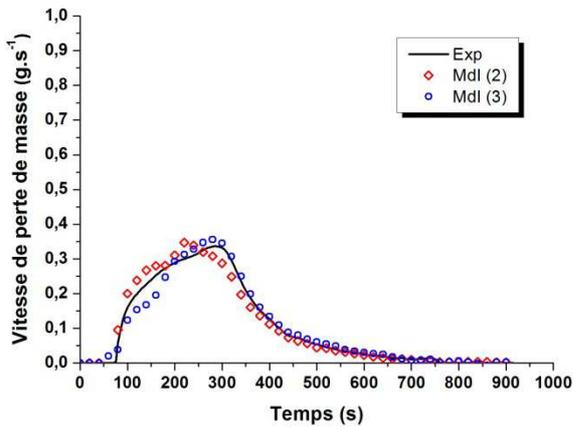
h) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \text{ \% [v/v] O}_2$



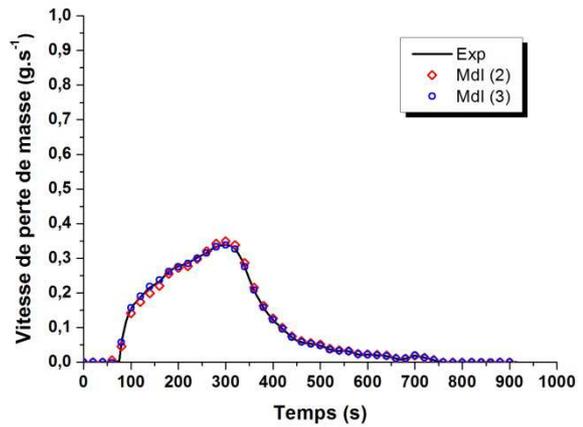
i) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \text{ \% [v/v] O}_2$



j) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \text{ \% [v/v] O}_2$



k) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \text{ \% [v/v] O}_2$



l) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \text{ \% [v/v] O}_2$

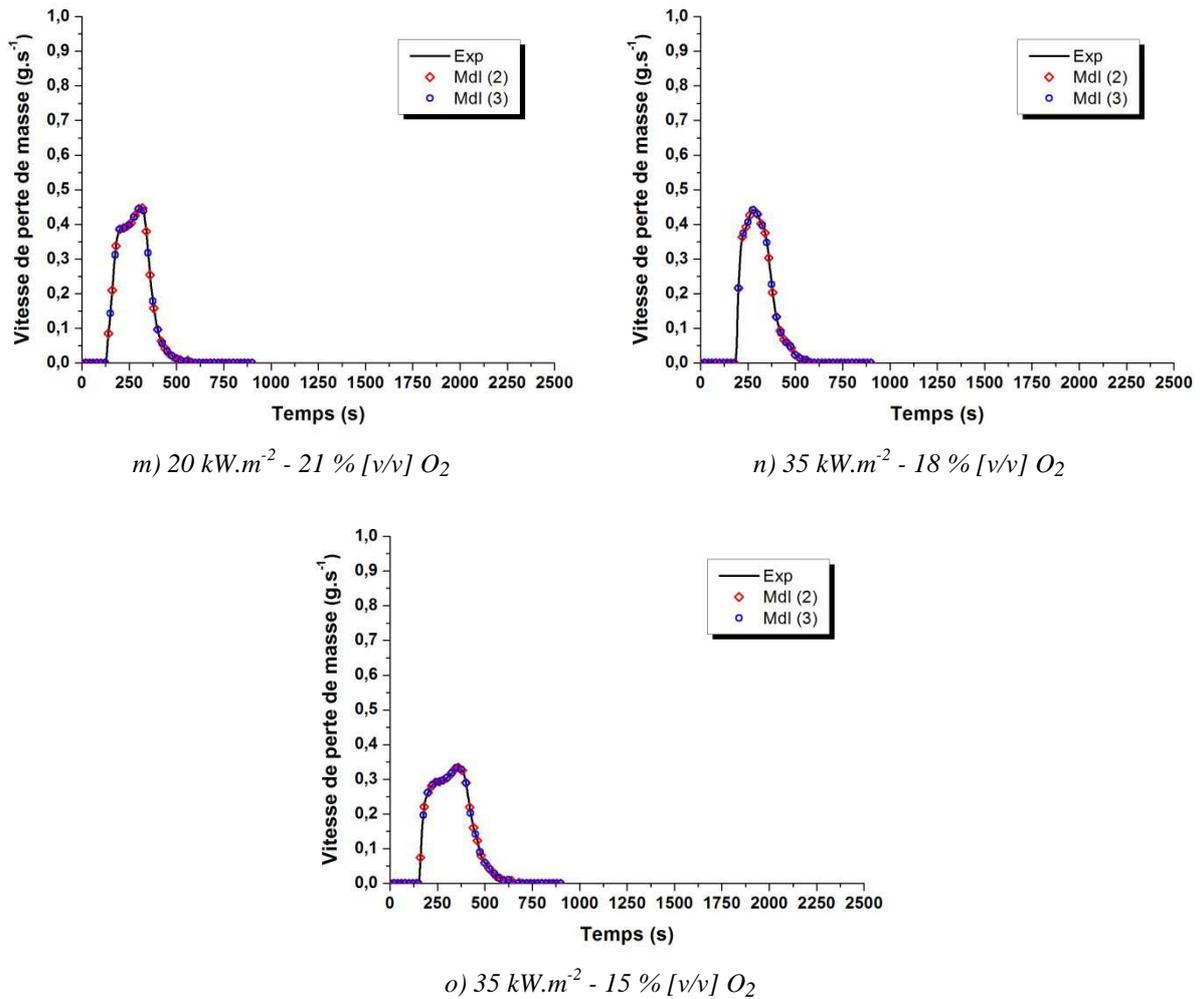


Figure 91 : Comparaison entre les courbes de vitesse de perte de masse obtenues expérimentalement et numériquement avec des métamodèles d'ordre 2 et 3, construits sur la base d'un schéma réduit exclusif, pour le matériau ABS

L'analyse visuelle de la Figure 91 montre que les métamodèles parviennent à une résolution plutôt correcte des courbes de vitesse de perte de masse. Néanmoins, les cinétiques obtenues expérimentalement sont bien mieux résolues numériquement par le métamodèle d'ordre trois que par le métamodèle d'ordre deux. L'utilisation du schéma réduit exclusif pour la construction des métamodèles offre de bons résultats, malgré des problématiques de résolution pour certaines conditions. En effet, comme l'illustre la Figure 91 *j)* et *i)* et dans une moindre mesure la Figure 91 *h)*, des écarts notables peuvent être observés. Ils concernent les conditions situées au centre du domaine d'étude. Comme énoncé en préalable à l'utilisation du schéma réduit exclusif, ces biais peuvent être attribués à la géométrie spécifique du schéma.

Les données consignées dans le Tableau 27 présentent le nombre de degrés de liberté pour chacun sous-modèles d'ordre deux et trois associés à l'utilisation de ce schéma réduit exclusif.

	Variables expliquées	Variables explicatives	Variables explicatives colinéaires	Degrés de liberté des sous-modèles
Ordre 2	15	8	0	6
Ordre 3	15	15	5	4

Tableau 27 : Matériau ABS - Présentation pour les métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma réduit exclusif, du nombre de degrés de liberté en fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.

Encore une fois, aucun risque de sur-ajustement n'est détecté par l'analyse du nombre de degrés de liberté associés à chaque sous-modèle. Le nombre de variables colinéaire détectées pour les sous-modèles d'ordre trois était de quatre avec l'utilisation d'un schéma réduit tandis qu'il est porté à cinq avec l'utilisation d'un schéma réduit exclusif. Ainsi, le nombre de variables colinéaires d'un sous-modèle est dépendant de son ordre mais également de la géométrie du schéma à partir duquel il est construit.

Pour compléter l'analyse, la Figure 92 illustre le critère AIC évalué pour les métamodèles construits sur la base d'un schéma réduit exclusif.

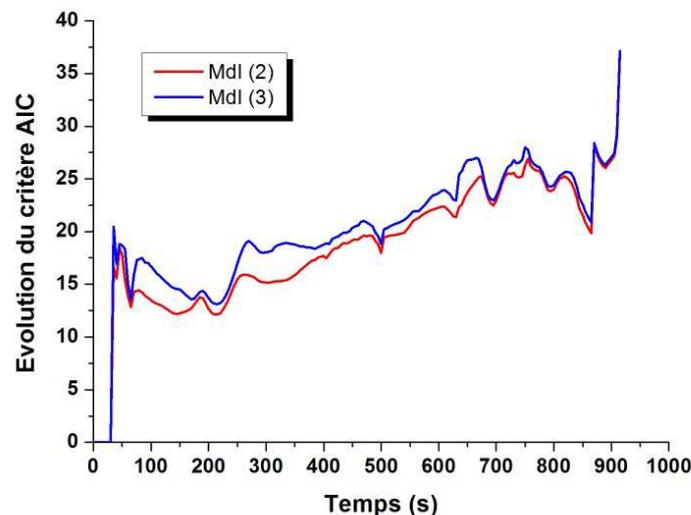
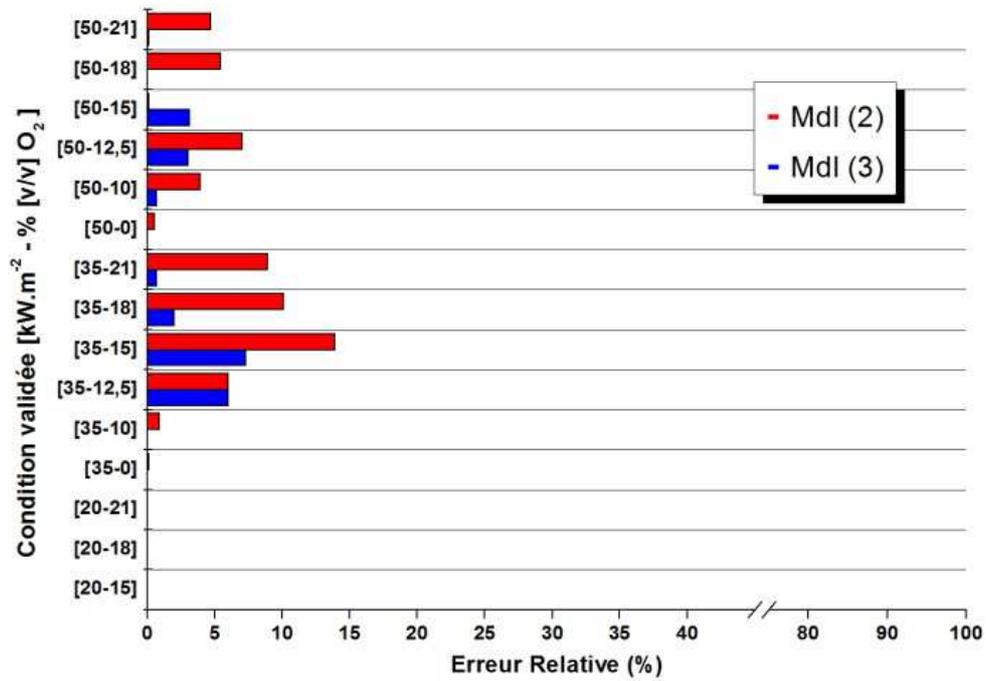


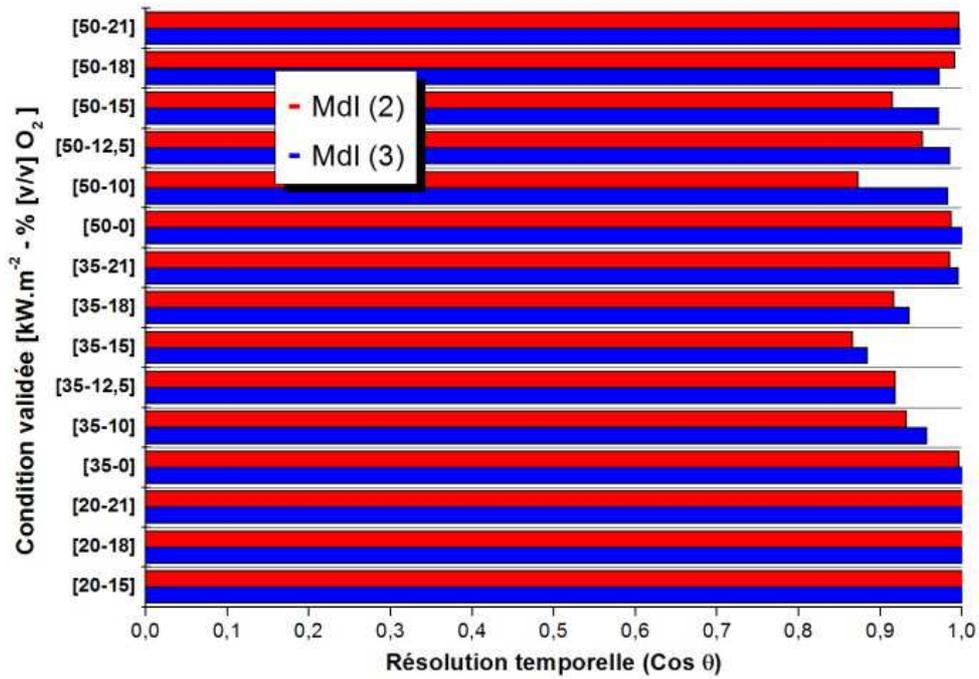
Figure 92 : Evolution du coefficient de détermination et du critère AIC pour les métamodèles d'ordre deux et trois construits sur un schéma réduit exclusif pour le matériau ABS

L'étude du critère AIC pour ce schéma réduit spécifique et pour les deux métamodèles montrent encore une fois que la qualité prédictive n'est pas équivalente pour chaque sous-modèle. L'étendue des valeurs obtenues pour les deux métamodèles est très importante. L'intérêt de l'utilisation de l'AIC se limite ici à démontrer que la meilleure qualité prédictive sera une fois de plus atteinte avec l'utilisation de sous-modèles d'ordre trois. En outre, les valeurs d'AIC ne peuvent en aucun cas être comparées avec celles obtenues pour les métamodèles construits aux deux précédentes sections. En effet, les bornes du domaine étudié étant modifiées, les métamodèles basés sur le schéma réduit exclusif ne permettent de prédire l'évolution de la cinétique de décomposition que sur un domaine partiel.

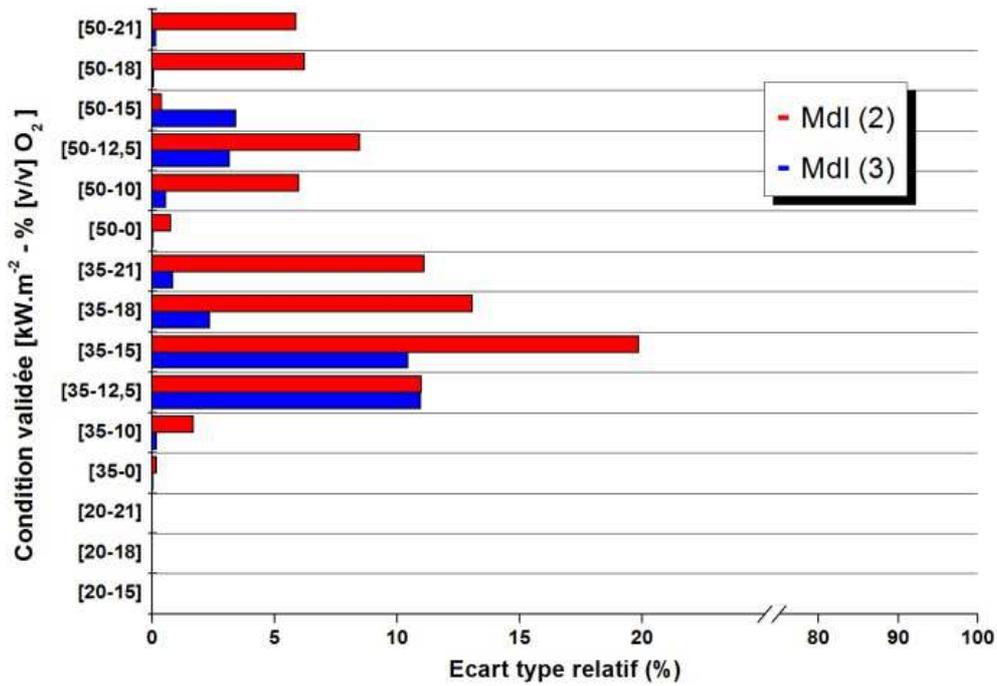
Les écarts observés entre les cinétiques de décomposition obtenues numériquement et expérimentalement du point de vue des critères de validation sont consignés sur la Figure 93.



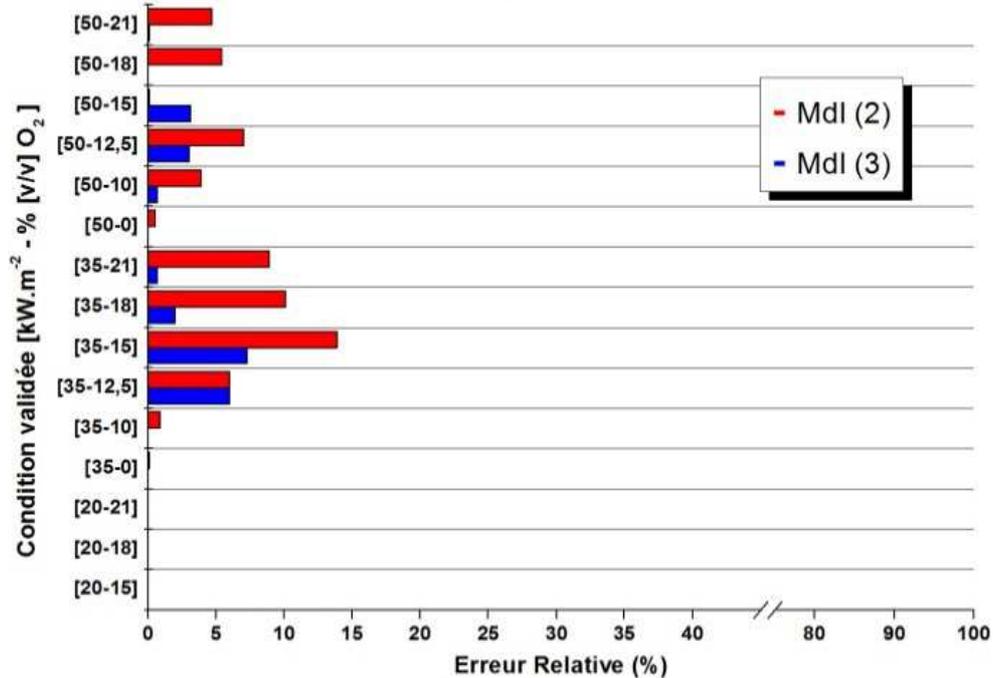
a) Analyse fonctionnelle : Erreur relative



b) Analyse fonctionnelle : résolution temporelle



c) Ecart type relatif



d) Conservation de la masse

Figure 93 : Présentation de la qualité des métamodèles prédictif d'ordre deux et trois basé sur un schéma réduit exclusif du point de vue des différents critères pour le matériau ABS

La Figure 93 illustre la bonne capacité des métamodèles basés sur un schéma réduit exclusif à prédire les cinétiques de décomposition. En ne considérant que le métamodèle d'ordre trois, qui une fois de plus se révèle être celui assurant la meilleure prédiction, tous les écarts constatés sont faibles ou acceptables et ce quel que soit le critère considéré.

Le Tableau 28 illustre présente le nombre de conditions pour lesquelles les écarts au regard des critères sont faibles, acceptables et non-acceptables.

Critère	Nombre de conditions faisant l'objet d'un écart					
	Faible		Acceptable		Inacceptable	
	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3
Erreur relative	9	13	4	2	2	0
Résolution temporelle	13	14	2	1	0	0
Ecart type relatif	11	13	3	2	1	0
Conservation de masse	9	13	4	2	2	0

Tableau 28 : Récapitulatif du nombre de condition pour lesquelles l'écart est faible, acceptable ou inacceptable pour des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma réduit exclusif pour le matériau ABS

Même si certains écarts sont encore constatés, la résolution des cinétiques de décomposition est satisfaisante et notamment avec l'utilisation du métamodèle d'ordre trois.

Par ailleurs, les conditions $20 \text{ kW.m}^{-2} - 21 \text{ \% [v/v] O}_2$, $20 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \text{ \% [v/v] O}_2$ et $20 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \text{ \% [v/v] O}_2$ font état d'une résolution parfaite des cinétiques de décomposition par les deux métamodèles (cf. Figure 91 *m*), *n*) et *o*). Pour rappel, deux de ces conditions ($20 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \text{ \% [v/v] O}_2$ et $20 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \text{ \% [v/v] O}_2$) étaient très mal résolues lors de l'utilisation de métamodèles basés sur un schéma complet (cf. Figure 84) ou réduit (cf. Figure 88). La qualité de la résolution obtenue en utilisant un schéma réduit exclusif atteste de l'impact fort des conditions divergentes identifiées dans les sections précédentes, sur la prédiction des cinétiques de décomposition adjacentes. Cette analyse apporte ainsi la preuve, de la propagation des erreurs de résolution sur le domaine.

En outre, des écarts de résolution sur les cinétiques de décomposition situées au centre du domaine expérimental sont encore observés, malgré l'exclusion des conditions $20 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \text{ \% [v/v] O}_2$, $20 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \text{ \% [v/v] O}_2$ et $20 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \text{ \% [v/v] O}_2$. Il est toutefois délicat de statuer sur l'origine de ces écarts. En effet un biais étant introduit par la modification de la géométrie du schéma, les écarts peuvent être en lien avec ce changement de géométrie, mais peuvent tout aussi bien provenir d'erreurs locales de résolution.

En tout état de cause, l'analyse montre que la mauvaise résolution de certaines conditions, n'est pas liée à la construction des métamodèles mais bien à une limite de la régression polynomiale.

Les écarts observés dans la construction des métamodèles basés sur des schémas complet et réduit sont donc en grande partie liés à leur incapacité à capter les importantes différences de cinétique constatées pour les conditions $20 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \text{ \% [v/v] O}_2$, $20 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \text{ \% [v/v] O}_2$ et $20 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \text{ \% [v/v] O}_2$ par rapport aux autres conditions étudiées.

4.2.4 Conclusions sur la construction des métamodèles - matériau ABS

En premier lieu, la comparaison des résultats obtenus via les trois schémas conduit à l'utilisation systématique d'un métamodèle d'ordre trois pour ce matériau, comme c'était le cas pour le matériau SWPIR. Dans la majorité des cas, les cinétiques expérimentales de décomposition sont mieux reproduites et les écarts constatés plus. Le schéma considéré ne semble, par ailleurs, pas avoir d'influence sur ce point. En effet, quels que soient les métamodèles considérés, la qualité prédictive est toujours supérieure avec les métamodèles d'ordre trois.

À partir de ces constatations, il est possible de statuer sur un ordre de métamodèle préférentiel à utiliser. Pour cela, une dernière analyse faisant intervenir le critère AIC moyen

et le coefficient de détermination moyen, pour chacun des métamodèles construit sur la base d'un schéma complet et réduit est présentée dans le Tableau 29.

	Schéma complet		Schéma réduit	
	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3
Valeur du critère AIC moyenné	21,32	23,77	21,49	24,00
Valeur du critère R^2 moyenné	0,83	0,93	0,84	0,93

Tableau 29 : Présentation des valeurs d'AIC moyenné et de coefficient de détermination moyenné des métamodèles basés sur des schémas complets et réduits pour le matériau ABS

L'utilisation d'un métamodèle d'ordre trois sera toujours préféré à un métamodèle d'ordre deux. De fait, les analyses de la capacité prédictive présentées dans la seconde partie de cette section ne sont effectuées qu'à partir des résultats obtenus par les métamodèles d'ordre trois.

Deuxièmement, l'utilisation d'un schéma réduit permet d'améliorer globalement la qualité des prédictions de la cinétique de perte de masse si tant est que :

- Le nombre de points considérés est toujours en adéquation avec l'ordre des sous-modèles.
- Les points exclus ne sont pas choisis hors d'une zone où une hypothèse de linéarité entre les vitesses de perte de masse instantanée peut être vérifiée.

Il serait intéressant d'effectuer une analyse de sensibilité concernant les prédictions obtenues, en faisant varier la position des variables expliquées connues exclues du schéma sur le domaine. En effet, dans le cas présenté, les conditions sont choisies sur une même ligne d'éclairage énergétique, pour éviter d'introduire un biais. L'objectif est alors de démontrer que l'incapacité des métamodèles à prédire certaines cinétiques de décomposition est liée aux données d'entrée et non à l'adéquation entre le nombre de variables expliquées connues et le nombre de variables explicatives. En outre, le choix des variables expliquées connues à exclure préférentiellement constitue également un enjeu de taille.

