

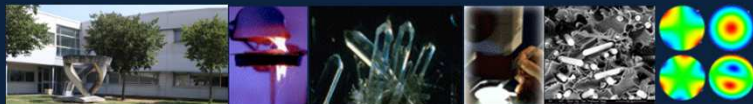


Bagnères de Bigorre – Octobre 2023

Réaction au feu des matériaux biosourcés

Rodolphe Sonnier
PCH, IMT Mines Alès

C2MA
Centre des Matériaux des Mines d'Alès



rodolphe.sonnier@mines-ales.fr

Le développement d'un feu - Pyrolyse et combustion

Les test au feu

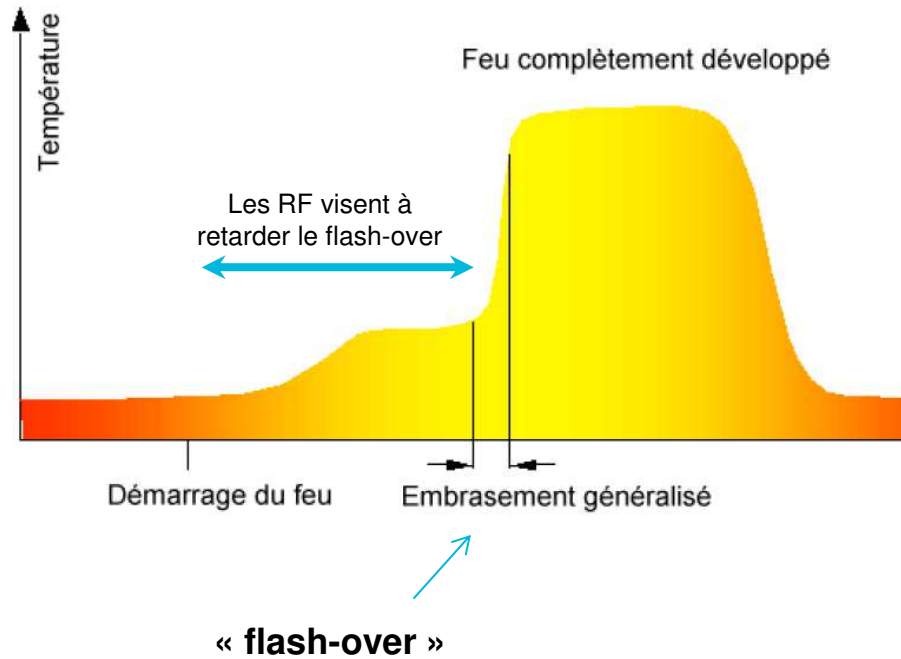
L'ignifugation – Les retardateurs de flamme

Les spécificités des matériaux biosourcés

- Les différentes familles de matériaux biosourcés
- L'efficacité des retardateurs de flamme phosphorés
- Le comportement thermiquement fin des matériaux isolants
- Le feu couvant

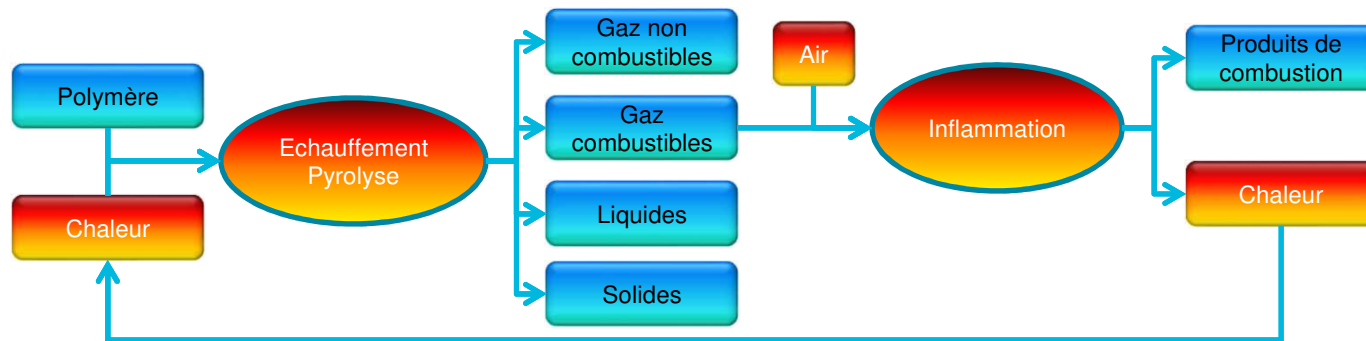
LE DÉVELOPPEMENT D'UN FEU

3



L'INCENDIE, UN PHÉNOMÈNE AUTO-ENTRETENU

4

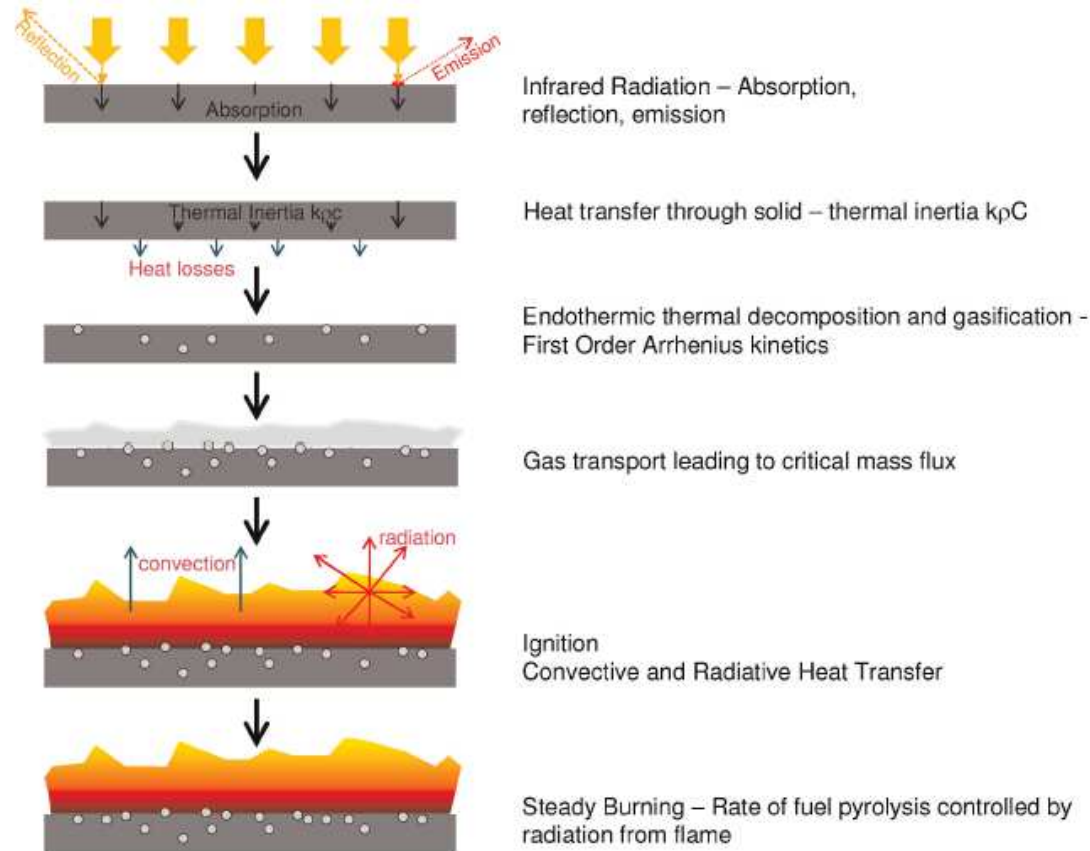


Pour qu'il y ait propagation,