Pour ce matériau, l'utilisation d'un schéma réduit exclusif a été bénéfique dans le cadre de la construction des métamodèles. Elle a permis de dégager une limite du métamodèle quant à la résolution de cinétiques de décomposition dont l'évolution est drastiquement différente des autres cinétiques considérées. Bien entendu, il n'est pas question d'utiliser un schéma réduit exclusif pour prédire des valeurs de vitesse de perte de masse grâce au métamodèle, la géométrie de celui-ci impliquant un biais sur les résultats. L'analyse du schéma réduit exclusif permet néanmoins de décrire l'impact que peuvent avoir sur le métamodèle de trop importantes différences entre les cinétiques considérées.

En complément, un métamodèle est très sensible à l'existence d'une condition mal résolue. Un écart important de résolution d'une cinétique de décomposition spécifique a un impact difficilement quantifiable sur les conditions adjacentes du domaine. Se pose alors la question de la propagation de l'erreur lors de la construction des sous-modèles. Cette propagation d'erreur sur la surface est d'autant plus marquée que l'ordre des sous-modèles utilisé est faible.

Bien que les métamodèles ne puissent pas être en l'état validé d'une manière globale, certaines zones restent peu affectées par les différents schémas utilisés et, par les différences de cinétiques notables des conditions identifiées comme divergentes. Ainsi, une utilisation

prédictive du métamodèle peut tout de même être envisagée sereinement sur une large partie du domaine. En outre, des prédictions peuvent être envisagées dans la partie du domaine sujette à une mauvaise résolution numérique, en opérant prudemment et en multipliant les validations. Pour le matériau ABS et pour un schéma complet, est présentée sur la Figure 94, la zone dans laquelle la prédiction de la cinétique de perte de masse peut être entachée d'une incertitude importante.

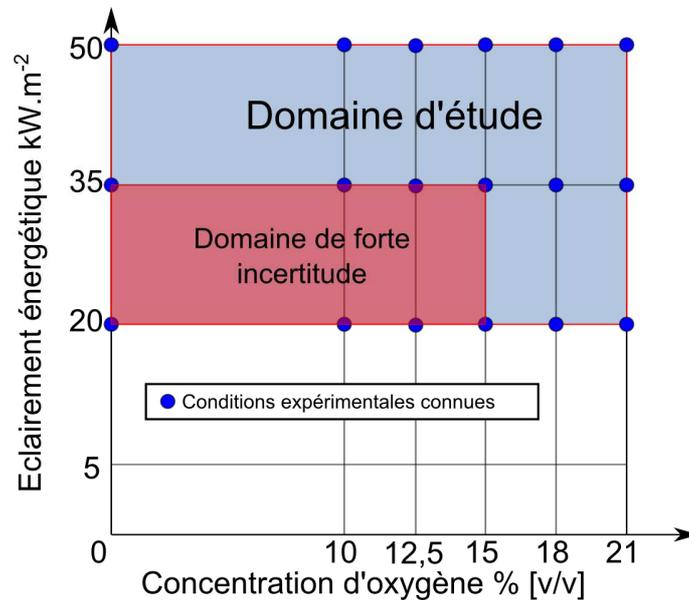


Figure 94 : Présentation pour le matériau ABS de la zone de de forte incertitude concernant la prédiction directe de cinétiques de perte de masse.

4.2.5 Evaluation de la capacité prédictive des métamodèles - matériau ABS

L'analyse de la qualité des prédictions obtenues pour les conditions connues, en fonction de l'ordre d'un métamodèle et du schéma à partir duquel il est construit, ne constitue qu'une étape préalable à sa pleine utilisation.

En effet, un métamodèle a vocation à permettre une prédiction de la cinétique de décomposition pour n'importe quel couple éclairement énergétique - concentration d'oxygène dans les limites du domaine.

Dans cette section, sont présentés et analysés les résultats prédits de cinétique de décomposition thermique pour des conditions non-testées expérimentalement. La validation concerne les métamodèles d'ordre trois, décrits dans les sections précédentes, dont la construction est basée respectivement sur un schéma complet et réduit. Elle est réalisée selon la méthodologie d'analyse visuelle et quantitative développée au Chapitre 2. Pour un métamodèle construit à partir d'un schéma complet comportant dix-huit variables expliquées connues, il est donc nécessaire d'effectuer au minimum une analyse sur trente-sept points de validation, comme présenté en Figure 95.

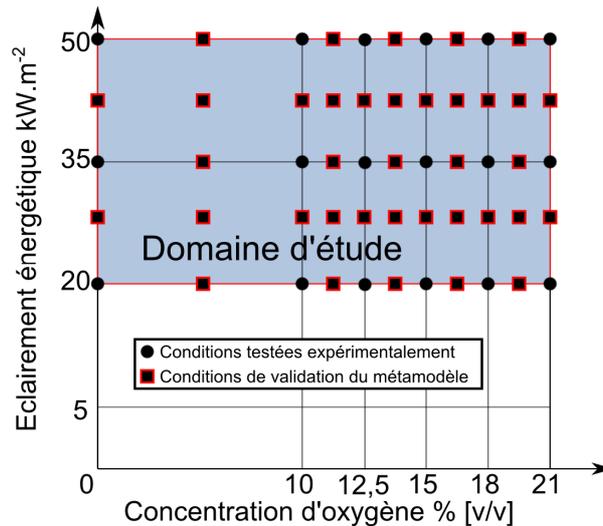


Figure 95 : Conditions à évaluer pour la validation exhaustive d'un métamodèle construit sur la base d'un schéma complet

Les points de validation peuvent, être choisis n'importe où sur le domaine si tant est que la condition d'étude reste encadrée par au moins deux conditions pour lesquelles les résultats expérimentaux sont disponibles. Pour ne pas alourdir outre mesure cette section, les conditions considérées pour la validation ont été choisies arbitrairement au nombre de quatre, dans différentes zones du domaine couvert expérimentalement (cf. Figure 95). Les conditions étudiées sont les suivantes :

- 42,5 kW.m⁻² - 18 % [v/v] O₂
- 45 kW.m⁻² - 0 % [v/v] O₂
- 50 kW.m⁻² - 13 % [v/v] O₂
- 27,5 kW.m⁻² - 8 % [v/v] O₂

Trois de ces conditions ont été choisies dans la zone de validité définie dans la précédente section (cf. Figure 94). En revanche, la quatrième condition a volontairement été choisie dans la zone de forte incertitude, afin d'observer la qualité de la prédiction sur cet espace du domaine où les cinétiques de référence sont mal résolues par les métamodèles.

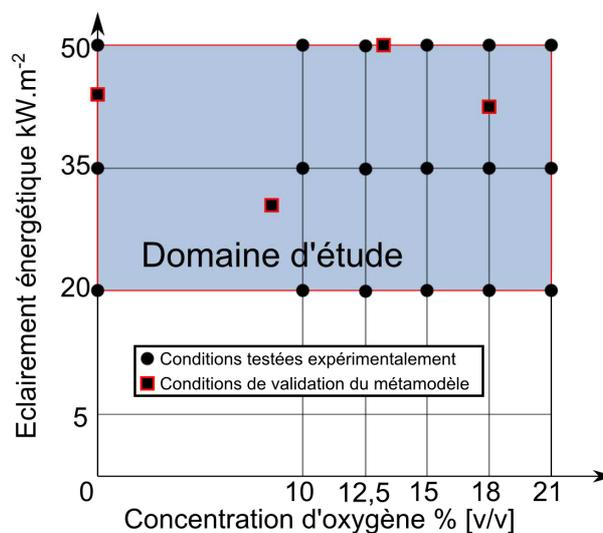


Figure 96 : Conditions choisies pour la présentation de la validation du caractère prédictif des métamodèles d'ordre 3 basés sur un schéma complet et réduit

Les Figures suivantes présentent les résultats obtenus quant à la validation visuelle et quantitative des cinétiques de décomposition prédites pour les conditions précitées. Pour chacune des conditions, sont présentés les résultats obtenus avec les métamodèles d'ordre trois construits sur la base de schémas complet et réduit.

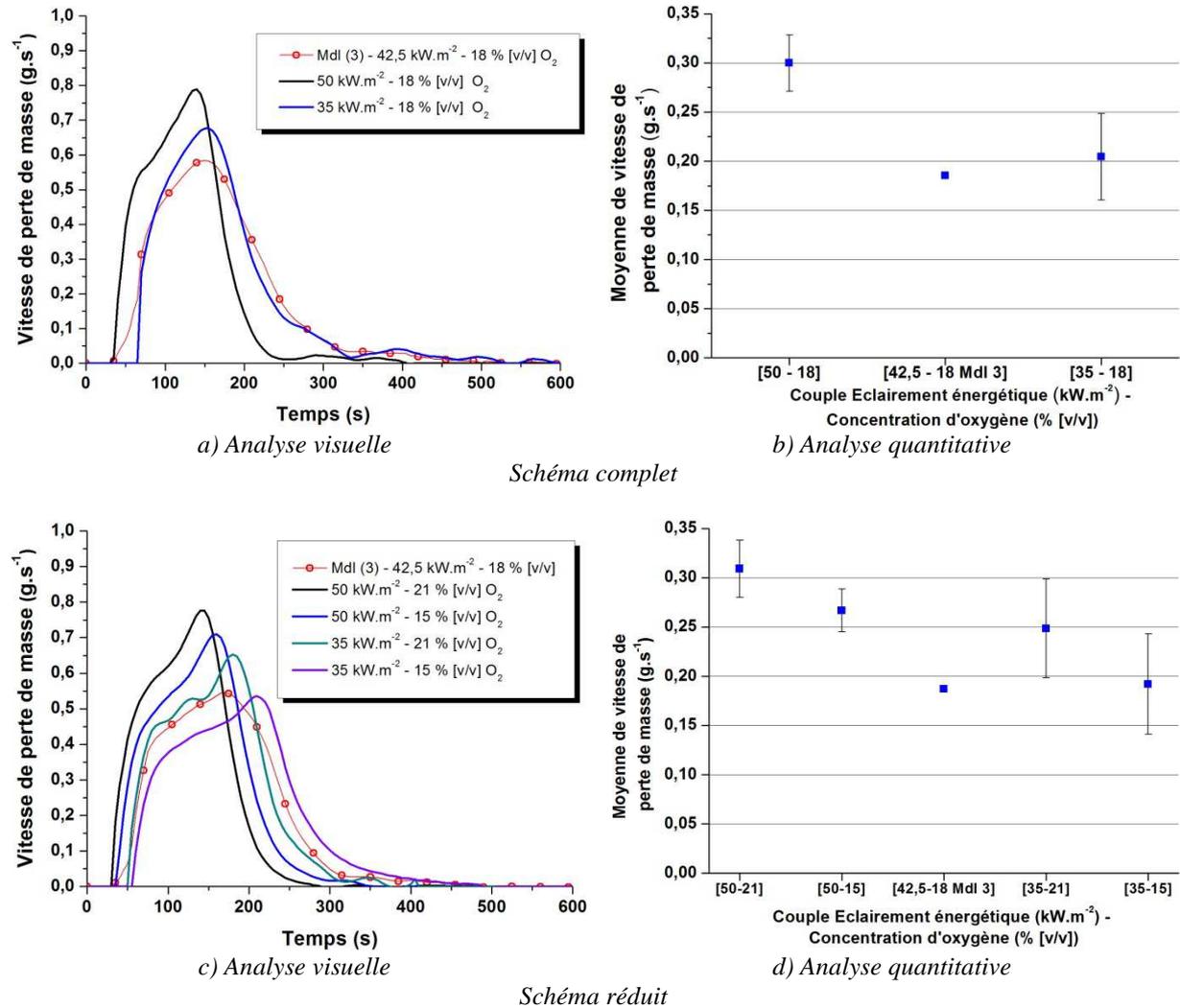


Figure 97 : Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'ABS. Condition étudiée : 42,5 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ - 18 % [v/v] O_2

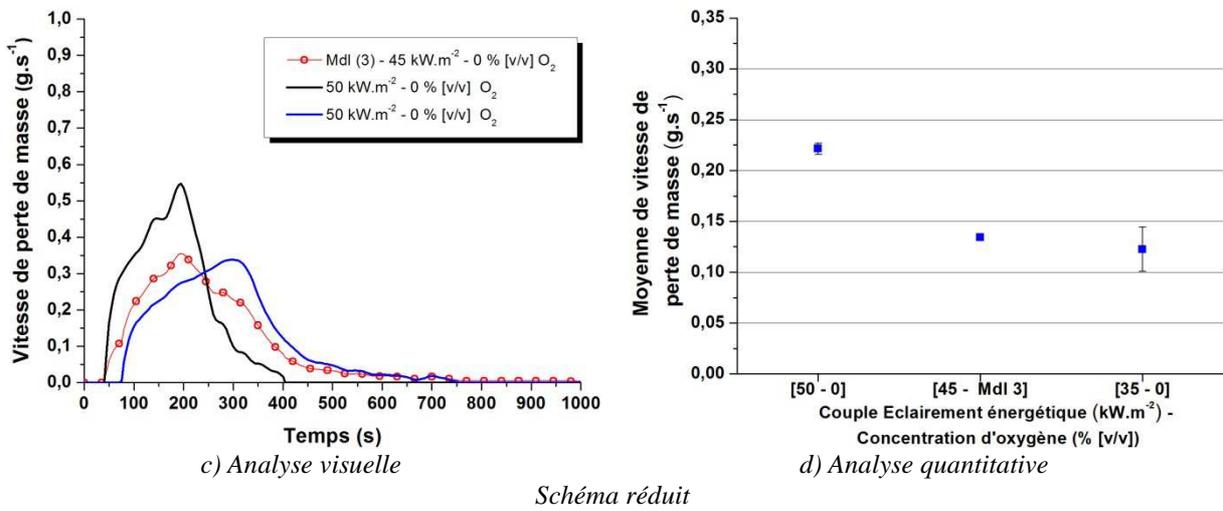
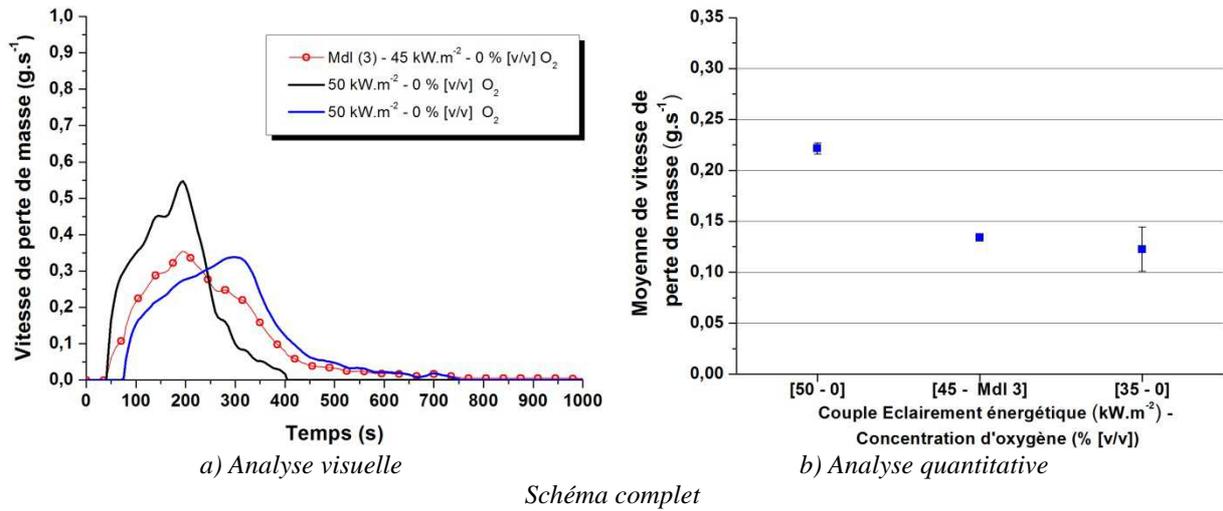
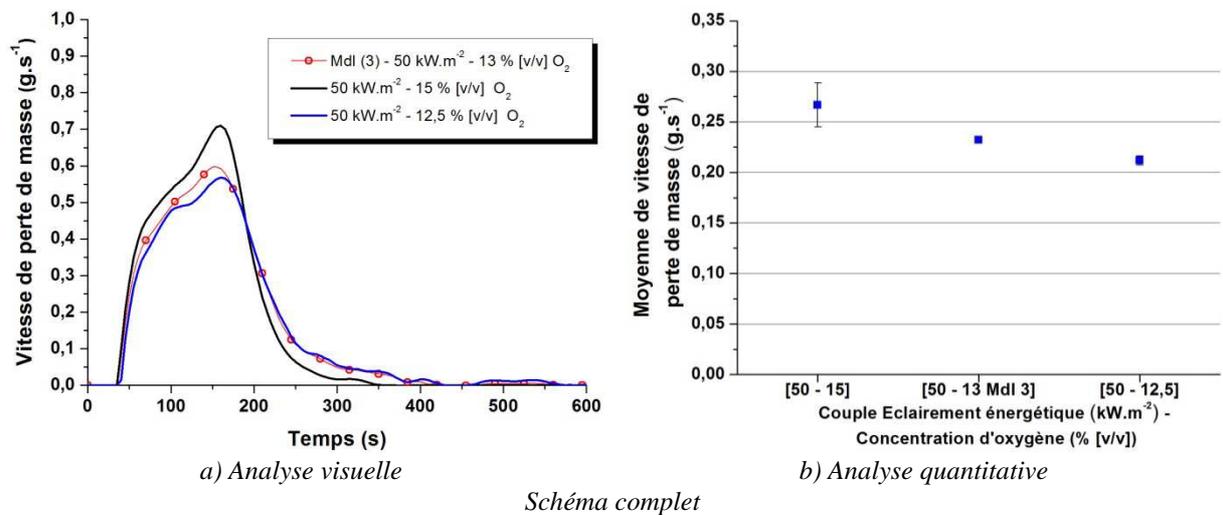


Figure 98 : Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'ABS. Condition étudiée : $45 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \text{ \% [v/v] O}_2$



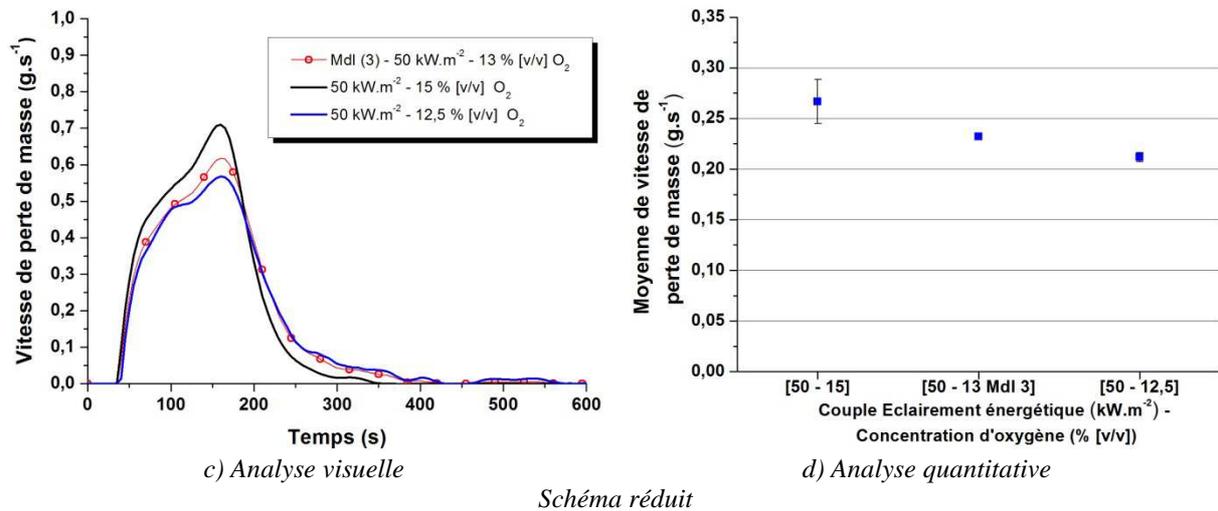


Figure 99 : Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'ABS. Condition étudiée : $50 \text{ kW.m}^{-2} - 13 \text{ \% [v/v] O}_2$

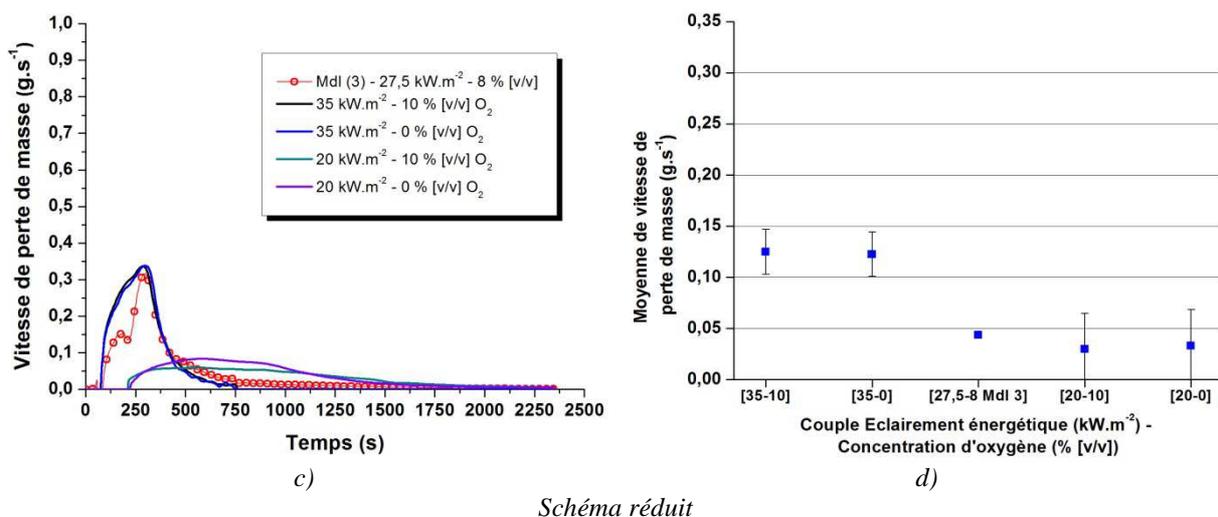
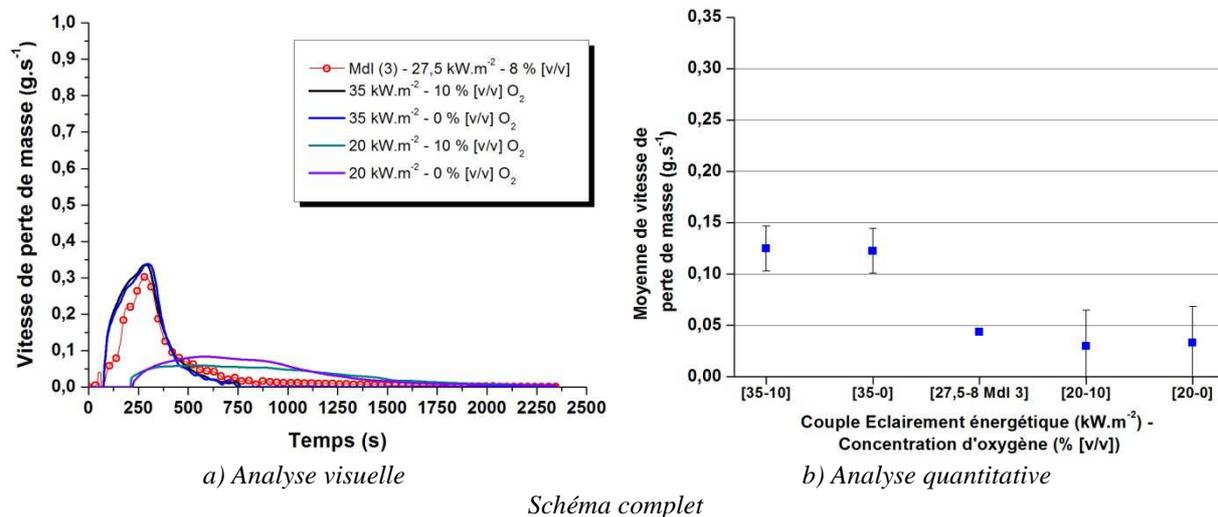


Figure 100 : Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'ABS. Condition étudiée : $27,5 \text{ kW.m}^{-2} - 8 \text{ \% [v/v] O}_2$

L'étude des figures précédentes montre que d'une manière générale, les résultats obtenus sont en accord avec l'évolution attendue de la décomposition thermique quelle que soit la condition étudiée. En effet, dans aucunes des conditions ne sont constatées de dérives importantes ou de divergences mathématiques indiquant une impossibilité de résolution par les métamodèles. Toutefois, il existe des écarts entre les résultats attendus et obtenus.

Pour la condition $42,5 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \% \text{ [v/v] O}_2$, les cinétiques prédites par les deux métamodèles (illustrée par la Figure 97 *a*) et *c*), sont convenablement résolues temporellement, cependant l'intensité du phénomène est mal décrite. De plus, les résultats obtenus avec les métamodèles basés sur un schéma complet ou réduit sont très similaires. L'étude de la Figure 97 *b*) et *d*) illustre la difficulté des métamodèles à résoudre qualitativement les données. Les valeurs moyennes de perte de masse ne sont jamais encadrées par les valeurs de référence.

Les métamodèles échouent donc dans la description linéaire de l'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de l'éclairement énergétique, sur cette partie du domaine. Cette observation doit être mise en relation avec les résultats obtenus lors de la construction des métamodèles. En effet, les analyses précédentes avaient révélé des écarts dans les résolutions quantitatives de la condition $35 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \% \text{ [v/v] O}_2$ (Figure 82 *h*)) pour le schéma complet et de la condition $35 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \% \text{ [v/v] O}_2$ (Figure 87 *g*)) pour le schéma réduit. De ce fait, l'erreur constatée sur la résolution des courbes prédictives peut être attribuée à une résolution approximative de la vitesse de perte de masse par les métamodèles dans cette zone du domaine.

La seconde condition étudiée pour la validation ($45 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \% \text{ [v/v] O}_2$), montre de bons résultats (cf. Figure 98 *a*) et *c*)). Les cinétiques sont encadrées par les valeurs de référence, tant sur l'aspect temporel que sur l'aspect quantitatif (Figure 98 *b*) et *d*)).

Le troisième couple éclairement énergétique - concentration d'oxygène choisi pour la validation ($50 \text{ kW.m}^{-2} - 13 \% \text{ [v/v] O}_2$) ne se prête pas à une analyse fine dans la mesure où la cinétique est bien résolue tant temporellement (Figure 99 *a*) et *c*)) que quantitativement (Figure 99 *b*) et *d*)). La résolution temporelle semble tout de même être affectée par la modification du schéma pris en compte pour la construction des métamodèles. En effet, le métamodèle basé sur un schéma réduit semble offrir une meilleure résolution de l'allure de la courbe, même si la différence observée est très minime. Ce dernier point confirme l'importance de l'adéquation entre le nombre de variables expliquées connues et le nombre de variables explicatives considéré pour la construction des sous-modèles.

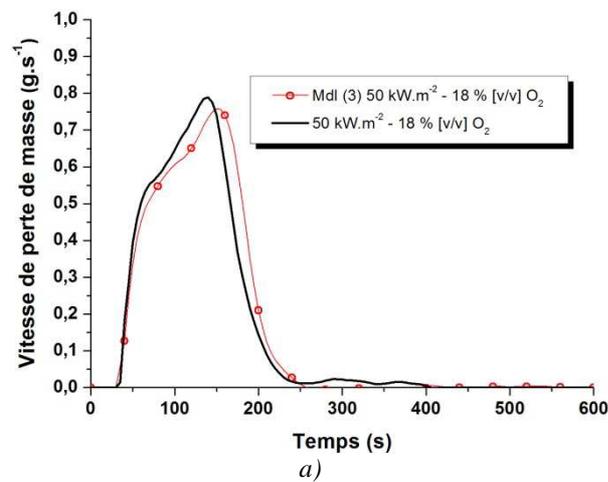
L'analyse visuelle de la dernière condition analysée ($27,5 \text{ kW.m}^{-2} - 8 \% \text{ [v/v] O}_2$), montre un écart important de résolution de la forme de courbe entre les deux métamodèles (Figure 100 *a*) et *c*)). En effet, la cinétique prédite par le métamodèle basé sur un schéma réduit montre une rupture dans l'évolution de la vitesse de perte de masse (environ 180 s), ce qui prouve une importante divergence locale des sous-modèles. Cette tendance n'étant pas observée expérimentalement, il est certain qu'il s'agit ici d'une incapacité du métamodèle, à décrire l'évolution physique de la vitesse de perte de masse. La divergence constatée montre la nécessité de la double validation des prédictions (visuelle et quantitative) car au regard de la Figure 100 *d*), cette erreur de résolution n'est pas observée (les valeurs de vitesse moyenne de perte de masse de référence encadrent celle de cette condition spécifique).

Pour le métamodèle basé sur un schéma complet, les résultats obtenus sont bien encadrés visuellement et quantitativement par les conditions de référence (Figure 100 *a*) et *b*)). Ces résultats, doivent néanmoins être pondérés. L'analyse visuelle montre en effet que la

cinétique de décomposition est, *a priori*, correctement résolue. Cependant, alors que l'allure de la décomposition prédite est très similaire à celles obtenues expérimentalement aux conditions $35 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \% \text{ [v/v] O}_2$ et $35 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \% \text{ [v/v] O}_2$ qui font office de valeur haute d'encadrement, la durée sur laquelle elle s'effectue est similaire à celle observée pour les conditions basses d'encadrement $20 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \% \text{ [v/v] O}_2$ et $20 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \% \text{ [v/v] O}_2$. Ainsi, il est raisonnable de s'interroger sur la validité des résultats obtenus.

Le comportement des métamodèles pour cette condition particulière illustre le risque associé à l'utilisation de la capacité prédictive du métamodèle dans une zone de forte incertitude.

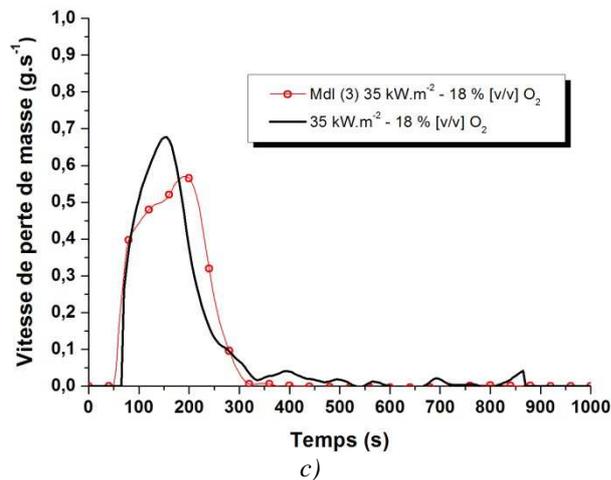
Pour les métamodèles construits sur la base d'un schéma réduit, la validation est complétée par les analyses présentées sur la Figure 101. Elle permet une comparaison des cinétiques numériques aux cinétiques de référence non considérées dans la construction du modèle.



Analyse statistique	
Ecart type relatif (%)	Conservation masse (%)
0,84	0,70
Analyse fonctionnelle	
Erreur relative (%)	Résolution temporelle
0,9	0,886

$50 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \% \text{ [v/v] O}_2$

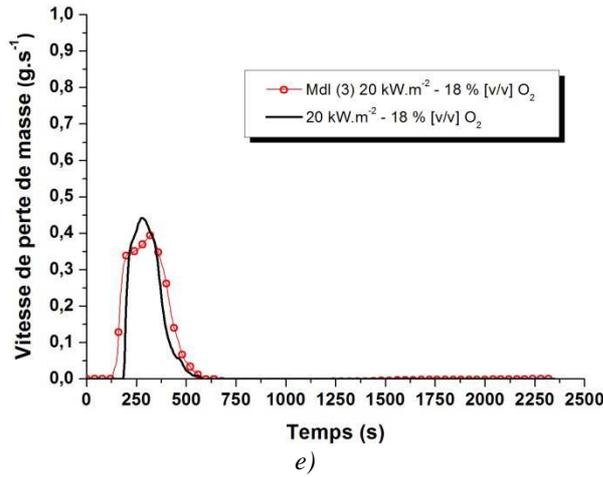
b)



Analyse statistique	
Ecart type relatif (%)	Conservation masse (%)
1,49	1,88
Analyse fonctionnelle	
Erreur relative (%)	Résolution temporelle
1,4	0,735

$35 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \% \text{ [v/v] O}_2$

d)



Analyse statistique	
Ecart type relatif (%)	Conservation masse (%)
5,19	6,7
Analyse fonctionnelle	
Erreur relative (%)	Résolution temporelle
0,9	0,886

e)

f)

20 kW.m⁻² - 18 % [v/v] O₂

Figure 101 : Comparaisons visuelles (a, c, e) et quantitatives (b, d, f) aux courbes expérimentales de référence non utilisées pour la construction des métamodèles ABS des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma réduit

La première condition présentée (Figure 101 a)), montre une bonne résolution quantitative de la vitesse de perte de masse par le métamodèle. Les valeurs d'écart renvoyés permettent d'attester du bon accord entre la cinétique modélisée et expérimentale (Figure 101 b)), peuvent être qualifiées de faibles (selon les critères définis au Chapitre 2 - 2.2.5.2). La résolution temporelle de la cinétique de décomposition est quelque peu divergente, quoiqu'acceptable.

Pour la condition étudiée, 35 kW.m⁻² - 18 % [v/v] O₂, un plus grand écart visuel est observé. Le métamodèle ne parvient notamment pas à saisir le pic de vitesse de perte de masse, tant temporellement que quantitativement. L'analyse (Figure 101 d)), montre des valeurs faibles d'écart type, de conservation de masse et d'erreur relative alors que la résolution temporelle n'est pas satisfaisante. Il faut rappeler que la condition considérée pour la validation avait déjà été identifiée comme non résolue lors de la construction du métamodèle basé sur un schéma complet (cf. Figure 82h)). Les valeurs d'écart observées, outre la valeur de déphasage, sont d'ailleurs très similaires à celles identifiées lors de la construction de ce métamodèle (cf. Figure 84).

La dernière condition de validation (20 kW.m⁻² - 18 % [v/v] O₂ illustrée par la Figure 101 e)), montre via l'analyse visuelle que la condition est plutôt bien résolue temporellement. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par la valeur d'écart acceptable renvoyée par le critère de résolution temporelle (Figure 101 f)). Par ailleurs, d'un point de vue quantitatif, le métamodèle offre des résultats très convenables avec des valeurs d'erreur relative et d'écart type relatif faibles (respectivement 0,9 % et 5,19 %) ainsi qu'une valeur de conservation de masse acceptable (6,7 %).

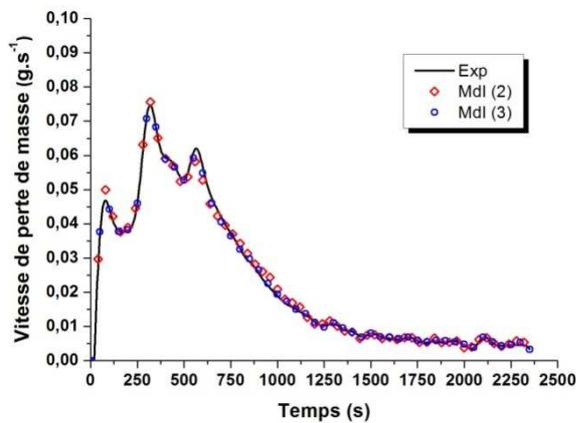
L'ensemble des éléments de validation présentés dans cette section montrent que les métamodèles d'ordre trois, dont la construction est basée sur un schéma complet ou réduit, offrent globalement des résultats prédictifs satisfaisants. Les cinétiques prédites pour des points inconnus sont la plupart du temps encadrées par les cinétiques de référence déterminées expérimentalement.

En outre, l'analyse confirme que des divergences (qu'il est difficile de quantifier) peuvent apparaître dans la zone du domaine pour lesquelles certaines cinétiques de décomposition prédites divergent (définie précédemment comme la zone de forte incertitude).

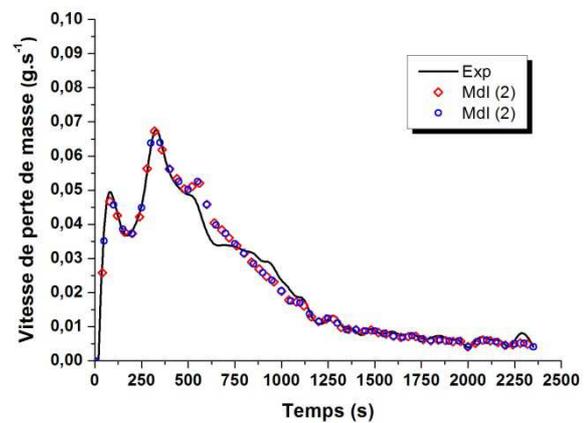
4.3 Application du métamodèle aux résultats EPDM

4.3.1 Métamodèle à schéma complet

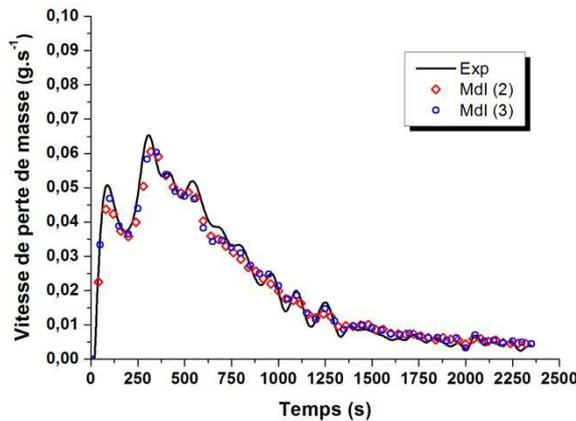
Suivant le même principe que pour le matériau ABS, une analyse est réalisée pour l'EPDM. Les métamodèles présentés dans cette section, concernent donc ce matériau. Chacune des dix-huit cinétiques de perte de masse déterminées expérimentalement sont utilisées pour la construction des sous-modèles d'ordre deux et trois. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 102.



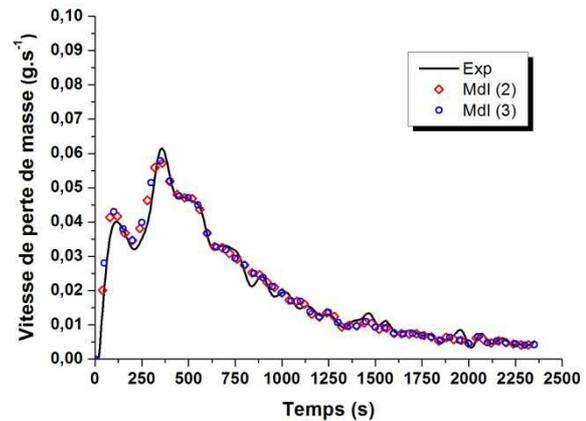
a) 50 kW.m⁻² - 21 % [v/v] O₂



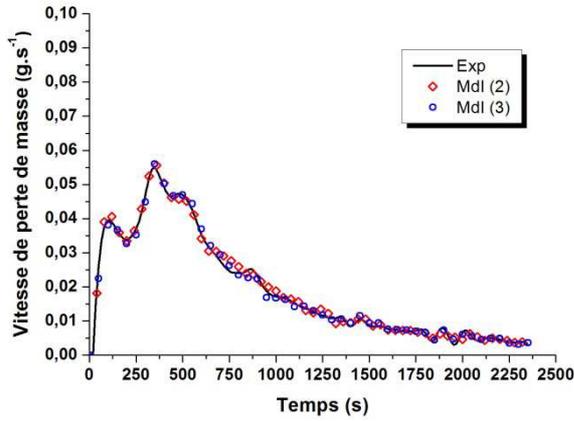
b) 50 kW.m⁻² - 18 % [v/v] O₂



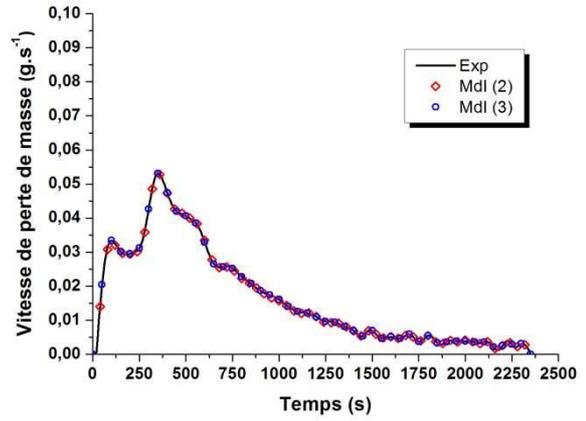
c) 50 kW.m⁻² - 15 % [v/v] O₂



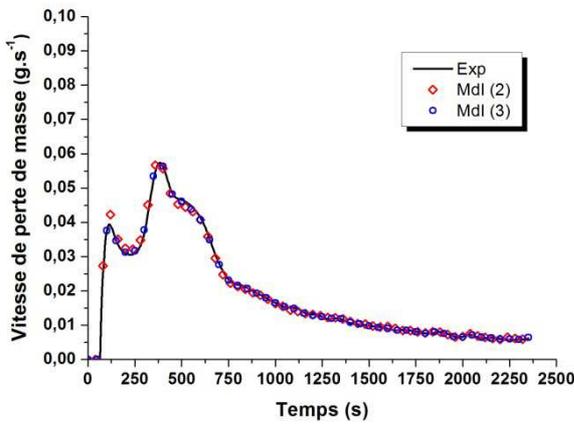
d) 50 kW.m⁻² - 12,5 % [v/v] O₂



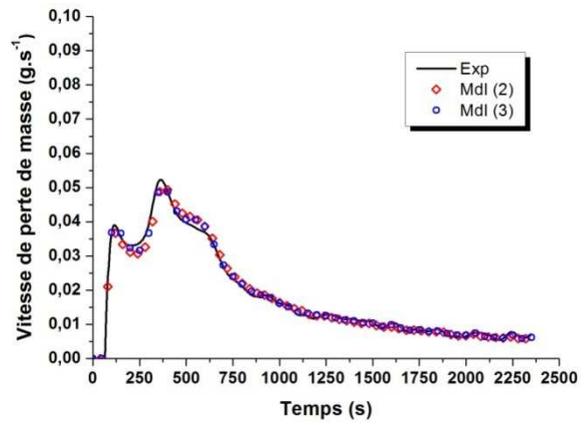
e) 50 kW.m^{-2} - 10 % [v/v] O_2



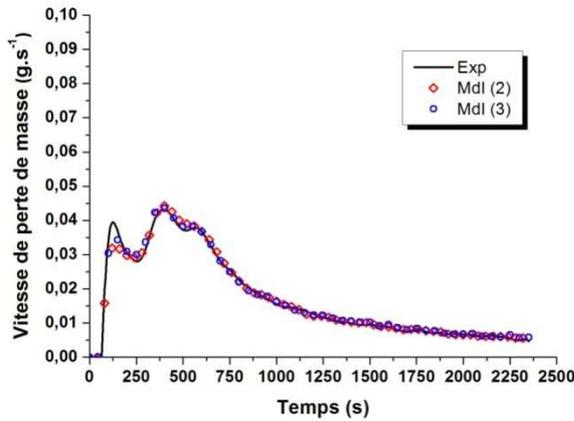
f) 50 kW.m^{-2} - 0 % [v/v] O_2



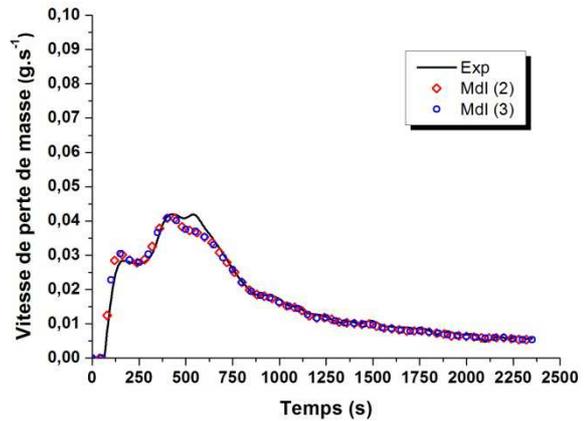
g) 35 kW.m^{-2} - 21 % [v/v] O_2



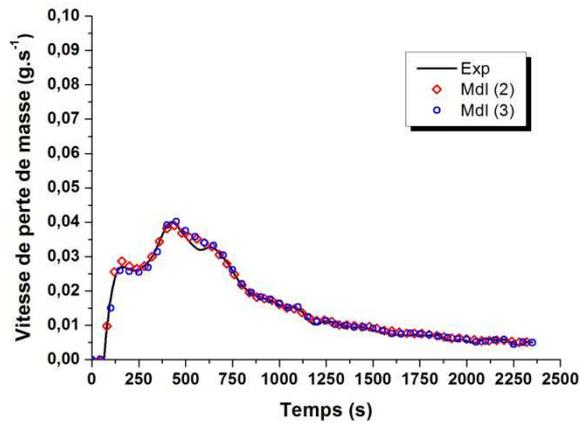
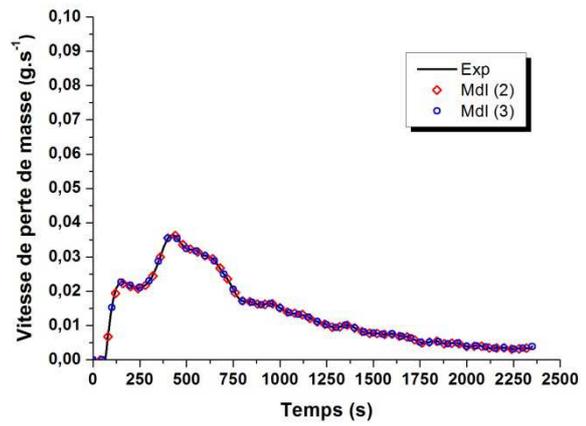
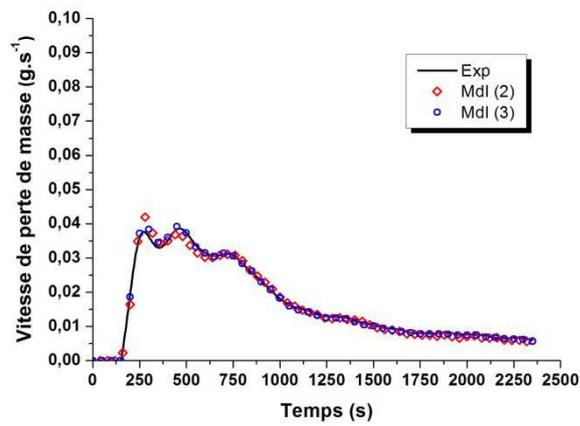
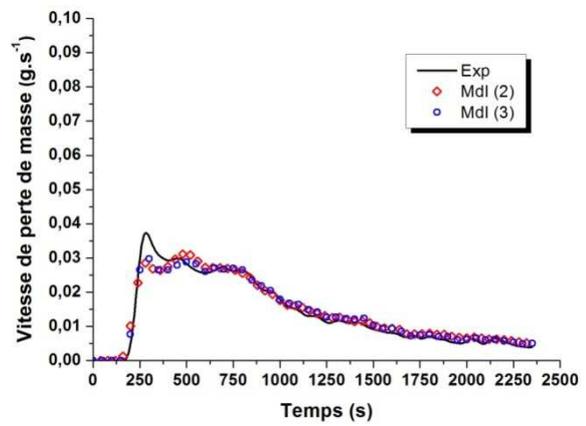
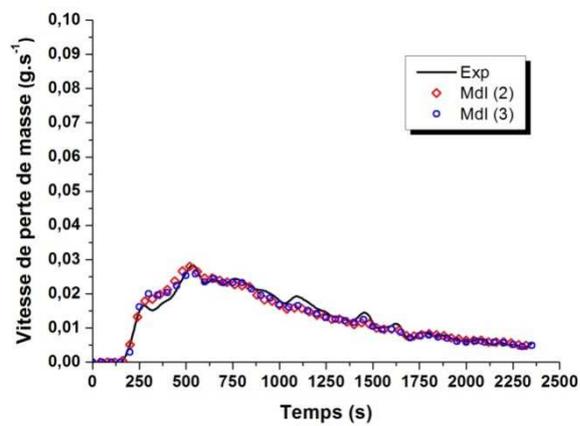
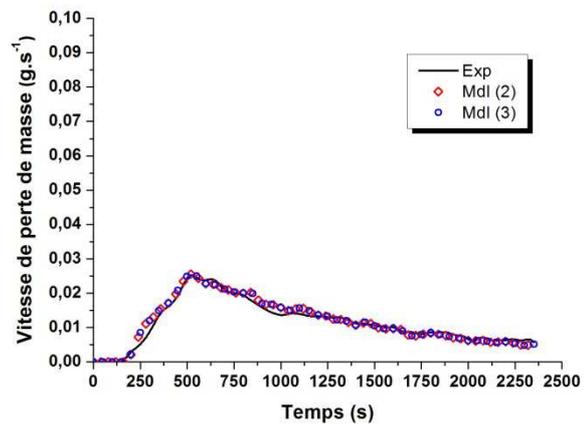
h) 35 kW.m^{-2} - 18 % [v/v] O_2



i) 35 kW.m^{-2} - 15 % [v/v] O_2



j) 35 kW.m^{-2} - 12,5 % [v/v] O_2

k) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \% \text{ [v/v] } O_2$ l) $35 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \% \text{ [v/v] } O_2$ m) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 21 \% \text{ [v/v] } O_2$ n) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \% \text{ [v/v] } O_2$ o) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \% \text{ [v/v] } O_2$ p) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \% \text{ [v/v] } O_2$

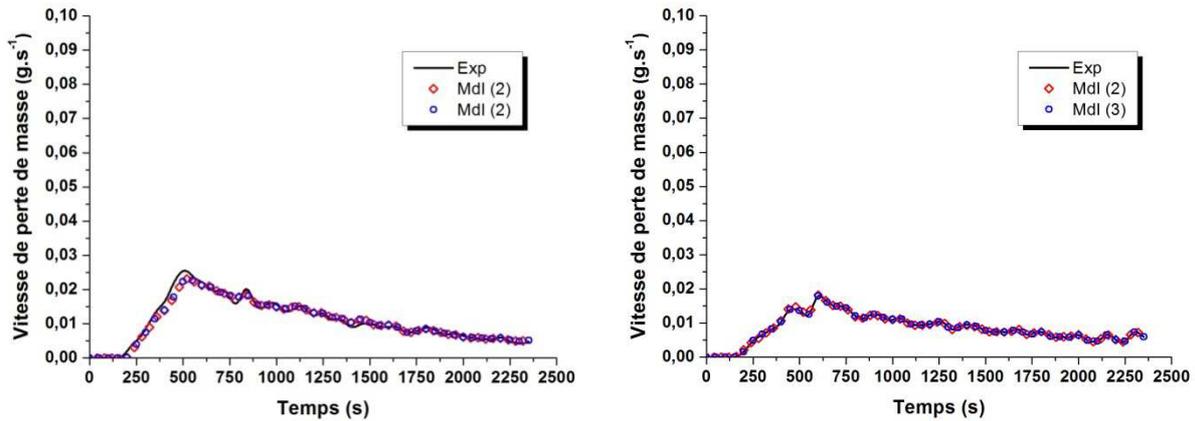
q) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 10 \% \text{ [v/v] O}_2$ r) $20 \text{ kW.m}^{-2} - 0 \% \text{ [v/v] O}_2$

Figure 102 : Comparaison entre les courbes de vitesse de perte de masse obtenues expérimentalement et numériquement avec des métamodèles d'ordre 2 et 3, construits sur la base d'un schéma complet, pour le matériau EPDM.