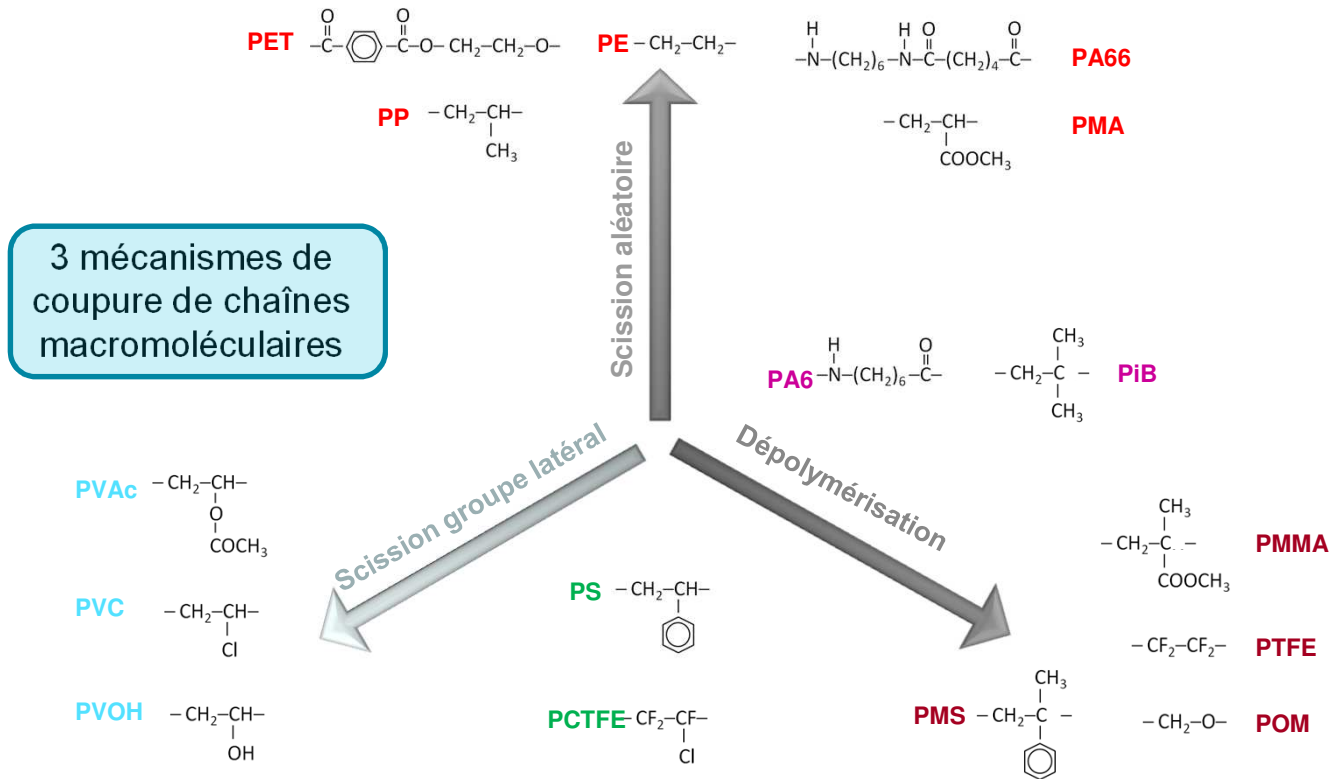
la chaleur fournie au matériau par la source d'inflammation et la flamme (combustion) doit être supérieure à l'énergie consommée (échauffement, pyrolyse et pertes).