Une première analyse visuelle permet d'observer l'adéquation des cinétiques modélisées grâce aux métamodèles d'ordre deux et trois, à celles déterminées expérimentalement. Pour ce matériau, aucun écart notable n'est détecté, à l'exception de pics de vitesse de perte de masse mal résolus, pour les conditions $35 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \% \text{ [v/v] O}_2$, $35 \text{ kW.m}^{-2} - 12,5 \% \text{ [v/v] O}_2$ et $20 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \% \text{ [v/v] O}_2$ (cf. Figure 102 i), j) et n)).

Toutefois, les différences de résolution numérique entre les métamodèles d'ordre deux et trois apparaissent minimales.

Comme pour le matériau ABS, sont présentés en premier lieu dans le Tableau 30, le nombre de paramètres permettant la création des sous-modèles aux différents ordres et leurs degrés de liberté associés.

	Variables expliquées	Variables explicatives	Variables explicatives colinéaires	Degrés de liberté des sous-modèles
Ordre 2	18	8	0	9
Ordre 3	18	15	4	6

Tableau 30 : Matériau EPDM - Présentation pour les métamodèles d'ordre deux et trois, basés sur un schéma complet, du nombre de degrés de liberté en fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.

Les sous-modèles d'ordre deux et trois ne peuvent faire l'objet d'un sur-ajustement. Le nombre de variables expliquées connues étant, dans les deux cas, largement supérieur à celui du nombre de variables explicatives ne faisant pas l'objet d'une colinéarité. Les sous-modèles respectent donc le critère de parcimonie.

En complément l'ajustement des sous-modèles n'est pas satisfaisant dans la mesure où le nombre de degrés de liberté offerts au sous-modèle est très supérieur à zéro.

La Figure 103 présente pour les deux métamodèles (ordre deux et trois) construits sur la base d'un schéma complet, l'évolution du critère AIC.

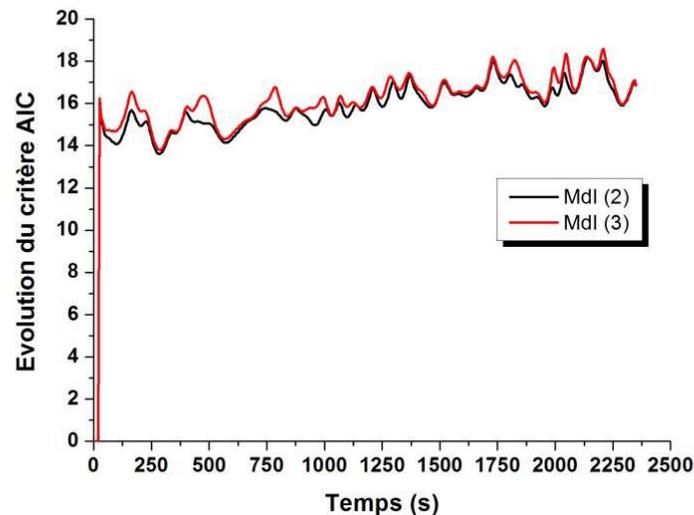


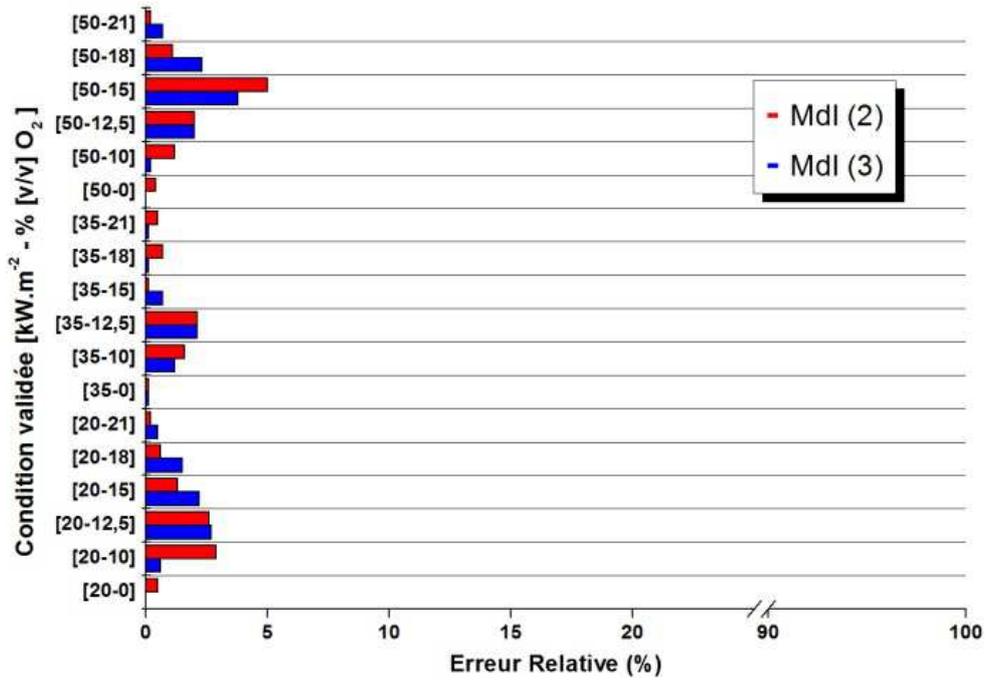
Figure 103 : Evolution du coefficient de détermination et du critère AIC pour les métamodèles d'ordre deux et trois construits sur un schéma complet pour le matériau EPDM

L'évolution du critère pour l'EPDM est très différente de celle observée dans le cas du précédent matériau (ABS). En effet, dès lors que l'une des décompositions thermique est amorcée, l'AIC renvoie une valeur qui ne va pas être modifiée considérablement au fur et à mesure de la construction des sous-modèles. Dans le cas de l'EPDM, les décompositions thermiques sont toutes concomitantes et perdurent jusqu'à l'arrêt du test, quelle que soit la condition expérimentale. De fait, l'évolution du critère est globalement plus linéaire que pour le matériau ABS. Cela confirme le fait que l'étendue des valeurs instantanées de vitesse de perte de masse, a une influence notable sur la qualité des résultats obtenus via les sous-modèles.

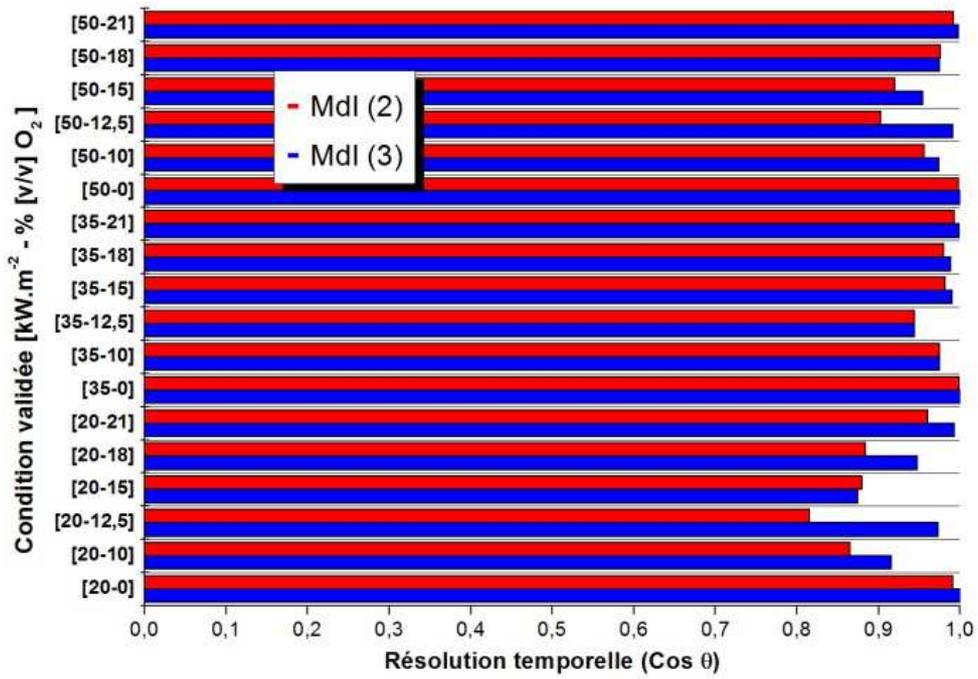
Par ailleurs, la Figure 103 renvoie des valeurs de critère AIC très fluctuantes au fur et à mesure de la création des sous-modèles. Il est probable que ces oscillations soient liées à la qualité des données d'entrée, qui fluctuent de manière importante dans certaines conditions (le traitement n'ayant pas permis de lisser l'ensemble des fluctuations aléatoires).

Enfin, le critère AIC permet déjà de déterminer que la qualité de la prédiction des cinétiques de décomposition thermique semble être meilleure avec l'utilisation d'un métamodèle d'ordre trois. Les valeurs d'AIC les plus fortes étant toujours atteintes pour les sous-modèles qui intègrent le plus grand nombre de variables explicatives.

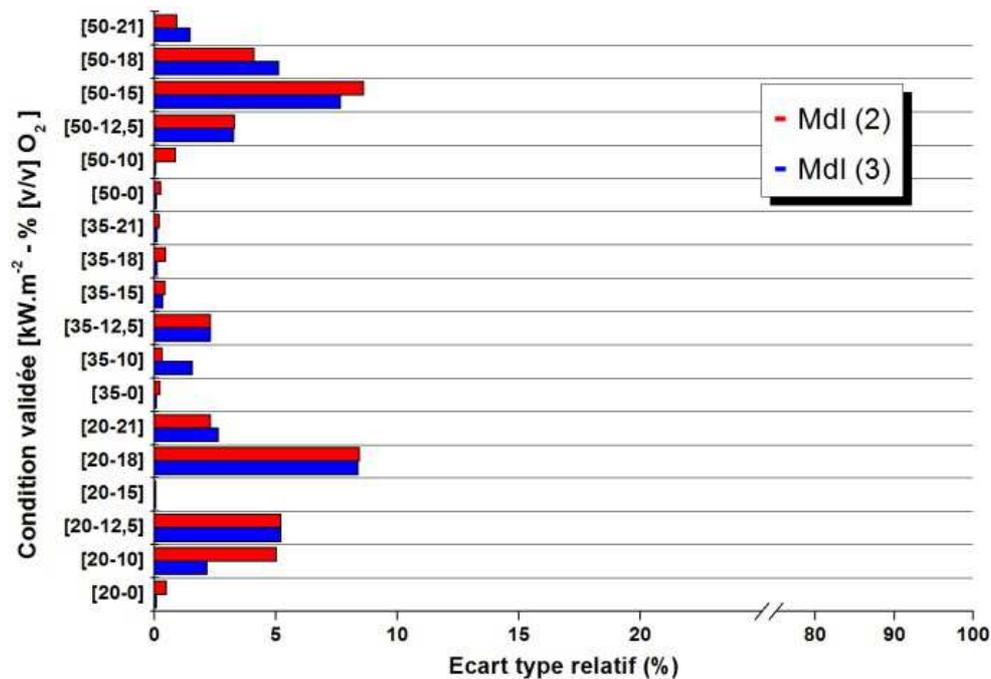
Pour valider l'adéquation entre cinétiques prédites obtenues via les métamodèles d'ordre deux et trois et obtenues expérimentalement, sont présentés en Figure 104 les écarts relevés, basés sur l'analyse fonctionnelle et statistique des données.



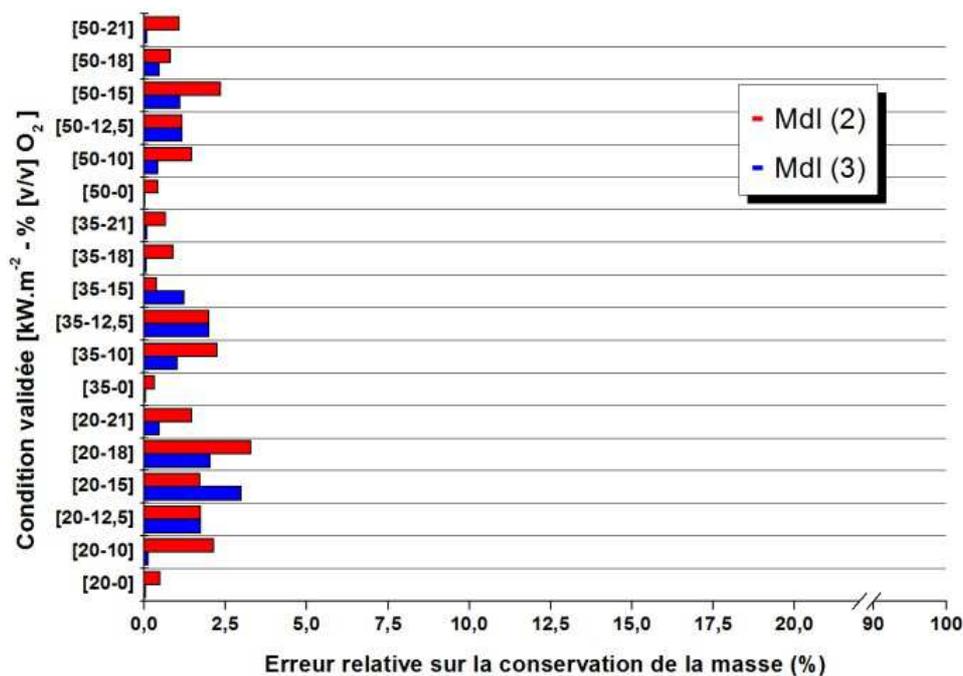
a) Analyse fonctionnelle : Erreur relative



b) Analyse fonctionnelle : résolution temporelle



c) Ecart type relatif



d) Conservation de la masse

Figure 104 : Présentation de la qualité des métamodèles prédictif d'ordre deux et trois basé sur un schéma complet du point de vue des différents critères pour le matériau EPDM

Les résultats confirment l'observation visuelle précédente. Les écarts observés sont globalement très faibles, quel que soit le paramètre considéré.

Les valeurs d'écart type relatif des séries de données, sont minimales et toujours inférieures à 5 %, sauf pour deux conditions 50 kW.m⁻² - 15 % [v/v] O₂ et 20 kW.m⁻² - 18 % [v/v] O₂ (Figure 102 c) et n)).

Pour la première condition, la Figure 102 c) montre que la cinétique de décomposition connaît, dans sa phase de décroissance, des oscillations importantes (notamment de 800 à

1400s) que les métamodèles ne captent pas. Ces oscillations ne sont pas pour autant des tendances physiques naturelles, classiquement observées lors de la décomposition thermique de ce matériau. Il s'agit là, sans nul doute, d'un biais lié à l'expérimentation, tel qu'un bruit important sur la mesure de perte de masse que le lissage opéré sur les courbes n'a pas permis de gommer. La tendance observée pour les autres conditions montre que la décomposition thermique du matériau est très linéaire à ce stade de l'expérience. De ce fait, l'erreur de résolution numérique des métamodèles peut être considérée comme non significative.

Pour la seconde condition (20 kW.m^{-2} - 18 % [v/v] O_2), le pic correspondant au maximum de valeur de perte de masse, est mal résolu numériquement quel que soit l'ordre du métamodèle utilisé. Il est cependant difficile, *a priori*, de déterminer la cause de cet écart.

Le critère de validation d'erreur relative, fait état lui aussi d'erreurs minimales quant à la résolution numérique des courbes expérimentales. En effet, seule une condition renvoie un écart supérieur à 3 %. Cette condition (50 kW.m^{-2} - 15 % [v/v] O_2) est celle pour laquelle des fluctuations importantes de la vitesse de perte de masse ont été observées et néanmoins explicitées lors de l'analyse de l'écart type des séries de données. En outre, la condition 20 kW.m^{-2} - 18 % [v/v] O_2 n'est pas identifiée grâce à ce critère comme faisant l'objet d'un écart notable. Cela indique que l'erreur locale de résolution du pic dans l'évolution de la cinétique de décomposition est compensée par d'autres erreurs de résolution en d'autres zones du domaine. Cette notion de compensation d'erreur a d'ailleurs déjà été abordée lors de l'étude des résultats obtenus pour le matériau SWPIR au Chapitre 2.

Les écarts obtenus quant à la résolution temporelle des cinétiques expérimentales par les métamodèles, sont pour la plupart faibles. Seuls des écarts plus importants sont constatés pour les conditions 20 kW.m^{-2} - 18 % [v/v] O_2 , 20 kW.m^{-2} - 15 % [v/v] O_2 , 20 kW.m^{-2} - 12,5 % [v/v] O_2 et 20 kW.m^{-2} - 10 % [v/v] O_2 (Figure 102 *n*), *o*), *p*), et *q*)). Pour la première de ces conditions, l'écart constaté est la résultante de l'incapacité des métamodèles à résoudre numériquement le pic de perte de masse. Pour les trois dernières, l'origine des écarts peut être attribuée à des erreurs de résolution localisées. Les écarts constatés restent néanmoins acceptables du point de vue des seuils fixés et la résolution temporelle des cinétiques est très satisfaisante.

Enfin, concernant le critère de conservation de la masse, les métamodèles d'ordre deux et trois parviennent parfaitement à capter l'ensemble de la décomposition thermique. En effet, les écarts illustrés par la Figure 104 *d*) montrent des valeurs faibles voire très faibles avec un maximum d'écart de 3,29 % atteint pour la condition 20 kW.m^{-2} - 18 % [v/v] O_2 pour un métamodèle d'ordre deux et de 2,99 % atteint pour la condition 20 kW.m^{-2} - 15 % [v/v] O_2 pour un métamodèle d'ordre trois.

Les métamodèles d'ordre deux et trois fournissent donc une bonne résolution des cinétiques de décomposition. Les écarts constatés sont faibles, pour la plupart, ou acceptables quel que soit le critère de validation considéré comme illustré par le Tableau 31.

Critère	Nombre de conditions faisant l'objet d'un écart					
	Faible		Acceptable		Inacceptable	
	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3
Erreur relative	17	18	1	0	0	0
Résolution temporelle	14	17	4	1	0	0
Ecart type relatif	18	18	0	0	0	0
Conservation de masse	18	18	0	0	0	0

Tableau 31 : Récapitulatif du nombre de condition pour lesquelles l'écart est faible, acceptable ou inacceptable pour des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma complet pour le matériau EPDM

L'analyse des métamodèles d'ordre deux et trois conduit (comme dans le cas de l'ABS) à préférer l'utilisation d'un métamodèle d'ordre trois. En effet, de moindres écarts, sont la plupart du temps atteints avec l'utilisation de ce métamodèle, et ce quel que soit le critère considéré.

Les résultats présentés permettent d'ores et déjà de conclure sur l'opportunité d'utiliser un métamodèle pour simuler la décomposition thermique du matériau EPDM, les métamodèles présentés dans cette section, captant très bien les variations de cinétiques entre les différentes conditions. En outre, l'analyse du nombre de degrés de liberté des sous-modèles montre que leur nombre peut encore être diminué, dans l'optique d'obtenir une prédiction d'une meilleure qualité. Ainsi, la section suivante s'attache à décrire les résultats obtenus pour un schéma de construction réduit, basé sur un nombre de variables expliquées connues fixé à quinze.

4.3.1.1 Application d'un métamodèle à schéma réduit

Pour alimenter l'investigation initiée avec l'ABS, le matériau EPDM a fait l'objet également d'une construction de métamodèles basés sur un schéma réduit. Comme dans le cas de l'ABS, les conditions exclues, sont associées aux vitesses de perte de masse obtenues à une concentration d'oxygène de 18 % [v/v] O₂. Pour rappel, la Figure 106 présente le domaine d'étude et les conditions expérimentales considérées dans la construction des métamodèles.

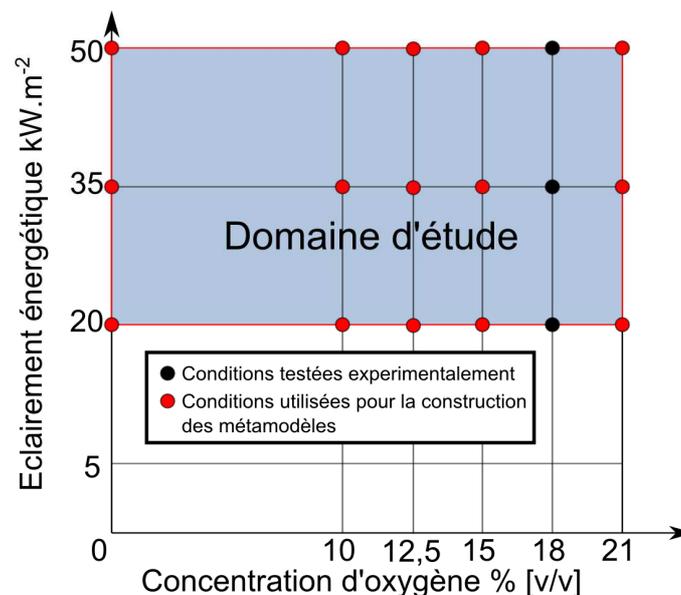
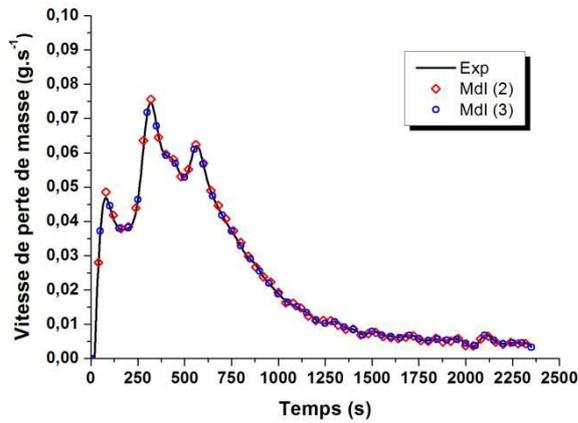
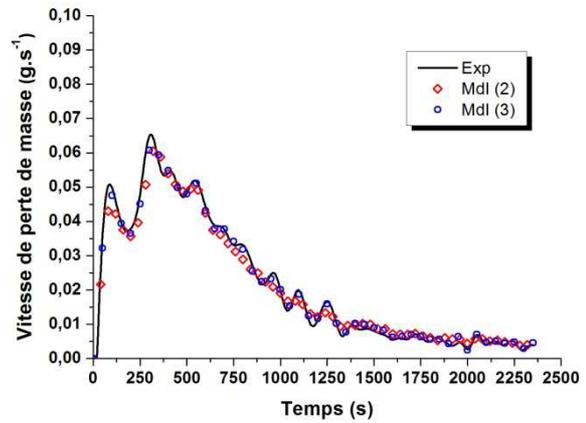


Figure 105 : Schéma réduit utilisé dans la construction des métamodèles d'ordre 2 et 3 pour l'EPDM

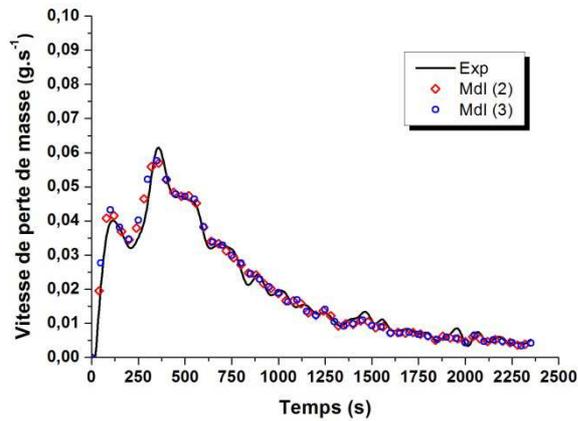
Les résultats obtenus sont présentés en Figure 106 avant de faire l'objet d'une analyse des écarts.



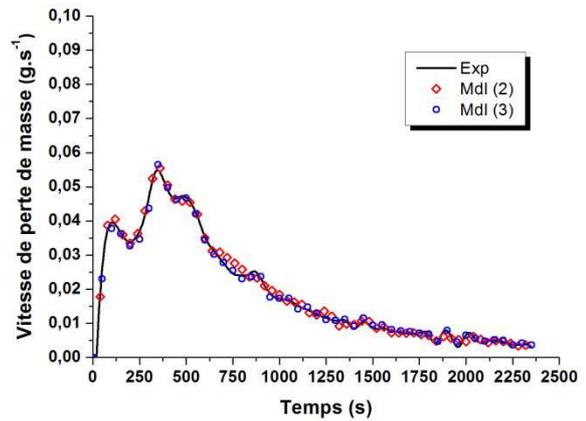
a) 50 kW.m^{-2} - 21 % [v/v] O_2



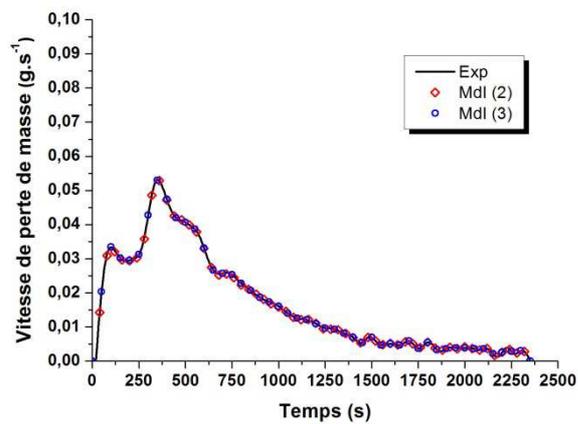
b) 50 kW.m^{-2} - 15 % [v/v] O_2



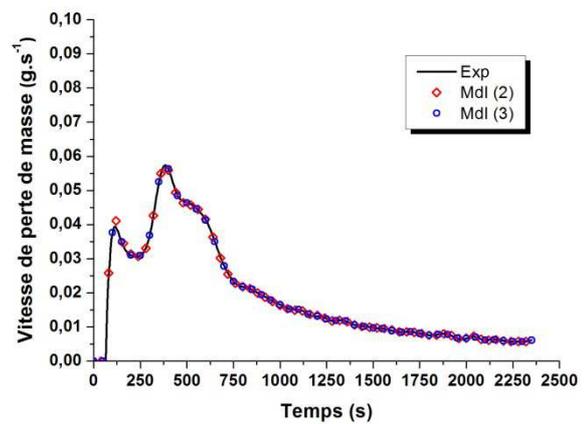
c) 50 kW.m^{-2} - 12,5 % [v/v] O_2



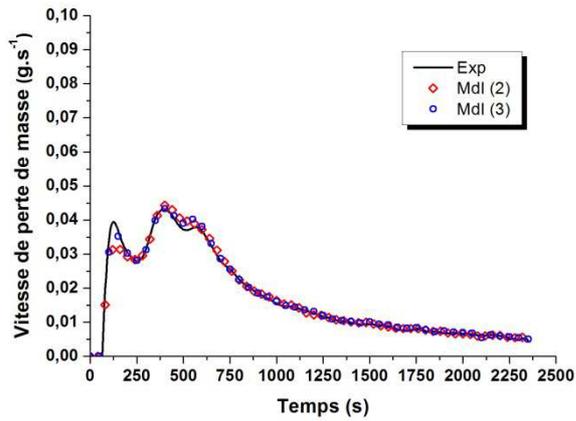
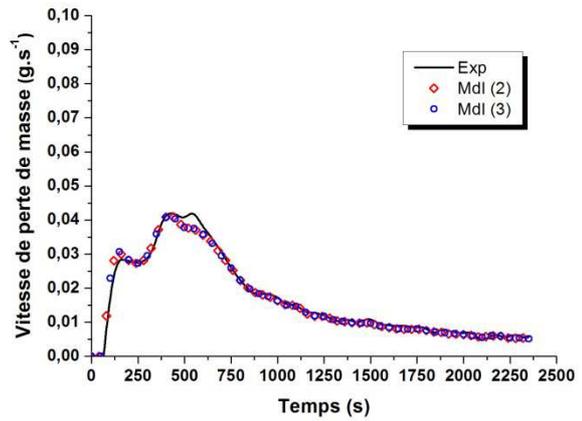
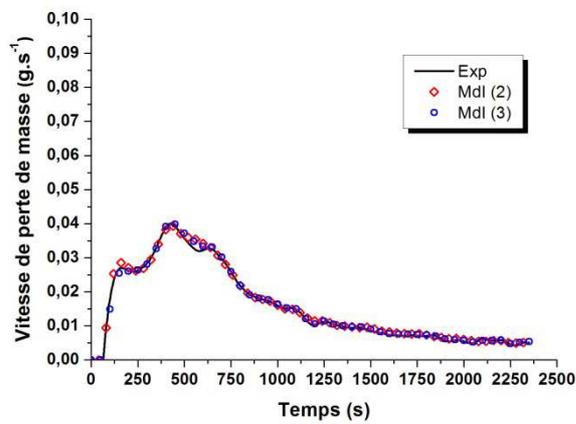
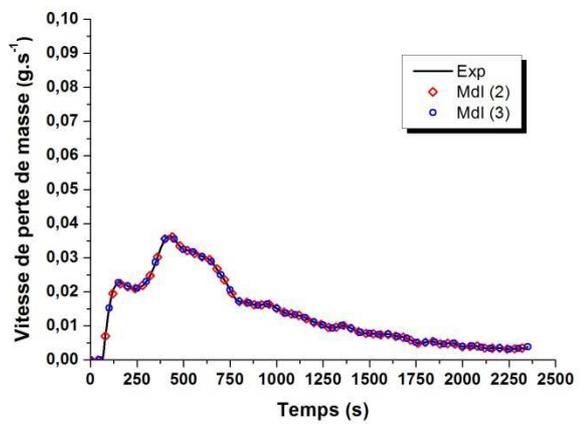
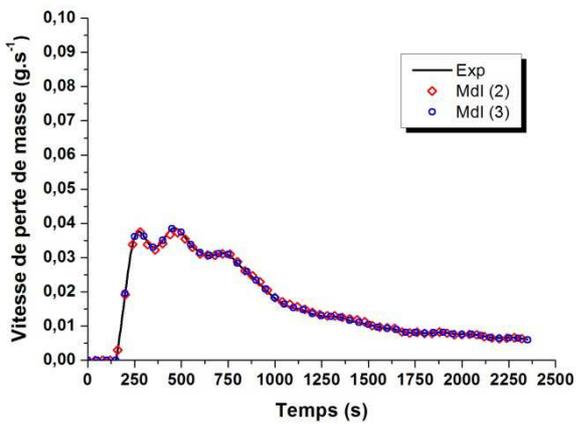
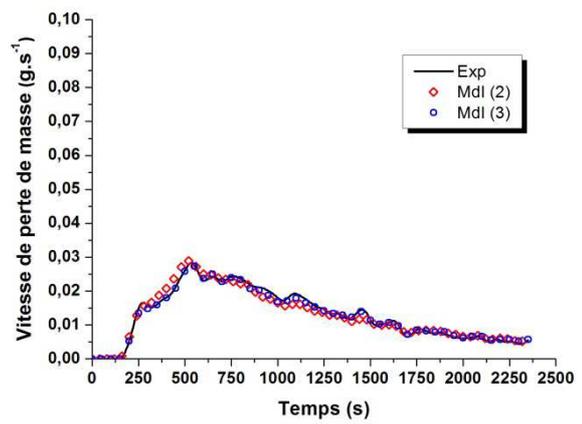
d) 50 kW.m^{-2} - 10 % [v/v] O_2



e) 50 kW.m^{-2} - 0 % [v/v] O_2



f) 35 kW.m^{-2} - 21 % [v/v] O_2

g) 35 kW.m^{-2} - 15 % [v/v] O_2 h) 35 kW.m^{-2} - 12,5 % [v/v] O_2 i) 35 kW.m^{-2} - 10 % [v/v] O_2 j) 35 kW.m^{-2} - 0 % [v/v] O_2 k) 20 kW.m^{-2} - 21 % [v/v] O_2 l) 20 kW.m^{-2} - 15 % [v/v] O_2

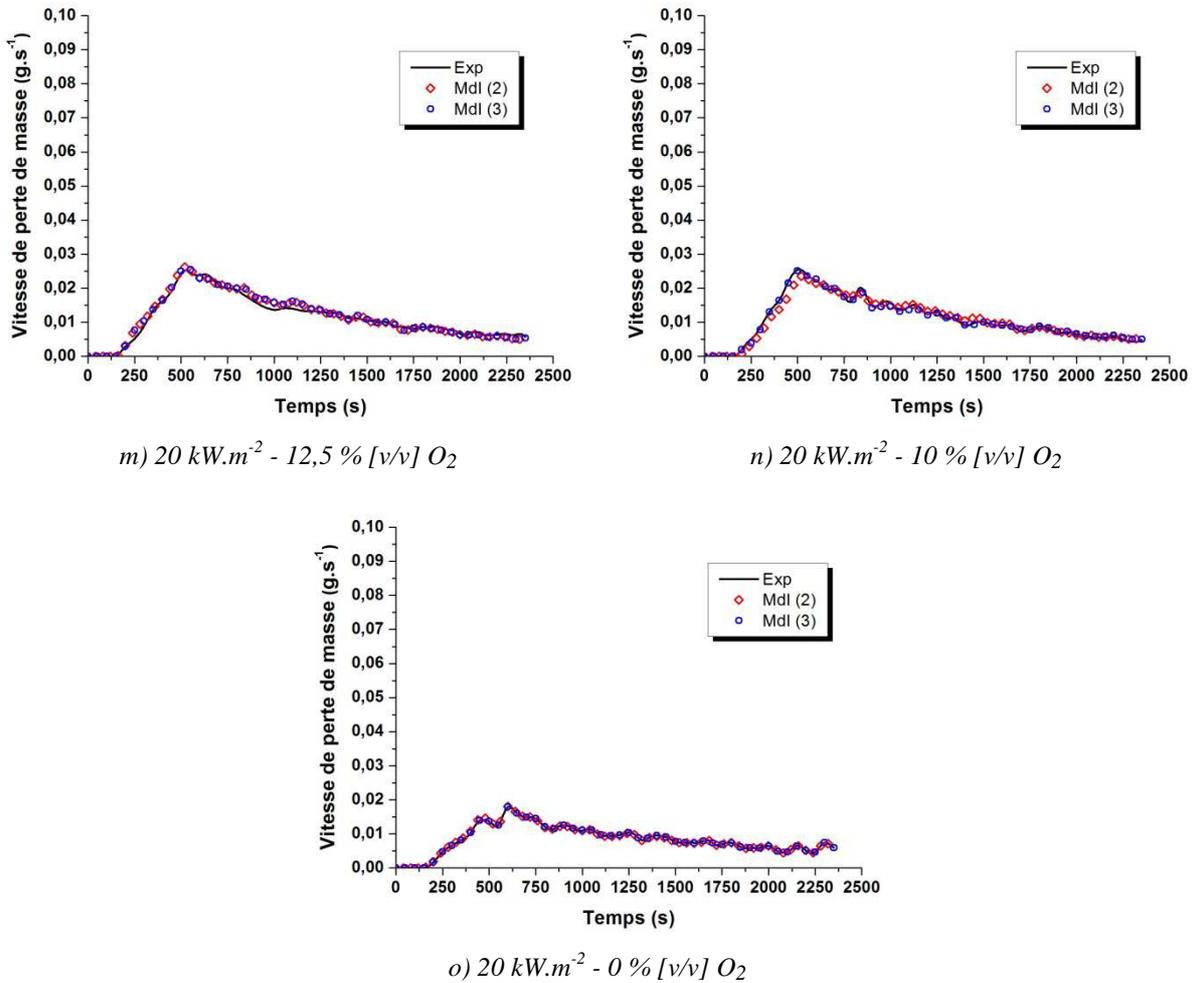


Figure 106 : Comparaison entre les courbes de vitesse de perte de masse obtenues expérimentalement et numériquement avec des métamodèles d'ordre 2 et 3, construits sur la base d'un schéma réduit, pour le matériau EPDM.

De prime abord, l'utilisation d'un schéma réduit pour la construction des métamodèles d'ordre deux et trois pour le matériau EPDM ne semble pas affecter les résultats. Les résolutions des courbes expérimentales de vitesse de perte de masse restant très bonnes, comparativement aux résultats obtenus avec l'utilisation d'un schéma complet.

En outre, la modification du schéma permet une meilleure adéquation entre l'ordre des sous-modèles (nombre de variables explicatives) et le nombre de variables expliquées. Ceci permet une diminution du nombre de degrés de liberté (Tableau 32).

	Variables expliquées	Variables explicatives	Variables explicatives colinéaires	Degrés de liberté des sous-modèles
Ordre 2	18	8	0	6
Ordre 3	18	15	4	3

Tableau 32 : Matériau EPDM - Présentation pour les métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma réduit, du nombre de degrés de liberté en fonction du nombre de variables expliquées connues, explicatives et explicatives colinéaires.

La réduction du schéma considéré pour la construction des sous-modèles permet donc de réduire le nombre de degrés de liberté sans pour autant atteindre l'optimum, permettant d'obtenir une solution unique au problème (comme décrit au Chapitre 2).

En outre, la réduction du nombre de variables expliquées n'engendre pas, dans ce cas, de risque de sur-ajustement dans la mesure où le nombre de degrés de liberté reste important.

L'évolution du critère AIC pour chacun des sous-modèles est présentée en Figure 107.

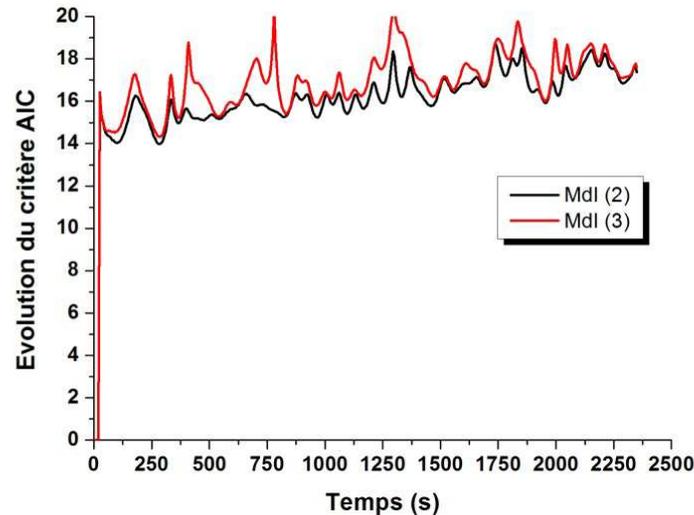
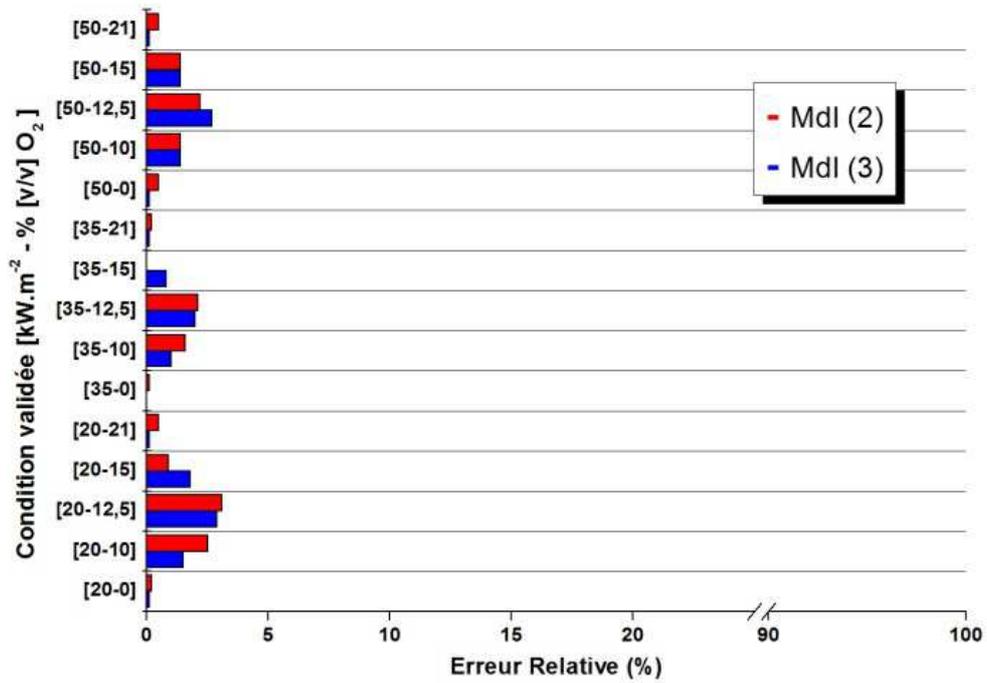


Figure 107 : Evolution du coefficient de détermination et du critère AIC pour les métamodèles d'ordre deux et trois construits sur un schéma réduit pour le matériau EPDM

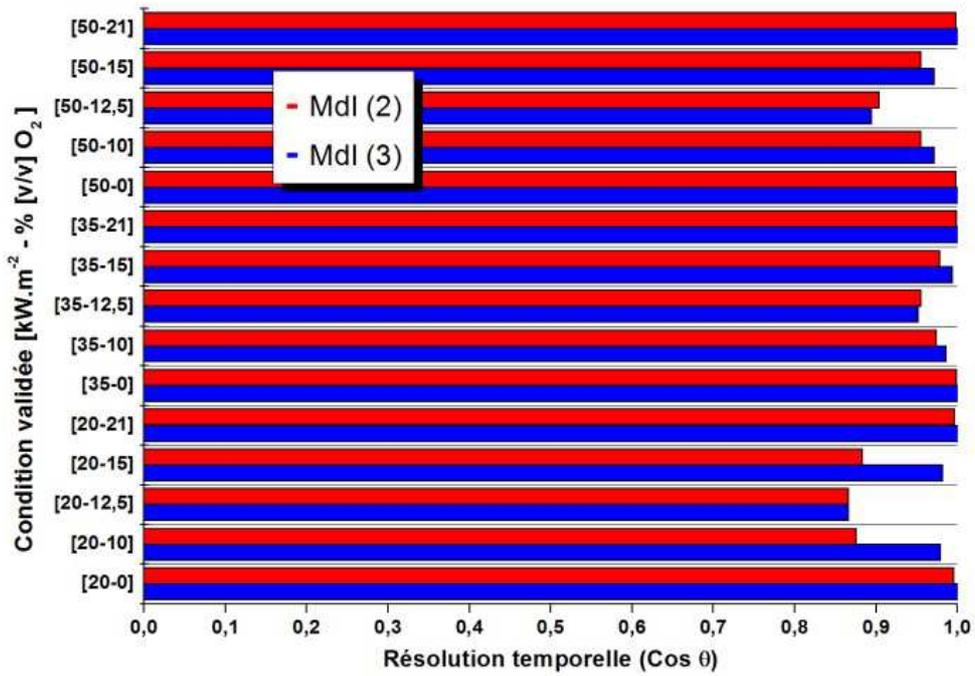
L'évolution du critère AIC est légèrement différente de celle observée pour les sous-modèles construits à partir d'un schéma complet. En effet, les fluctuations sont plus importantes et sont particulièrement marquées pour les sous-modèles d'ordre trois. Encore une fois, les valeurs d'AIC sont plus importantes avec l'utilisation de sous-modèles d'ordre trois, ce qui renseigne, *a priori*, de la meilleure capacité prédictive du métamodèle associé.

Comme dans le cas de l'ABS, les valeurs d'AIC sont légèrement plus importantes avec l'utilisation d'un schéma réduit pour la construction des sous-modèles.

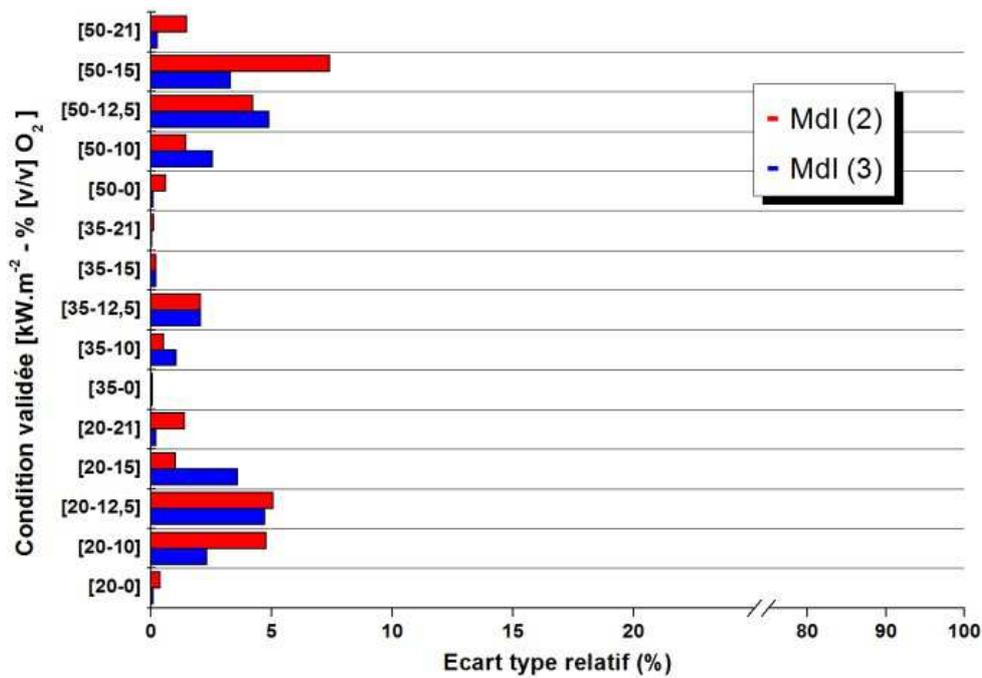
Les écarts pour chacun des critères déterminés au Chapitre 2 sont présentés ci-après en Figure 108.



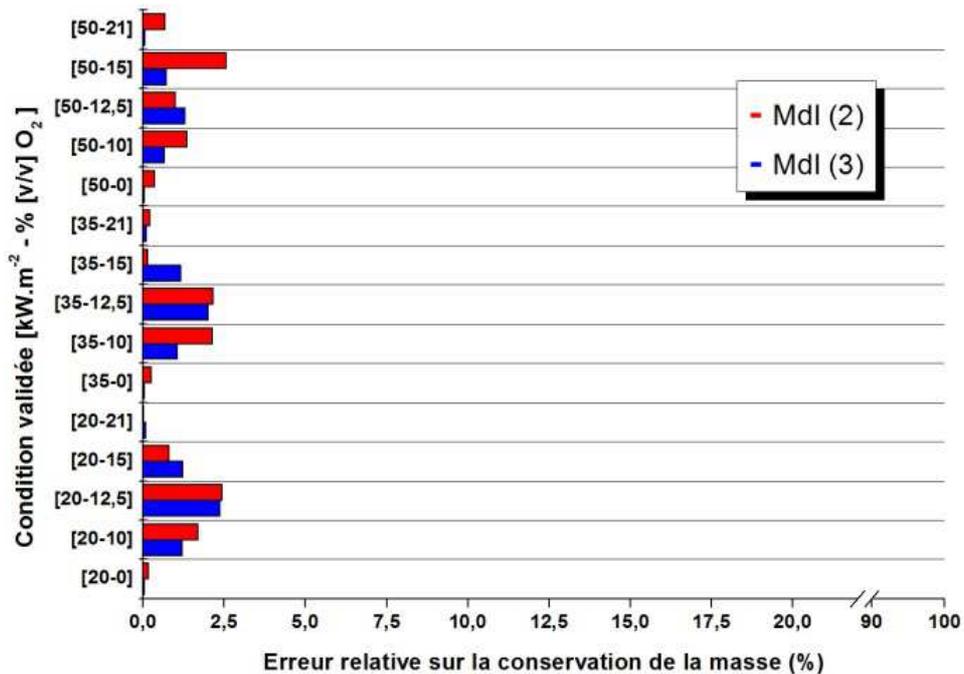
a) Analyse fonctionnelle : Erreur relative



b) Analyse fonctionnelle : résolution temporelle



c) Ecart type relatif



d) Conservation de la masse

Figure 108 : Présentation de la qualité des métamodèles prédictifs d'ordre deux et trois basé sur un schéma réduit du point de vue des différents critères pour le matériau EPDM

Comme pour ceux construits sur un schéma complet, les métamodèles d'ordre deux et trois construits à partir d'un schéma réduit montrent des résultats très satisfaisants. Les écarts quantifiés quels que soient les critères considérés sont, pour la plupart faibles et aucun n'est inacceptable. En ne considérant que le métamodèle d'ordre trois, seule la résolution temporelle de la condition 20 kW.m⁻² - 12,5 % [v/v] O₂ montre un écart du point de vue du critère de déphasage mais qui toutefois reste acceptable. Le métamodèle d'ordre deux montre

globalement des écarts plus prononcés, quoique raisonnables (seuls quatre conditions font l'objet d'un écart acceptable au sens des seuils définis).

Le Tableau 33 résume les précédentes observations et présente le nombre de conditions pour chacun des critères faisant l'objet d'un écart faible, acceptable et inacceptable.

Critère	Nombre de conditions faisant l'objet d'un écart					
	Faible		Acceptable		Inacceptable	
	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3
Erreur relative	14	15	1	0	0	0
Résolution temporelle	12	14	3	1	0	0
Ecart type relatif	15	15	0	0	0	0
Conservation de masse	15	15	0	0	0	0

Tableau 33 : Récapitulatif du nombre de conditions pour lesquelles l'écart est faible, acceptable ou inacceptable pour des métamodèles d'ordre deux et trois basés sur un schéma réduit pour le matériau EPDM

Il est particulièrement délicat, pour ce matériau, de statuer sur la possible amélioration de la qualité prédictive des métamodèles, en fonction de la réduction du schéma de construction des sous-modèles. En effet, la comparaison des écarts n'apporte pas de réponse claire à ce stade. L'analyse du Tableau 33, comparativement à celle du Tableau 31, montre que le nombre d'écart acceptable a été diminué pour le critère de résolution temporelle. Cependant, l'une des conditions exclues pour la construction des sous-modèles ($20 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ - 18 \% [v/v] O_2) fait l'objet d'un écart dit acceptable concernant la résolution temporelle. De fait, pour déterminer quels métamodèles permettent d'obtenir les meilleures prédictions, il faut nécessairement s'en remettre au critère AIC et au coefficient de détermination. L'analyse est poursuivie à la section suivante. Celle-ci permet également d'apporter des conclusions quant aux observations sur la construction des métamodèles pour le matériau EPDM.

4.3.2 Conclusions sur la construction des métamodèles - matériau EPDM

Pour permettre un choix définitif concernant l'ordre du métamodèle à utiliser pour la prédiction des cinétiques de décomposition du matériau EPDM, sont présentés dans le Tableau 34, les moyennes des critères AIC et des coefficients de détermination pour les métamodèles construits dans les sections précédentes.

	Schéma complet		Schéma réduit	
	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 2	Ordre 3
Valeur du critère AIC moyenné	27,98	29,05	28,97	30,99
Valeur du critère R^2 moyenné	0,80	0,85	0,86	0,92

Tableau 34 : Présentation des valeurs d'AIC moyenné et de coefficient de détermination moyenné des métamodèles basés sur des schémas complets et réduits pour le matériau EPDM

L'analyse des résultats consignés dans le Tableau 34 montre qu'un métamodèle construit à partir de sous-modèles d'ordre trois, fournit une meilleure prédiction de la cinétique de décomposition. L'AIC moyen et le coefficient de détermination moyen sont toujours supérieurs, ce qui confirme les résultats obtenus pour les matériaux ABS et SWPIR.

En outre, la modification du schéma sur lequel est basée la construction des métamodèles a un impact favorable sur les résultats obtenus. Les valeurs d'AIC moyen et de R^2 moyen sont plus importantes avec l'utilisation d'un métamodèle dont la construction est

basée sur un plus faible nombre de variables expliquées connues. Cette analyse confirme la dépendance du métamodèle au nombre de conditions expérimentales considérées pour sa construction, ce qui avait déjà été observée pour le matériau ABS.

Aux vues des conclusions apportées, l'analyse de la capacité prédictive des métamodèles présentée dans la section suivante est restreinte aux deux métamodèles d'ordre trois, basés respectivement sur des schémas complet et réduit.

4.3.3 Métamodèles basés sur un schéma complet : EPDM

L'analyse prédictive des métamodèles est effectuée selon le même processus que pour les matériaux SWPIR et ABS, c'est-à-dire par une validation visuelle et quantitative.

Les conditions étudiées, similaires à celles choisies pour l'ABS, sont les suivantes :

- 42,5 kW.m⁻² - 18 % [v/v] O₂
- 45 kW.m⁻² - 0 % [v/v] O₂
- 50 kW.m⁻² - 13 % [v/v] O₂
- 27,5 kW.m⁻² - 8 % [v/v] O₂

Les figures suivantes reportent les résultats obtenus grâce à l'utilisation des capacités prédictives des métamodèles.

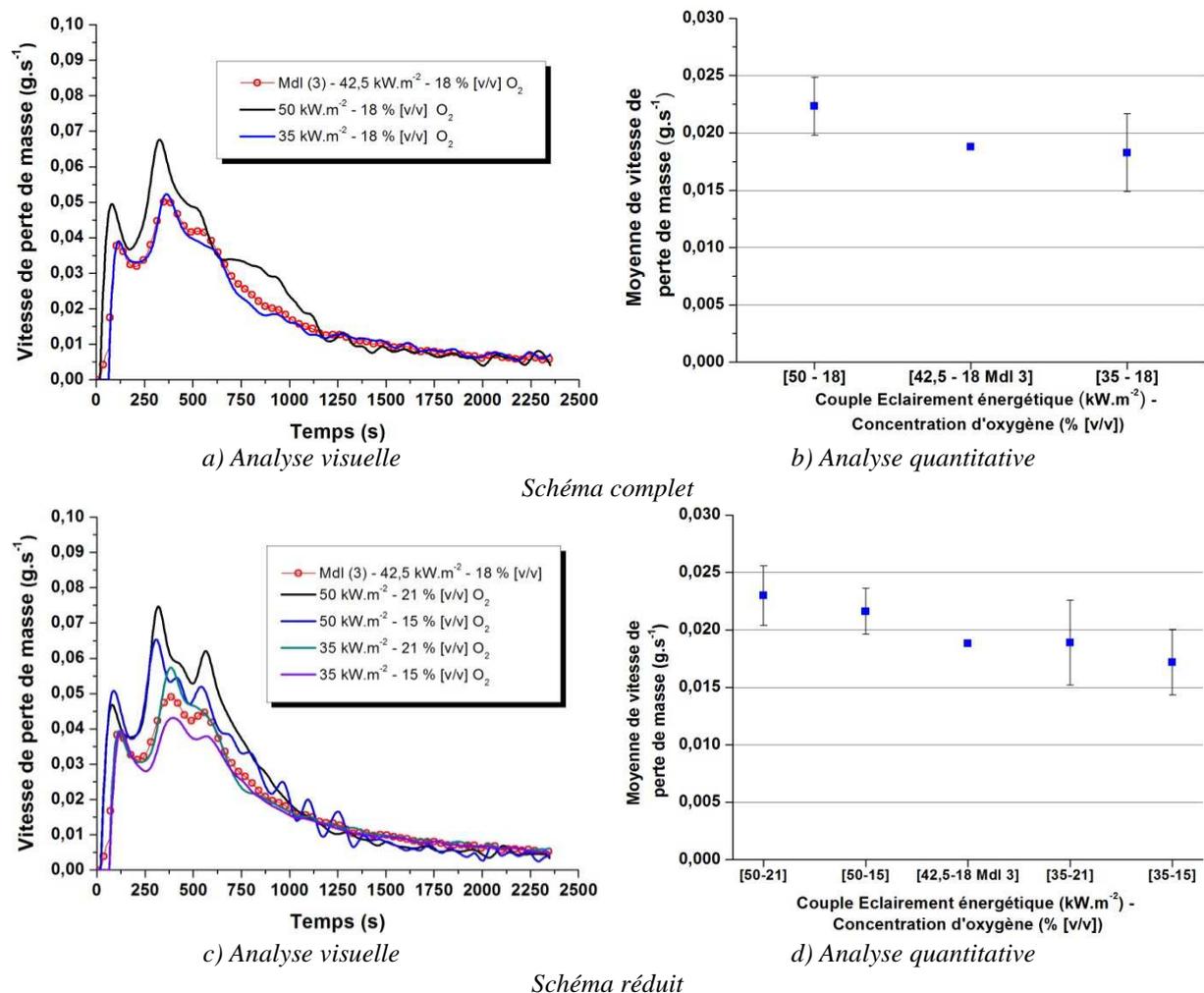


Figure 109 : Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'EPDM. Condition étudiée : 42,5 kW.m⁻² - 18 % [v/v] O₂

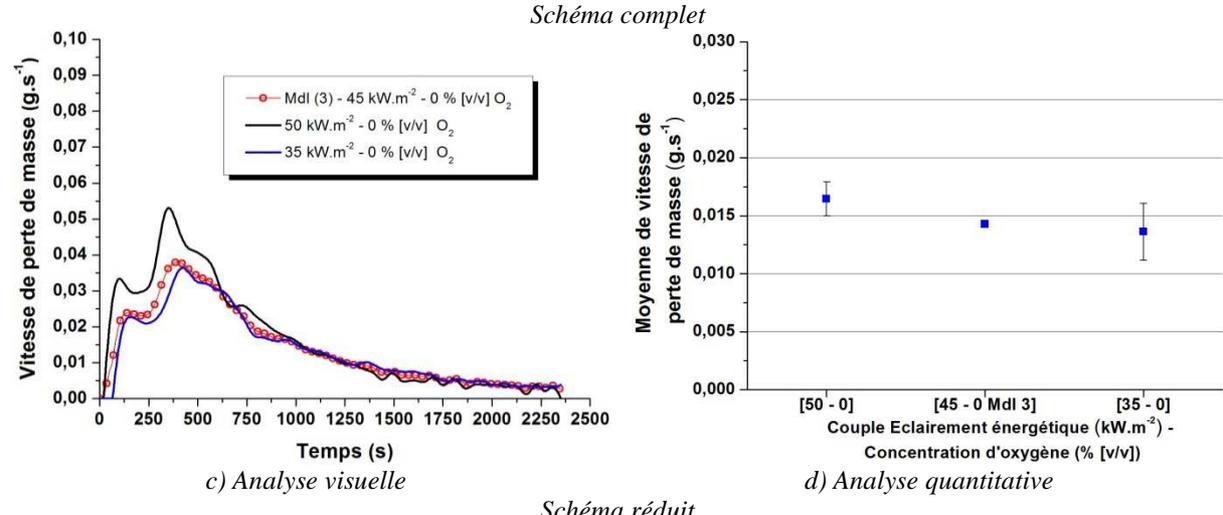
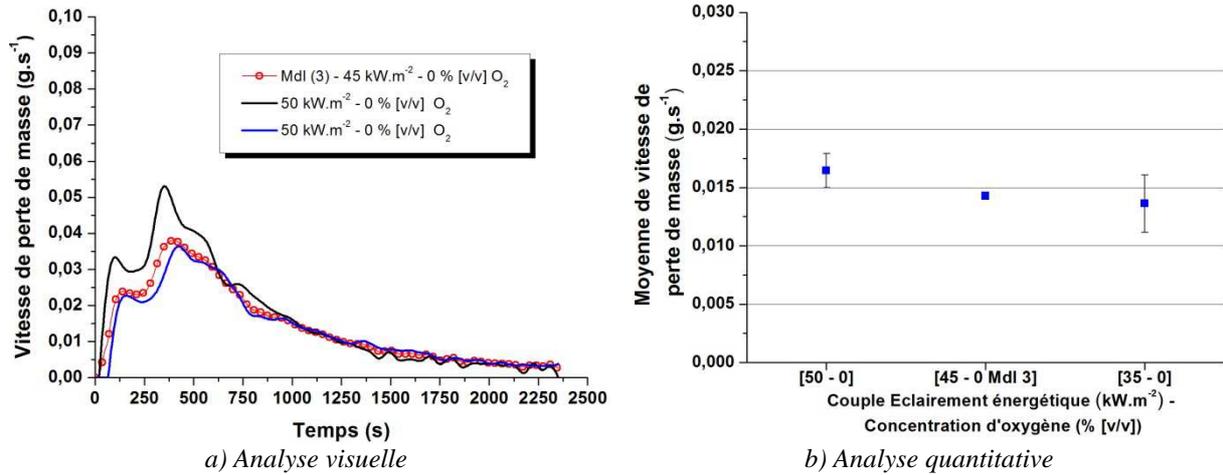
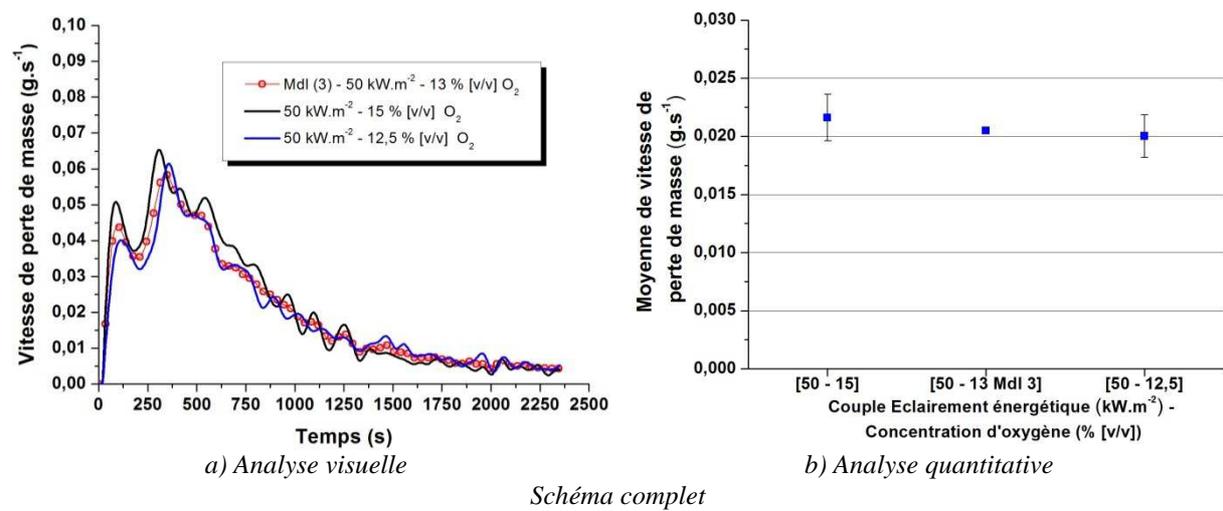


Figure 110 : Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'ABS. Condition étudiée : 45 kW.m⁻² - 0 % [v/v] O₂



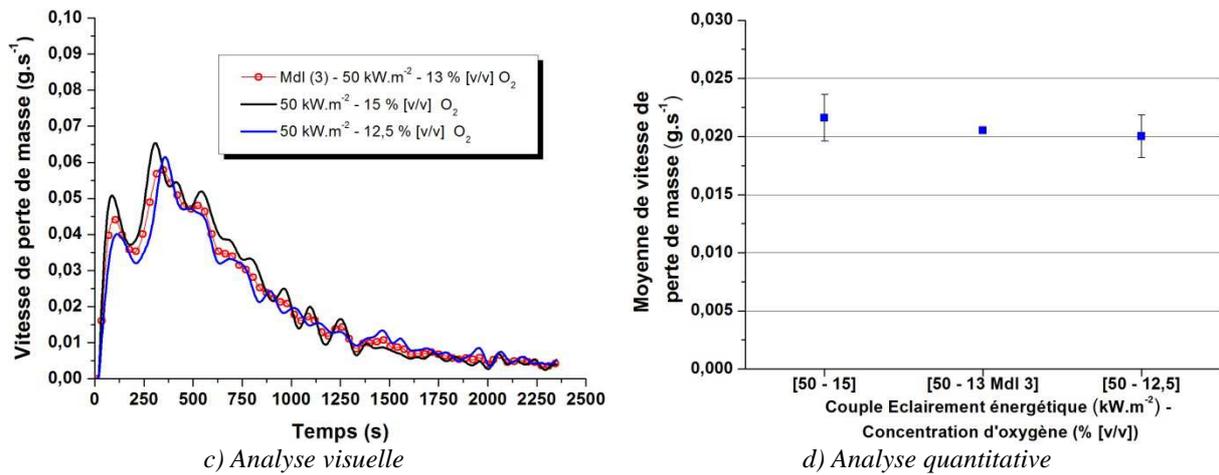


Schéma réduit

Figure 111 : Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'EPDM. Condition étudiée : $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ - 13 % [v/v] O_2

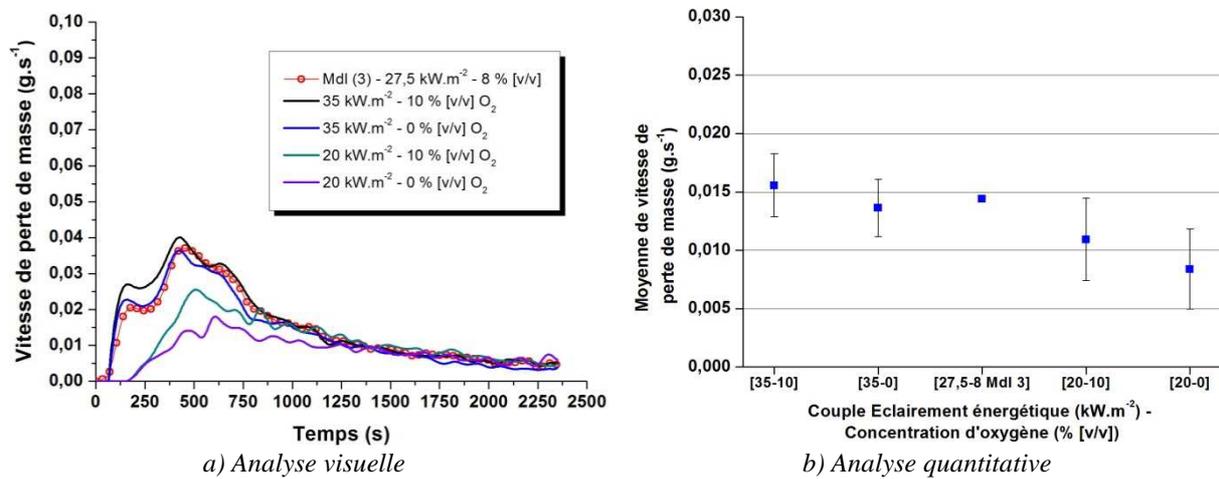


Schéma complet

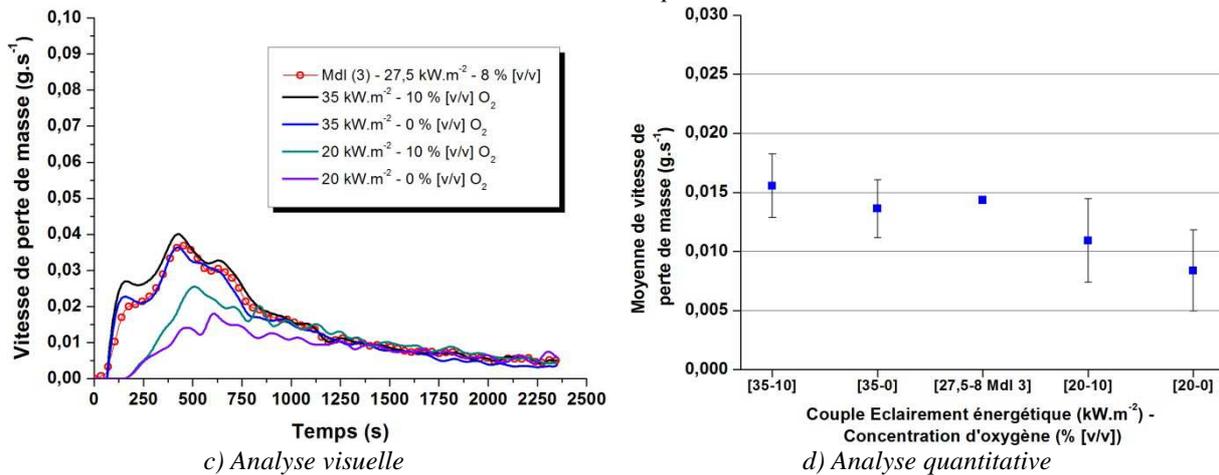


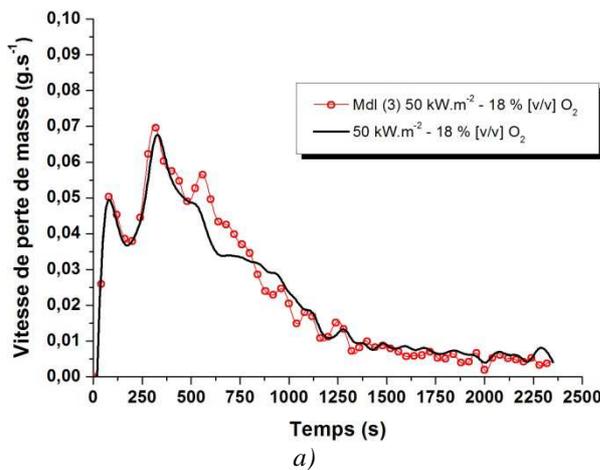
Schéma réduit

Figure 112 : Comparaison visuelle (a, c) et quantitative (b, d), des conditions prédites par les métamodèles d'ordre 2 et 3 pour un schéma complet et réduit pour l'EPDM. Condition étudiée : $27,5 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ - 8 % [v/v] O_2

Pour le matériau EPDM, une analyse indépendante de chacune des conditions de validation ne semble pas nécessaire tant les résultats obtenus sont conformes à ceux attendus. Pour toutes les conditions, les cinétiques prédites sont systématiquement encadrées par les valeurs de référence (en considérant l'incertitude expérimentale), et ce, quel que soit le métamodèle considéré. Ceci atteste de la très bonne capacité du métamodèle à résoudre numériquement les cinétiques de décomposition de ce matériau.

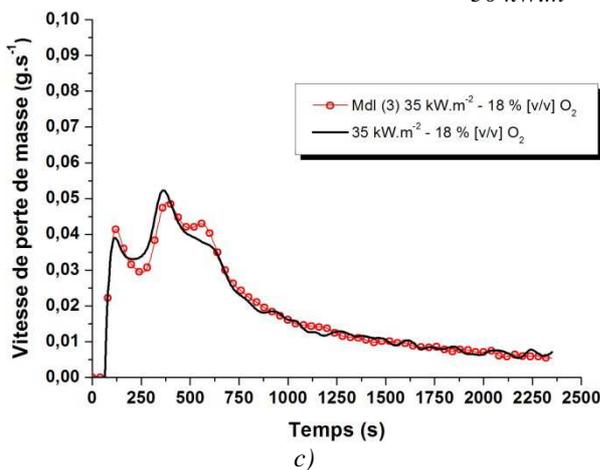
Deux écarts notables sont tout de même à souligner pour la condition de validation $27,5 \text{ kW.m}^{-2} - 8 \text{ \% [v/v] O}_2$ et ce quel que soit le schéma de construction des métamodèles. En effet, les résultats obtenus sont quantitativement légèrement supérieurs à ceux attendus. Néanmoins ils sont en accord avec ceux obtenus pour les conditions d'encadrement, tenant compte de l'incertitude expérimentale.

La Figure 113 présente, pour les métamodèles construits sur la base d'un schéma réduit, la comparaison des cinétiques déterminées numériquement et celles de référence non considérées dans la construction du modèle.



Analyse statistique	
Ecart type relatif (%)	Conservation masse (%)
11,03	0,94
Analyse fonctionnelle	
Erreur relative (%)	Résolution temporelle
5,0	0,907

$50 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \text{ \% [v/v] O}_2$



Analyse statistique	
Ecart type relatif (%)	Conservation masse (%)
0,32	0,12
Analyse fonctionnelle	
Erreur relative (%)	Résolution temporelle
0,0	0,955

$35 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \text{ \% [v/v] O}_2$

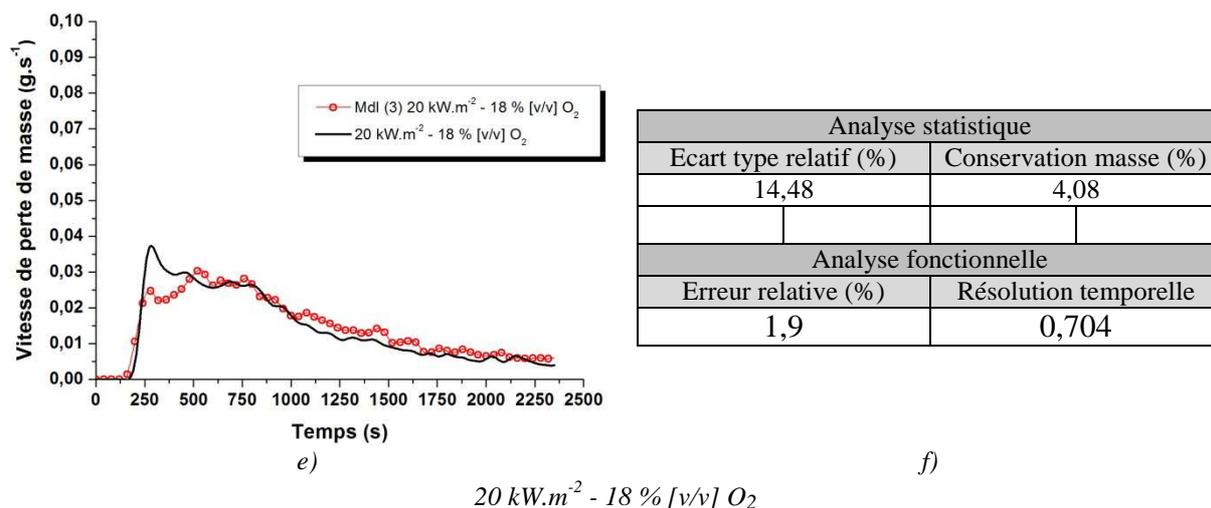


Figure 113 : Comparaison des cinétiques de décomposition obtenues numériquement aux cinétiques expérimentales non considérées pour la construction, à partir d'un schéma réduit, des métamodèles d'ordre 2 et 3 (a, c, e) et détermination quantitative des écarts (b, d, f) pour le matériau EPDM

La première condition de validation ($50 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \text{ \% [v/v] O}_2$, illustrée par la Figure 113 a)) montre que le métamodèle offre une bonne résolution de la cinétique de décomposition thermique. L'évolution temporelle de la vitesse de perte de masse est en accord avec celle de la référence expérimentale. Quantitativement parlant, les cinétiques prédites divergent légèrement par rapport à la cinétique de référence dans la phase de décroissance de vitesse de perte de masse. L'épaule constaté (550s) sur la courbe de vitesse de perte de masse de référence est d'ailleurs assez mal reproduit et donne lieu à l'apparition d'un pic dans l'évolution de la cinétique prédite. Les oscillations suivant cet épaulement sont également assez mal captées par le métamodèle et donnent lieu à des écarts quantitatifs, toutefois raisonnables.

Les données quantitatives fournies par la Figure 113 b) viennent confirmer ces divergences mises en lumière par les valeurs d'écart type et d'erreur relative. Cette mauvaise résolution d'une partie de la courbe n'a pour autant qu'une incidence très faible sur la conservation de la masse. En outre, les écarts dans la résolution quantitative des valeurs via le métamodèle ont déjà été observés lors de la construction du métamodèle basé sur un schéma complet (cf. Figure 102 b)). Ceci indique que l'erreur de résolution peut provenir d'une divergence dans la construction du métamodèle.

La condition $35 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \text{ \% [v/v] O}_2$ illustre la bonne propension du métamodèle, à prédire la cinétique de décomposition. Les phases de décomposition sont respectées et les écarts constatés visuellement (Figure 113 c)) comme quantitativement (Figure 113 d)) sont faibles. La résolution temporelle est par ailleurs très acceptable dans la mesure où le critère de résolution temporelle renvoie une valeur de 0,955.

L'analyse des résultats obtenus pour le dernier couple éclaircissement énergétique - concentration d'oxygène ($20 \text{ kW.m}^{-2} - 18 \text{ \% [v/v] O}_2$) montre une résolution mitigée de la cinétique de décomposition. En effet, bien que la résolution temporelle soit satisfaisante, des écarts sont observés en termes de quantification. Le pic de décomposition thermique atteint à 250 s (Figure 113 e)) n'est pas reproduit. En termes d'écart, cela se traduit par une erreur importante renvoyée notamment par le critère d'écart type et de résolution temporelle. Inversement, le critère d'erreur relative, comme celui de conservation de masse renvoient des

écarts faibles. Dans ce cas encore, un phénomène de compensation est observé et permet d'obtenir un écart faible sur ces deux derniers critères.

La validation de la capacité prédictive des métamodèles, pour des conditions connues et inconnues (présentées respectivement dans les sections précédentes), montre une bonne propension des métamodèles à déterminer numériquement l'évolution de la cinétique de décomposition du matériau EPDM. Les résultats obtenus sont satisfaisants et aucune divergence importante des métamodèles n'est observée. Pour ce matériau, l'utilisation des métamodèles d'ordre trois basés sur un schéma complet ou réduit peut être envisagée sereinement sur l'ensemble du domaine d'étude.

4.4 Discussion du chapitre

Au cours de ce chapitre, plusieurs métamodèles sont présentés pour chacun des matériaux étudiés (six pour l'ABS et quatre pour l'EPDM). La construction de ceux-ci, variant en fonction de l'ordre des interactions des variables explicatives et du nombre de variables expliquées connues pris en compte pour l'établissement des sous-modèles.

Les analyses effectuées sur les deux matériaux mettent en avant l'opportunité d'utilisation de la régression polynomiale pour décrire la cinétique de perte de masse de ceux-ci. En outre, les résultats obtenus doivent nécessairement faire l'objet d'une validation systématique et rigoureuse. La construction d'un métamodèle étant basée sur l'utilisation de la régression polynomiale, il peut être soumis à de fortes divergences d'ordre mathématiques, qui ne sauraient être ignorées pour l'utilisation de ses capacités prédictives. Les critères retenus au Chapitre 2 (Erreur relative, résolution temporelle, écart type relatif, conservation de la masse et AIC) répondent à cette problématique de validation et permettent d'analyser la qualité des données obtenues. L'ensemble de ces critères forment un tout indissociable, qui permet d'attester des variations locales et globales dans la résolution numérique (quantitative et temporelle) des cinétiques de décomposition.

Concernant le matériau EPDM, les résultats montrent que les métamodèles construits sont parfaitement capables de capter les différences de cinétique de décomposition, pour les différentes conditions connues. Les très bons résultats peuvent s'expliquer par l'absence de rupture de linéarité dans l'évolution des cinétiques de décomposition de ce matériau en fonction de l'éclairement énergétique et de la concentration d'oxygène. La linéarité dans l'évolution des cinétiques de perte de masse (discutée au Chapitre 2) est donc vraie sur l'ensemble du domaine. De ce fait, les métamodèles sont à même de capter les variations faibles des cinétiques de perte de masse. De plus, ce matériau, de par son comportement macroscopique et sa capacité à inhiber partiellement l'effet de l'énergie apportée par la flamme, offre un terrain très favorable à l'application d'un métamodèle polynomial.

Pour le matériau ABS en revanche, une incapacité des métamodèles (basés sur un schéma complet et réduit) à prédire la cinétique de décomposition est observée sur une partie du domaine. Ce résultat permet d'identifier une des limites dans la construction des sous-modèles et donc des métamodèles. En effet, dans le cas de ce matériau, d'importantes différences sont observées dans l'évolution de la cinétique de décomposition pour des conditions particulières (cinétiques obtenues pour des éclaircissements énergétiques et des concentrations d'oxygène faibles) par rapport aux tendances générales observées. Ces différences sont dues à un biais de mesure discuté au Chapitre 3. L'incapacité des sous-modèles à capter les différences de vitesse de perte de masse instantanées, montre que la régression polynomiale est limitée dans son utilisation. En effet, si les valeurs des variables

expliquées connues diffèrent drastiquement, le sous-modèle peut se révéler incapable de les capter. De plus, l'erreur observée sur la prédiction pour ces conditions peut se propager aux conditions adjacentes du domaine. La construction de métamodèles basés sur un schéma réduit (excluant les cinétiques définies comme divergentes) démontre ce biais. En effet, l'origine des divergences peut être attribuée à l'étendue des cinétiques de décomposition utilisées comme données d'entrée et non à l'adéquation entre le nombre de variables expliquées connues et explicatives. Les métamodèles basés sur un schéma réduit montre de bons résultats prédictifs. Toutefois, la modification de la géométrie du schéma engendre des écarts pour certains points du domaine.

Le fait que des divergences soient observées sur les prédictions obtenues via les métamodèles, basés sur des schémas complets et réduits, ne justifie pas l'exclusion de leur utilisation. De plus, la prédiction de conditions inconnues montre de bons résultats sur certaines parties du domaine. En outre, les résultats obtenus pour la partie du domaine pour laquelle sont constatées les divergences (zone de forte incertitude) doivent être considérés avec précaution.

L'étude de l'évolution du critère AIC montre qu'il est toujours plus opportun d'utiliser des sous-modèle d'ordre trois pour l'établissement d'un métamodèle. Cette affirmation est d'ailleurs valable quel que soit le nombre de variables expliquées connues considéré pour la construction des sous-modèles. Cette observation confirme les résultats du Chapitre 2 et justifie le fait que la laxité des sous-modèles doit être minimisée (*i.e.* réduction du nombre de degrés de liberté) en vue d'obtenir une prédiction la plus juste possible.

Dans cette optique, il est également important de considérer l'adéquation entre le nombre de variables expliquées connues et le nombre de variables explicatives. En effet, plus le nombre de degrés de liberté du sous-modèle est diminué plus la qualité de la prédiction augmente. En revanche, il est important de respecter le critère de parcimonie impliquant (de manière raccourcie) qu'un sous-modèle ne doit pas prendre en compte moins de variables expliquées connues que de variables explicatives (non colinéaires) dans sa construction.

Dans ce chapitre, le nombre de variables expliquées connues a été diminué pour chacun des matériaux par l'intermédiaire de l'utilisation de schémas réduits. Cependant, l'optimum correspondant à un nombre de degrés de liberté nul, n'a jamais été atteint. Ainsi, il serait opportun de poursuivre la démarche de réduction de schéma en vue d'arriver à cet optimum. Cette méthode s'avère par ailleurs délicate à mettre en œuvre dans la mesure où il n'est pas possible de déterminer, *a priori*, le nombre de variables explicatives faisant l'objet d'une colinéarité. Ainsi, la réduction du schéma doit être effectuée selon un processus itératif, jusqu'à arriver à un nombre de variables expliquées connues minimal permettant la construction du sous-modèle sans pour autant que celui-ci fasse l'objet d'un sur-ajustement. Comme démontré au Chapitre 2, la construction d'un sous-modèle basé sur l'utilisation de quinze variables expliquées connues peut déjà faire l'objet d'un sur-ajustement si le nombre de variables explicatives colinéaires est nul. C'est la raison pour laquelle l'analyse de schémas réduits n'est pas poussée au-delà au cours de ce chapitre.

Le risque de sur-ajustement existe, dès lors que le nombre de variables expliquées non colinéaires est égal à celui du nombre de variables expliquées connues. Néanmoins, cela ne signifie pas que le sur-ajustement est systématique dès que cette condition est atteinte. Il est en théorie possible de poursuivre la réduction du schéma, en s'affranchissant du respect du critère de parcimonie mais en s'assurant que le sous-modèle ne soit jamais sur-ajusté.

Cette observation pose la base d'un travail de fond, permettant de choisir pour un matériau donné, un schéma optimal offrant les meilleures prédictions. Elle pose également la question du choix des variables explicatives à considérer. Dans ce chapitre, lors de l'application des schémas réduits, les conditions exclues ont été choisies volontairement dans

une zone où les fluctuations de cinétique de perte de masse sont minimales. Cependant une analyse future (déjà initiée mais non aboutie à ce jour et ne figurant donc pas dans le mémoire) pourrait permettre de déterminer la position idéale des variables expliquées connues sur le domaine et qui doivent nécessairement être considérées pour prédire au mieux les cinétiques de décomposition. Cette analyse fait intervenir la notion de plans d'expérience exprimée de manière sous-jacente dans ce chapitre.

La méthodologie des surfaces de réponse est adaptée à la prédiction de la vitesse de perte de masse d'un matériau. Pour les deux matériaux étudiés dans ce chapitre et celui étudié au Chapitre 2, les résultats obtenus sont encourageants. En outre, il reste de nombreux points à éclaircir pour envisager une utilisation large des métamodèles pour différentes applications. À ce stade, la réflexion doit être portée notamment sur la dynamique énergétique, mise en avant au Chapitre 3. Les résultats illustrent effectivement que dès l'apparition de la flamme, l'éclairement énergétique à la surface du matériau augmente de manière significative. Dans l'absolu, un métamodèle doit être capable de rendre compte de cette évolution de l'éclairement énergétique pour chacune des conditions. Du fait de l'impossibilité de réaliser les mesures d'éclairement énergétique de flamme en CCAC, l'intégration de cette dimension est à ce jour impossible mais devra être envisagée dans la continuité du travail entrepris.

En conclusion et en attendant une future prise en compte de toutes ces considérations, il est recommandé, de choisir pour prédire la décomposition thermique d'un matériau, un métamodèle d'ordre trois basé sur un schéma comportant au minimum quinze points. La répartition de ces points devant former un domaine de géométrie rectangulaire. En outre, les zones de transition décrites au Chapitre 2 et 3 doivent être identifiées et encadrées par un nombre suffisant de points permettant de décrire leurs limites.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'approche de sécurité incendie dans les tunnels routiers s'articule principalement autour de la limitation des conséquences du sinistre. En ce sens, elle prévoit la mise en œuvre de stratégies de mise en sécurité des usagers par l'emploi de dispositifs opérationnels tels que les éléments de ventilation. Le dimensionnement de la ventilation repose sur l'utilisation de codes CFD permettant l'évaluation de différents scénarii d'incendie. Les données d'entrée alimentant ces codes sont relatives à l'évolution d'un incendie, et définies en termes de puissance du foyer source. Les lois empiriques alors utilisées restent des simplifications fortes et se heurtent à de nombreuses limites. À ce jour, elles ne prennent aucunement en compte le développement de l'incendie du point de vue des matériaux impliqués dans le sinistre. Dans ce contexte, il apparaît nécessaire de mieux comprendre puis de mieux décrire la dynamique des incendies dans ce type d'infrastructures.

Une alternative possible à l'utilisation de ces modèles empiriques permettant d'améliorer la représentation des incendies de tunnel, revient à la modélisation de la décomposition des matériaux solides impliqués. D'importants progrès ont été réalisés ces dernières années, notamment à travers le développement de modèles compréhensifs (cinétique chimique) de la cinétique de décomposition des matériaux solides. Toutefois, ces modèles requièrent la connaissance d'un grand nombre de propriétés, du mécanisme réactionnel de décomposition thermique et des données cinétiques et ceci, pour chaque matériau. De par cette contrainte mais également du fait du grand nombre de matériaux impliqués dans les feux de tunnels, des conditions spécifiques de combustion et de la taille très importante des domaines à considérer, ces modèles apparaissent inadéquates.

Pour s'affranchir des limitations à l'utilisation des modèles cinétiques, une approche innovante a été retenue au cours de ce travail de doctorat. Elle repose sur le développement d'un modèle mathématique basé sur la méthodologie des surfaces de réponse permettant de décrire la cinétique de décomposition de polymères dans des conditions variables et représentatives des incendies de tunnels. Ceux-ci sont dans la plupart des cas initiés et entretenus par la décomposition thermique des matériaux qui y transitent. En plus des marchandises transportées, nombre de polymères plastiques utilisés par les constructeurs automobiles sont concernés. Dans cette étude, des matériaux sont retenus : l'Acrylonitrile Butadiène Styène (polymère thermoplastique largement utilisé pour la conception des pare-chocs, garde boues, rétroviseurs, *etc.*) et l'Éthylène Propylène Diène Monomère (polymère thermodurcissable constituant les joints de portières).

En premier lieu, une étude bibliographique a été menée afin de décrire les spécificités de la décomposition thermique et de la combustion des polymères au sein des infrastructures spécifiques que sont les tunnels. Cette étude est complétée par un état de l'art de la décomposition thermique des matériaux choisis pour l'étude, l'ABS et l'EPDM.

Suite à cela, le positionnement du modèle développé est justifié par une synthèse des différentes approches de simulation de la décomposition thermique des solides.

Dans un second temps, un travail a été conduit afin de justifier la possibilité d'utiliser une telle approche pour la modélisation de la décomposition thermique des polymères en cas d'incendie. De par la spécificité des tunnels, il apparaît que les deux paramètres clés de la décomposition thermique sont l'éclairement énergétique reçu à la surface du matériau ainsi que la concentration en oxygène. L'analyse de l'influence de ces deux facteurs montre que

l'évolution de la cinétique de vitesse de perte de masse peut être décrite sur un domaine en trois dimensions, par une surface présentant différentes zones de continuité (voire de linéarité). Cette évolution peut alors être décrite mathématiquement, à l'aide de lois polynomiales.

Ainsi, l'utilisation de la régression polynomiale, au travers de la méthodologie des surfaces de réponse, permet le développement d'un modèle décrivant numériquement la vitesse de perte de masse moyenne ou stabilisée sur une période de décomposition. La méthodologie employée est alors élargie pour prendre en compte le caractère dynamique (temporel) de la vitesse de perte de masse. En effet, un modèle peut être créé pour chaque pas de temps des essais expérimentaux et l'ensemble des sous-modèles créés forme un métamodèle capable de décrire une cinétique d'évolution de la vitesse de perte de masse. La méthodologie développée montre de très bons résultats sur la prédiction de la vitesse de perte de masse statique comme dynamique concernant le matériau SWPIR. En complément, une méthodologie complète de validation concernant la construction du modèle prédictif et son utilisation est présentée.

L'un des enjeux de l'étude de doctorat étant de décrire la cinétique de décomposition thermique de l'ABS et de l'EPDM, une caractérisation de la décomposition thermique de ces deux matériaux est présentée dans ce mémoire. Une campagne expérimentale a été menée à l'aide d'un cône calorimètre à atmosphère contrôlée couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Les résultats obtenus permettent de décrire l'évolution de la cinétique de décomposition de ces différents matériaux, en fonction de l'évolution de l'éclairement énergétique apporté à leur surface et de la concentration d'oxygène dans le milieu dans lequel s'effectue leur décomposition.

L'étude des cinétiques de décomposition dans ces conditions variables apportent des informations importantes sur leur réactivité en phase solide et gazeuse. Elle démontre notamment que la dissociation des phénomènes physiques intervenants dans les deux phases est impossible, tant ceux-ci sont interconnectés. En ce sens, il est identifié une influence notoire de la flamme sur la décomposition des matériaux en cône calorimètre à atmosphère contrôlée. Pour quantifier l'impact de l'apparition et du maintien de la flamme, une étude a été conduite en deux temps. En premier lieu, l'analyse des cinétiques de décomposition thermique de l'ABS sous différentes concentrations d'oxygène montre la possibilité de développer et d'utiliser des corrélations empiriques afin de décrire l'apport énergétique de la flamme. Ce travail a été complété par la réalisation d'essais expérimentaux de quantification de l'éclairement énergétique transmis par la flamme au matériau.

Les résultats obtenus ont servi de base au développement et à la validation du modèle prédictif, pour chacun des matériaux considérés. Plusieurs métamodèles sont ainsi présentés pour l'ABS et l'EPDM. La construction de ceux-ci varie en fonction de l'ordre des interactions des variables explicatives et du nombre de variables expliquées connues pris en compte pour l'établissement des sous-modèles. Cette étude permet une analyse de sensibilité du modèle prédictif proposé en fonction du schéma de construction et de l'ordre de la régression polynomiale utilisée. Elle permet de statuer sur les paramètres influents sur la qualité des prédictions et justifie la meilleure méthode de construction du métamodèle. Le comportement différent des deux matériaux constitue un apport conséquent dans le cadre de l'évaluation de ce modèle et de son application.

Concernant le matériau ABS, les métamodèles construits sur la base de schémas complets et réduits sont incapables de prédire la cinétique de décomposition sur une partie du domaine. Cette incapacité a fait l'objet d'une étude approfondie permettant de l'attribuer (notamment par la construction d'un métamodèle à schéma réduit exclusif) à la variabilité très

importante de certaines données d'entrées (faisant l'objet néanmoins d'un biais expérimental). Elle n'est pas, pour autant, rédhibitoire à l'utilisation des métamodèles, qui restent capables d'offrir des prédictions satisfaisantes pour une large partie du domaine. Ce résultat montre tout de même une limite à l'utilisation de la régression polynomiale sur un domaine très large (d'éclairement énergétique et de concentration d'oxygène), où les cinétiques de décomposition peuvent être très différentes en fonction des valeurs des facteurs influents. En outre, la construction des métamodèles et la résolution approximative de certaines des conditions permet de mettre en lumière la notion de propagation d'erreur sur le domaine. En effet, dès lors qu'une cinétique est mal résolue par le métamodèle, les cinétiques pour les conditions adjacentes du domaine peuvent être affectées.

Les métamodèles construits pour le matériau EPDM offrent une résolution très satisfaisante des cinétiques de décomposition expérimentales, ces dernières étant très peu variables sur l'ensemble du domaine étudié (absence de ruptures de linéarité dans l'évolution de la cinétique de perte de masse).

En synthèse, l'analyse comparative des résultats expérimentaux à ceux obtenus via l'utilisation du modèle prédictif pour les matériaux SWPIR, ABS et EPDM démontre l'opportunité d'utilisation de la régression polynomiale pour décrire la cinétique de perte de masse des deux matériaux considérés. L'utilisation de cette méthodologie nécessite cependant d'apporter une attention toute particulière à la validation de la construction des modèles et des résultats obtenus. La méthodologie de validation proposée conjointement à la construction du modèle répond à cette problématique, en proposant un ensemble de critères permettant d'attester de la robustesse d'un métamodèle et de sa capacité prédictive. Elle insiste sur la nécessité d'emploi de nombreux critères, non redondants, afin d'apprécier la qualité de l'aspect prédictif du métamodèle.

L'évaluation du nombre de degrés de liberté d'un métamodèle, l'évolution du critère AIC et du coefficient de détermination, permettent ainsi de s'assurer de la qualité des prédictions ainsi que du respect du critère de parcimonie. En ce sens, ces critères permettent de choisir le métamodèle le plus adapté à la résolution des cinétiques de décomposition. Dans cette étude, quel que soit le matériau ou le métamodèle considéré, les résultats obtenus montrent qu'il est toujours plus opportun d'utiliser un métamodèle d'ordre trois. En effet, l'utilisation d'un ordre de polynôme élevé permet de réduire le nombre de degrés de liberté d'un sous-modèle qui, de fait, décrira mieux les variations de cinétiques de décomposition. Il est cependant particulièrement important de respecter un équilibre entre le nombre de variables expliquées connues prises en compte pour la construction des sous-modèles et le nombre de variables explicatives permettant sa résolution, sans quoi le métamodèle est soumis à un risque de sur-ajustement.

En complément, l'évaluation des prédictions peut être effectuée pour les conditions connues grâce à l'utilisation de méthodes statistiques et de l'analyse fonctionnelle. Des seuils ont été définis pour chacun des critères pour la validation des résultats et d'affirmer ou d'informer la possibilité d'utilisation du métamodèle sur différentes zones du domaine (*i.e.* celles où les conditions sont situées).

Le métamodèle développé dans cette étude est facile à mettre en œuvre et permet rapidement d'obtenir une description mathématique de la cinétique de perte de masse, sur un domaine très large défini expérimentalement. De ce point de vue, l'obtention des résultats expérimentaux peut tout de même constituer un frein à son utilisation. Il permet surtout de s'affranchir de la détermination des paramètres chimiques et thermophysiques des matériaux étudiés, étape obligatoire de la construction des modèles compréhensifs.

Bien que l'utilisation du modèle prédictif dans sa forme actuelle soit déjà possible, un important travail de développement reste à mener. Ainsi, les perspectives associées à ce travail sont nombreuses.

Dans ce mémoire, seuls deux paramètres influents ont été pris en compte pour la construction des métamodèles (éclairage énergétique et concentration d'oxygène), néanmoins, le métamodèle n'est pas limité dans son utilisation. D'autres facteurs influençant la décomposition thermique pourraient y être intégrés (orientation spatiale du matériau, humidité relative, pression du milieu, *etc.*). Dès lors, la représentation des résultats sous-forme surfacique ne serait plus possible puisque l'évolution de la cinétique de perte de masse est définie dans un espace dont le nombre de facteurs définit la dimension. La méthodologie de validation proposée permet de prendre en compte cet aspect, puisqu'elle s'affranchit de l'analyse visuelle des surfaces créées.

En complément, il faut noter que la méthodologie développée ne se limite pas à la prédiction de la cinétique de perte de masse et qu'elle est applicable à d'autres paramètres représentatifs de la réaction au feu du matériau. Elle a d'ailleurs fait l'objet d'une application récente concernant l'évolution des émissions gazeuses d'une mousse poly-(uréthane-isocyanurate) en cône calorimètre à atmosphère contrôlée (Marquis et al., 2015).

L'évolution des coefficients et des termes des métamodèles construits n'est pas explorée. Dans la construction du modèle, certains coefficients peuvent avoir un poids très important par rapport à d'autres. En outre, ces coefficients ne sont pas utilisés seuls mais s'appliquent aux variables explicatives pour déterminer les réponses prédictives. Ces variables explicatives possèdent une réalité physique puisqu'elles représentent l'éclairage énergétique et la concentration d'oxygène ainsi que leurs interactions. Il serait donc très intéressant d'évaluer le poids de chacun des termes, afin de déterminer si des tendances peuvent être dégagées. Le métamodèle fournirait alors une information capitale quant à l'interaction des deux paramètres et l'influence réelle de chacun d'entre eux sur l'évolution de la vitesse de perte de masse. Cette perspective pourrait également permettre de répondre au questionnement quant à la notion de colinéarité de certaines variables.

La notion de schéma de construction des sous-modèles est abordée dans ce mémoire, mais n'y est pas développée de manière complète (une étude sur ce point a été initiée mais n'est pas aboutie à ce jour). L'une des perspectives consiste à travailler sur le choix du nombre de variables expliquées connues minimales à utiliser et à déterminer leur position sur le domaine. Cette analyse est basée sur la notion de plans d'expériences et différents schémas de référence (plans centrés composites, plans de Doehlert) pourraient être utilisés. *In fine*, l'application de ce type de méthodologie pourrait ainsi amener à réduire le nombre d'expériences à réaliser pour la construction du modèle prédictif.

La problématique liée à la prise en compte de la dynamique de l'éclairage énergétique est également abordée dans ce mémoire par le biais de l'évaluation de l'impact de la flamme à la surface du matériau ABS. Les résultats illustrent que dès l'apparition de la flamme, la valeur d'éclairage énergétique assumée constante varie néanmoins dans d'importantes proportions. Dès lors, chaque valeur de vitesse de perte de masse instantanée d'un essai est associée à un éclairage énergétique instantané dont la valeur excède celle prescrite en condition limite. Le modèle devra être capable à terme de prendre en compte cette variation de l'éclairage énergétique total reçu à la surface de l'échantillon dans l'optique de considérer un historique de décomposition. Le travail initié à ce jour, mais non abouti du fait de l'impossibilité de réaliser de telles mesures en CCAC, devra être poursuivi en vue de

construire des métamodèles permettant de prendre en compte les variations d'éclairement énergétique à la surface du matériau.

Enfin, les conditions d'intégration du modèle présenté dans ce mémoire dans un code CFD n'ont pas encore été envisagées à ce jour.

BIBLIOGRAPHIE

- AIPCR. (1999). Fire and Smoke Control in Road Tunnels. *Association Internationale Permanente Des Congrès de La Route*, 1–6.
- Akaike, H. (1973). Information theory and an extension of the maximum likelihood principle. *Proceedings of the Second International Symposium on Information Theory*, 267–281.
- Babrauskas, V. (2003). Ignition Handbook. *Fire Science Publishers (Fire Science Technology Inc.)*. ISBN 0-9728111-3-3.
- Batiot, B. (2014). Étude et modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides. Application à la dégradation du bois en cas d'incendie. *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France*.
- Beard, A., & Carvel, R. (2012). Handbook of Tunnel Fire Safety. *The Handbook of Tunnel Fire Safety, 2nd Edition, ICE Publishing, London*. ISBN 978-0-7277-4153-0.
- Beaulieu, P. (2005). Flammability characteristics at applied heat flux levels up to 200kW.m⁻² and the effect of oxygen on flame heat flux. *Thèse de Doctorat, Worcester Polytechnic Institute, Maryland, Etats-Unis*.
- Beaulieu, P., & Dembsey, N. (2008). Effect of oxygen on flame heat flux in horizontal and vertical orientations. *Fire Safety Journal*, 43(6), 410–428.
- Bolland, J., & Gee, G. (1946). Kinetics studies in the chemistry of rubber and related materials. II Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. *Transaction of the Faraday Society*, 42, 236–243.
- Boulet, P., Parent, G., Acem, Z., Rogaume, T., Fateh, T., Zaida, J., & Richard, F. (2012). Characterization of the radiative exchanges when using a cone calorimeter for the study of the plywood pyrolysis. *Fire Safety Journal*, 51, 53–60.
- Box, G., & Draper, N. (1987). Empirical Model Building and Response Surfaces, 1st Edition. *Wiley Series in Probability and Mathematical Statics*, ISBN 978-0471810339.
- Bundesministerium für Verkehr Innovation und Technologie. (2009). Safety of Road Tunnels : Traffic Safety in Highway and Expressway Tunnels (1999 to 2009), 9–11.
- Bureau d'Enquêtes sur les Accidents de Transport Terrestre. (2007). Incendies spontanés de véhicules lourds. *Les études Du BEA-TT*.
- Bureau d'Enquêtes sur les Accidents de Transport Terrestre. (2008). Incendies spontanés de véhicules lourds. *Les études Du BEA-TT*.
- Bustamante Valencia, L. (2009). Experimental and numerical investigation of the thermal decomposition of materials at three scales: application to polyether polyurethane foam used in upholstered furniture. *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France*.
- CCE. (2002). Improving Heat Fluxmeter CALibration for fire testing Laboratories (HFCAL). *Report 9012453 C360W03. Contract SMT4-CT98-2266*.
- Centre d'Etude des Tunnels. (2003). Guide des dossiers de sécurité des tunnels routiers - Fascicule 4 : Les études spécifiques de dangers (ESD).
- CETU. (2003). Ventilation. *Les Dossiers Pilotes Du CETU*.
- Cheong, M., Spearpoint, M., & Fleischmann, C. (2008). Design Fires for Vehicles in Road Tunnels. *Proceedings of the Seventh International Conference on Performance-Based*

- Codes and Fire Safety Design Methods, Auckland, New Zealand*, 229–240.
- Coats, A., & Redfern, J. (1963). Thermogravimetric Analysis - A review. *Analyst*, 88, 906–924.
- Curtat, M. (2001). Physique du feu pour l'ingénieur dans. *Traité de Physique Du Bâtiment Tome 3 - Centre Scientifique et Technique Du Bâtiment*. ISBN 978-2-86891-305-0.
- Di Blasi, C. (1993). Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solide fuels undergoing pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 90, 315–340.
- di Cortemiglia, M. P. L., Camino, G., Costa, L., & Guaita, M. (1985). Thermal degradation of ABS. *Thermochimica Acta*, 93, 187–190.
- Drysdale, D. (2011). An introduction to Fire Dynamics, 3rd Edition. *John Wiley & Sons*, ISBN 9781119975465.
- EN 45545-2. (2013). Fire protection of railway vehicles - Part 2: Requirements for fire behavior of materials and components.
- EUREKA 499. (1995). Fires in Transport Tunnels: Report on full scale test. *EUREKA-Project EU499: FIRETUN*.
- Fardell, P., & Guillaume, E. (2010). Sampling and measurements of toxic fire effluents. *Fire Toxicity - Chapter 11. Woodhead Publishing in Materials*, ISBN 9781-84569-502-6.
- Gamlin, C., Dutta, N., Roy-Choudhury, N., Kehoe, D., & Matison, J. (2001). Influence of ethylene-propylene ratio on the thermal degradation behaviour of EPDM elastomers. *Thermochimica Acta*, 185–193.
- Guillaume, E. (2006a). Effets du feu sur les personnes - Synthèse bibliographique. *Document LNE : G020284 / C672X01 / CEMATE / 1*.
- Guillaume, E. (2006b). Mesure du débit calorifique par analyse de gaz - Synthèse bibliographique. *Document LNE : G020284 / C672X01 / CEMATE / 3*.
- Guillaume, E. (2013). Modélisation de la décomposition thermique des matériaux en cas d' incendie. *Techniques de l'Ingénieur, se2066*.
- Guillaume, E., Marquis, D., & Chivas, C. (2011). Short communication - Experience plan for controlled-atmosphere cone calorimeter by Doehlert method. *Fire and Materials*, 37(2), 171–176.
- Guillaume, E., & Saragoza, L. (2015). Application of FTIR analysers to fire gases - Progress in apparatus and method validation for quantitative analysis. *Proceedings of the 14th International Conference on Fire and Materials, San Francisco, USA*.
- Guillaume, E., Saragoza, L., Wakatsuki, K., & Blomqvist, P. (2014). Effect of gas cell pressure in FTIR analysis of fire effluents. *Fire and Materials*, 39(7), 675–684.
- Hakkarainen, T. (2000). Smoke gas analysis by Fourier transform Infrared Spectroscopy - Summary of the SAFIR Project Results. *Fire and Materials*, 24, 101–112.
- Heskestad, G. (1882). Engineering relation for fire plumes. *Society of Fire Protection Engineers, Technology Report 82-8*.
- Hirschler, M., & Morgan, A. (2013). Thermal decomposition of polymer. *SFPE Handbook Fourth Edition - Chapter 1-7 - ISBN 978-0-87765-821-4*.
- Hitaniemi, J., Kallonen, R., & Mikkola, E. (1999). Burning Characteristics of selected substances: Production of Heat, Smoke and Chemical species. *Fire and Materials*, 23,

- 171–185.
- Hopkins, D. (1995). Predicting the ignition time and burning rate of thermoplastics in the cone calorimeter. *Thèse de Doctorat, University of Maryland, Etats-Unis*.
- Hopkins, D., & Quintiere, J. G. (1996). Material fire properties and predictions for thermoplastics. *Fire Safety Journal*, 26(3), 241–268.
- Hurvich, C. (1995). Model selection for extended quasi-likelihood models in small samples. *Biometrics*, 51, 1077–1084.
- Ingason, H. (1995). Design fires in tunnels. *Proceedings of the Asiaflam Conference, Hong Kong, China*, 77–86.
- Ingason, H. (2005). Fire development in large tunnel fires. *Fire Safety Science*, 8, 1497–1508.
- Ingason, H. (2006). Large fires in tunnels. *Fire Technology*, 42(4), 271–272.
- Ingason, H. (2006). Modelling of real world fire data. *Proceedings of the Second International Symposium on Tunnel Safety and Security (ISTSS), Madrid, Spain*, 7–13.
- Ingason, H. (2009). Design fire curves for tunnels. *Fire Safety Journal*, 44(2), 259–265.
- Ingason, H., Gustavsson, S., & Dahlberg, M. (1994). Heat Release Rate Measurements in Tunnel Fires. *Report of the BRANDFORSK Project 723-924 - Heat Release Rate Measurements in Tunnel Fires*.
- International Maritime Organisation. (2001). MSC.1/Circ.1004 - Unified interpretations of the International Code for Application of Fires Test Procedures (FTP Code) and fire test procedures.
- ISO 13943. (2008). Sécurité au feu - Vocabulaire.
- ISO 14934. (2012). Fire tests - Calibration and use of heat flux meters - Part 4 : Guidance on the use of heat flux meters in fire tests.
- ISO 19701. (2013). Methods for sampling and analysis of fire effluents.
- ISO 19702. (2015). Toxicity testing of fire effluents - Guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FTIR gas analysis.
- ISO 19706. (2010). Guidelines for assessing the fire threat to people.
- ISO 291. (2005). Plastics - standard atmospheres for conditioning and testing.
- ISO 5660. (2015). Reaction to fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method).
- ISO 9705. (1993). Fire Tests - Reaction-to-Fire - Full Scale Room Test for Surface Products.
- Janssens, M. L. (1991). Measuring rate of heat release by oxygen consumption. *Fire Technology*, 27(3), 234–249.
- Jiang, Y., Zhang, X., He, J., Yu, L., & Yang, R. (2011). Effect of polyphenylsilsesquioxane on the ablative and flame-retardation properties of ethylene propylene diene monomer (EPDM) composite. *Polymer Degradation and Stability*, 96(5), 949–954.
- Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). (2008). Evaluation of measurement data: Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- Karlsson, B. (1992). Modeling Fire Growth on Combustible Lining Materials in Enclosures. *Thèse de Doctorat, Lund University, Departement of Fire Safety Engineering, Lund, Suède*.
- Karlsson, B., & Quintiere, J. (1999). Enclosure Fire Dynamics. *CRC Press LCC, ISBN 0-*

8493-1300-7.

- Kim, E., & Dembsey, N. (2012). Engineering Guide for Estimating Material Pyrolysis Properties for Fire Modeling. *Project Final Report*, 382.
- Lacroix, D. (1997). New French recommendations ventilation in road tunnels. *Proceedings of the Ninth International Conference on Aerodynamics and Ventilation of Vehicle Tunnels, Aosta Valley, Italy*, 103–112.
- Lacroix, D. (2001). The Mont Blanc tunnel fire : what happened and what have been learned. *Proceedings of the Fourth International Conference on Safety in Road and Rail Tunnels, Madrid, Spain*, 3–15.
- Lautenburger, C. (2007). Generalized Pyrolysis Model for Combustible Solids. *Thèse de Doctorat, University of California, Berkeley, Etats-Unis*.
- Le Tallec, Y., & Guillaume, E. (2008). Fire gases and their chemical measurements. *Hazard of Combustion Products, Interscience Communication, ISBN 978-0-955 6548-2-4*, 43–58.
- Li, K., Pau, D. S. W., Wang, J., & Ji, J. (2015). Modelling pyrolysis of charring materials: determining flame heat flux using bench-scale experiments of Medium Density FiberBoard (MDF). *Chemical Engineering Science*, 123, 39–48.
- Lönnermark, A. (2005). On the Characteristics of Fires in Tunnels Doctoral Thesis. *Thèse de Doctorat, Lund University, Department of Fire Safety Engineering, Lund, Suède*, 122.
- Lönnermark, A., & Ingason, H. (2005). Gas temperatures in heavy goods vehicle fires in tunnels. *Fire Safety Journal*, 40(6), 506–527.
- Ma, H., Tong, L., Xu, Z., & Fang, Z. (2008). Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in ABS nanocomposites. *Applied Clay Science*, 42, 238–245.
- Ma, H., Tong, L., Xu, Z., Fang, Z., Jin, Y., & Lu, F. (2007). A novel intumescent flame retardant: Synthesis and application in ABS copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, 92(4), 720–726.
- Ma, H., Wang, J., & Fang, Z. (2012). Cross-linking of a novel reactive polymeric intumescent flame retardant to ABS copolymer and its flame retardancy properties. *Polymer Degradation and Stability*, 97(9), 1596–1605.
- Marquis, D. (2010). Caractérisation et modélisation multi-échelle du comportement au feu d'un composite pour son utilisation en construction navale. *Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France*.
- Marquis, D., Guillaume, E., & Camillo, A. (2014). Effects of oxygen availability on the combustion behaviour of materials in a controlled atmosphere cone calorimeter. *Proceedings of the Eleventh International Symposium on Fire Safety Science*, 11, 138–151.
- Marquis, D., Guillaume, E., & Lesenechal, D. (2013). Accuracy (trueness and precision) of cone calorimeter tests with and without a vitiated air enclosure. *Proceedings of the Ninth Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology*, 62, 103–119.
- Marquis, D., Hermouet, F., & Guillaume, E. (2015). Effects of reduced oxygen environment on the reaction-to-fire of a poly-(urethane-isocyanurate) foam. *Soumis Dans Fire and Materials*.
- Mikkola, E. (1993). Effects of oxygen concentration on cone calorimeter results. *Proceedings of the Sixth International Fire Conference (INTERFLAM)*, 48–56.

- Ministère de L'intérieur. (2000). Circulaire interministérielle N°2000-63 du 25 Aout 2000 relative à la sécurité dans les tunnels du réseau routier national.
- Mulholland, G., Janssens, M., Yusa, S., Twilley, W., & Babrauskas, V. (1991). The Effect Of Oxygen Concentration On Co And Smoke Produced By Flames. *Fire Safety Science*, 3, 585–594.
- National Fire Protection Association. (2006). SFPE Engineering Guide to performance-based Fire protection.
- National Fire Protection Association. (2015). NFPA 204 - Standard for smoke and heat venting.
- Numajiri, F., & Furukawa, K. (1998). Short Communication : Mathematical Expression of Heat Release Rate Curve and Proposal of “ Burning Index .” *Fire and Materials*, 22, 39–42.
- Parker, W. (1984). Calculation of the heat release rate by oxygen consumption for various applications. *Journal of Fire Science*, 2, 380–395.
- Peacock, R. D., Reneke, P. a., D. Davis, W., & Jones, W. W. (1999). Quantifying fire model evaluation using functional analysis. *Fire Safety Journal*, 33(3), 167–184.
- Perard, M. (1996). Statistics on breakdown, accidents and fires in french road tunnels. *Proceedings of the 1st International Conference on Tunnel Incident Management, Korsor, Denmark*, 347–365.
- Petrella, R. V., & Batho, N. (1992). The controlled atmosphere cone calorimeter - an improved tool for fire testing of materials. *Proceedings of the 1st International Conference Fire and Materials, San Francisco, USA*, 311–321.
- Pielchowski, K., & Njugwana, J. (2005). Thermal degradation of Polymeric materials. *Rapra Technology Limited, ISBN 978-1-85957-498-0*.
- Ponticq, X. (2008). Etudes sur les systèmes fixes d'aspersion d'eau en tunnel. *Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France*.
- Rein, G., Lautenburger, C., Fernandez-Pello, C., Torero, J., & Urban, D. (2006). Application of Genetic algorithms and Thermogravimerty to determine the Kinetics of polyuerthane Foam in Smoldering Combustion. *Combustion and Flame*, 146, 95–108.
- Rhodes, B. T. (1994). Burning rate and flame heat flux for PMMA in the cone calorimeter. *Thèse de Doctorat, University of Maryland, Etats-Unis*.
- Rhodes, B. T., & Quintiere, J. (1996). Burning rate and flame heat flux for PMMA in a cone calorimeter. *Fire Safety Journal*, 26(3), 221–240.
- Rigal, R. (2005). Motricité Humaine - Fondements et applications pédagogiques : Tome 1, Neurophysiologie perceptivomotrice. *Presses de l'Université Du Québec, ISBN 978-2760511507*.
- Ruckstuhl, F. (1990). Accident statistics and accident risks in tunnels. *Report on the OECD Seminar on Road Tunnel Management, Lugano, Switzerland*, 346–349.
- Rutkowski, J., & Levin, B. (1986). Acrylonitrile–butadiene–styrene copolymers (ABS): Pyrolysis and combustion products and their toxicity—a review of the literature. *Fire and Materials*, 10, 93–105.
- Santo, G., & Tamanini, F. (1981). Influence of oxygen depletion on the radiative properties of PMMA flames. *Proceedings of the Eighteenth Symposium on Combustion, The Combustion Institute*, 18(1), 619–631.

- Schartel, B., Bartholmai, M., & Knoll, U. (2005). Some comments on the use of cone calorimeter data. *Polymer Degradation and Stability*, 88(3), 540–547.
- Song, P., Cao, Z., Fu, S., Fang, Z., Wu, Q., & Ye, J. (2011). Thermal degradation and flame retardancy properties of ABS/lignin: Effects of lignin content and reactive compatibilization. *Thermochimica Acta*, 518(1-2), 59–65.
- Suzuki, M., & Wilkie, C. a. (1995). The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymeis as studied by TGA/FTIR. *Polymer Degradation and Stability*, 47(2), 217–221.
- Techniques de l'Ingénieur. (2015a). EPDM/EPDM : Transformation, façonnage, recyclage. *ABC Plastiques, Ref 1318*.
- Techniques de l'Ingénieur. (2015b). EPM/EPDM : Elaboration et propriétés. *ABC Plastiques, Ref 1319*.
- Tewarson, A. (2013). Generation of heat and gaseous, liquid and solid products in Fire. *SFPE Handbook Fourth Edition - Chapter 3-4 - ISBN 978-0-87765-821-4*.
- Tewarson, A., Lee, J. L., & Pion, R. F. (1981). The influence of oxygen concentration on fuel parameters for fire modeling. *Proceedings of the Eighteenth Symposium on Combustion*, 18(1), 563–570.
- Tewarson, A., & Pion, R. F. (1976). Flammability of plastics - I. Burning intensity. *Combustion and Flame*, 26, 85–103.
- Thornton, W. (1917). The relation of Oxygen to the Heat of Combustion of Organic Compounds. *Philosophical Magazine*, 3, 196–203.
- Torero, J. L. (2013a). Flaming Ignition of Solid Fuels. *SFPE Handbook Fourth Edition - Chapter 2-11 - ISBN 978-0-87765-821-4*.
- Torero, J. L. (2013b). Scaling-Up fire. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(1), 99–124.
- Tsantaridis, L., & Östman, B. (1989). Gas and Heat Release Data for Building Products in the Cone Calorimeter. *Technical Report I 8903013, Swedish Institute for Wood Technology Research, Stockholm, Sweden*.
- Van Hees, P., Hertzberg, T., & Hansen, A. (2002). Development of a Screening Method for the SBI and Room Corner using the Cone Calorimeter. *SP Report 11*.
- Vandome, J. (1978). Poly(styrène/butadiène/acrylonitrile) ABS. *Techniques de l'Ingénieur - Plastiques et Composites, Ref a3345*.
- Wang, D.-Y., Das, A., Leuteritz, A., Mahaling, R. N., Jehnichen, D., Wagenknecht, U., & Heinrich, G. (2012). Structural characteristics and flammability of fire retarding EPDM/layered double hydroxide (LDH) nanocomposites. *RSC Advances*, 2, 3927–3933.
- Werrel, M., Deubel, J. H., Krüger, S., Hofmann, A., Antonatus, E., Krause, U., & Deuerler, F. (2013). Use and benefit of a controlled atmosphere cone calorimeter. *Proceedings of the Thirteenth International Conference on Fire and Materials, San Francisco, USA*, 273–285.
- Werrel, M., Deubel, J., Krüger, S., Hofmann, A., & Krause, U. (2014). The calculation of the heat release rate by oxygen consumption in a controlled-atmosphere cone calorimeter. *Fire and Materials*, 38, 204–226.
- Wickström, U., & Göransson, U. (1992). Full-scale/Bench-scale Correlations of Wall and Ceiling Linings. *Fire and Materials*, 16(1), 15–22.

Yu, Z., & Zhou, A. (2014). Effect of flame heat flux on thermal response and fire properties of char-forming composites materials. *Fire and Materials*, 38, 100–110.

Développement d'une approche innovante de modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides en espaces confinés sous-ventilés. Application aux incendies en tunnel

Les incendies de tunnels sont des phénomènes violents, à l'évolution rapide qui engendrent la plupart du temps des dommages importants aux personnes et aux biens. La sécurité incendie dans les tunnels routiers est basée sur l'utilisation de modèles empiriques très simplifiés de description de l'évolution de la cinétique de développement de l'incendie. Ces modèles ne prennent cependant pas en compte le type de combustible impliqués dans le phénomène, tels que les polymères constitutifs des enveloppes des véhicules routiers, ni leurs réactivité en phase solide (décomposition thermique).

Dans l'optique de faire évoluer la description de l'incendie en fonction des conditions ambiantes caractéristiques d'un tunnel, un modèle prédictif de la décomposition thermique des matériaux a été développé. Ce modèle mathématique a été construit sur la base d'une approche expérimentale à petite échelle faisant intervenir le dispositif du cône calorimètre à atmosphère contrôlée couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Trois matériaux ont fait l'objet d'une étude approfondie de leur décomposition thermique, en fonction de deux paramètres clés influençant la décomposition des solides lors d'un incendie de tunnel : la concentration d'oxygène ambiante et l'éclairement énergétique imposé aux matériaux. Les résultats obtenus pour les trois matériaux choisis (une mousse Polyisocyanurate, un Ethylène Propylène Diène Monomère et un Acrylonitrile Butadiène Styrene) ont été utilisés pour la construction de régressions polynomiales multifactorielles, méthode également connue sous le nom de méthodologie des surfaces de réponses. Le modèle permet de définir la réponse de la cinétique de décomposition (variable expliquée) et son évolution, en fonction de la concentration d'oxygène locale et de l'éclairement énergétique imposé à la surface d'un matériau (variables explicatives). La comparaison des résultats numériques et expérimentaux a alors montré la pertinence de ce type d'approche.

Mots clés : Matériaux - Effets des hautes températures, Tunnels, Incendie - Prévention, Cinétique chimique, Modèles mathématiques, Pyrolyse, Simulation par ordinateur

Development of an innovative modelling approach of the thermal decomposition kinetics of solid materials in confined under ventilated environments. Application to tunnel fires

Tunnel fires are severe phenomenon whose evolution, usually very fast, can lead to important damages to persons and properties. Tunnel fire safety is based on the use of empirical models, very simplified that describes the evolution of the fire kinetic. Nevertheless, these models does not take into account neither the type of material that are involved in the phenomenon, such as constitutive polymers of road vehicles nor their reactivity in solid phase (thermal decomposition).

In order to provide an evolution of the fire description, function of the conditions usually encountered in a tunnel, a predictive model aiming to describe materials' thermal decomposition has been developed. This mathematical model has been established on the basis of an experimental approach, at small scale, using the Controlled Atmosphere Cone Calorimeter coupled to a Fourier Transform Infrared Spectrometer. The thermal degradation of three different materials (Polyisocyanurate foam, Acrylonitrile Butadiene Styrene and Ethylene Propylene Diene Monomer) has been thoroughly assessed function of key parameters that drives the decomposition process during fire: oxygen concentration and heat flux imposed to the materials. Obtained results for the three materials have then been used to construct multifactorial polynomial regressions, using the methodology known as surface response methodology. The model allows defining the response of the decomposition kinetics (explained variable), function of both the oxygen concentration and the heat flux received at the surface of the material (explanatory variable). Comparisons between numerical and experimental obtained results show the relevance of this approach.

Keywords: Materials at high temperature, Tunnels, Fire prevention, Chemical kinetics, Mathematical models, pyrolysis, Computer simulation