LES ÉTAPES DE DÉGRADATION

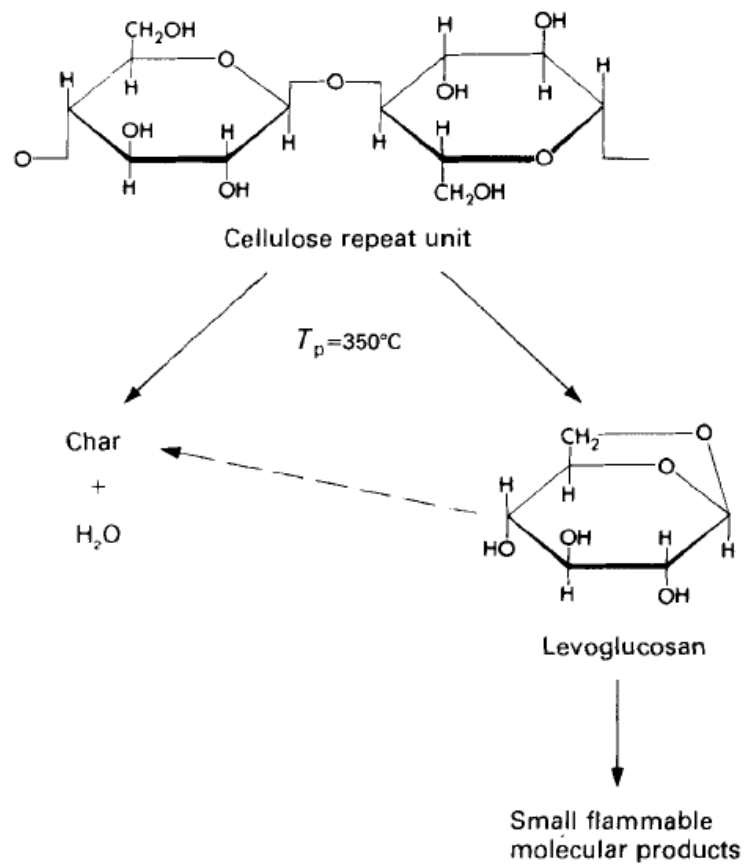
5



LA PYROLYSE = LA PRODUCTION DE COMBUSTIBLE



PYROLYSE DE LA CELLULOSE



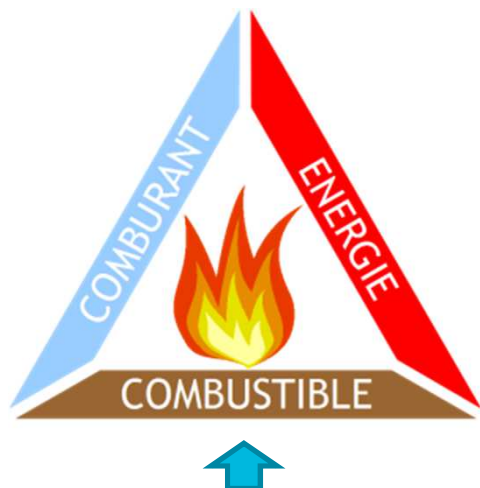
La pyrolyse peut être incomplète, c'est-à-dire qu'une partie du combustible « charbonne » (= production de char). Le char est thermiquement stable en conditions anaérobies.

NB : Lors d'une combustion vive, l'oxygène est consommé dans la flamme, les mécanismes de dégradation de la phase condensée sont considérés anaérobies.

Polymère	Char (pyrolyse anaérobie) (%)
Polyéthylène (PE)	0
Polypropylène (PP)	0
Polystyrène (PS)	0
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	0
Polyamide 6 (PA 6)	2
Polyamide 66 (PA 66)	4
Polyéthylène téréphtalate (PET)	15
Polycarbonate (PC)	25
Polychlorure de vinyl (PVC) rigide	9
Polyéther éther cétone (PEEK)	54
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	0
Epoxy (EP)	4
Cellulose	12
Lignine	57
Alginate	30

LA COMBUSTION VIVE

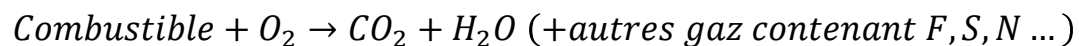
9



Gaz combustibles issus de la pyrolyse de matériaux carbonés (plastiques, bois)

La combustion est une **réaction exothermique** d'oxydo-réduction.

La **combustion vive**, accompagnée d'une émission lumineuse (flamme), réaction impliquant des espèces en phase gazeuse (réaction homogène).



La chaleur libérée est proportionnelle à la quantité d'oxygène consommé.

Relation de Huggett

1 kg d'O₂ consommé → 13,1 MJ d'énergie libérée

Valable quelque soit le combustible, même si la combustion ou la pyrolyse sont incomplètes

Polymère	Δh des gaz de pyrolyse (pyrolyse anaérobie et combustion complète) (kJ/g)
Polyéthylène (PE)	44
Polypropylène (PP)	42
Polystyrène (PS)	36
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	24,8
Polyamide 6 (PA 6)	25,8
Polyamide 66 (PA 66)	25,2
Polyéthylène téréphtalate (PET)	21,3
Polycarbonate (PC)	21,2
Polychlorure de vinyl (PVC) rigide	9,3
Polyéther éther cétone (PEEK)	21,3
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	4,6
Epoxy (EP)	20,4
Cellulose	~ 10
Lignine	~ 10
Alginate	~ 5

L'énergie libérée par la combustion est environ un ordre de grandeur supérieur à l'énergie nécessaire pour pyrolyser le matériau.

BILAN D'ÉNERGIE

11

Energie maximale calculée d'après la structure du polymère (on suppose la pyrolyse et la combustion complète) →

Taux de char

Energie libérée par g de gaz en cas de combustion complète (ce qui n'est pas forcément le cas)

Energie que libérerait le char s'il était pyrolysé et que les gaz étaient oxydés

$$\Delta h = (1 - \mu) \times \Delta h_{gaz} + \mu \times \Delta h_{char}$$

Energie effective de combustion (= énergie de combustion réellement libérée par g de gaz)

$$\Delta h = (1 - \mu) \frac{EHC}{\chi} + \mu \times \Delta h_{char}$$

Efficacité de la combustion (<1 si combustion incomplète)

$$\Delta h = \frac{THR}{\chi} + \mu \times \Delta h_{char}$$

Energie réellement libérée par g de matériau

$$THR = (1 - \mu) \times EHC$$

Pour de nombreux polymères, la composition élémentaire du char est proche de C_5H_2 .



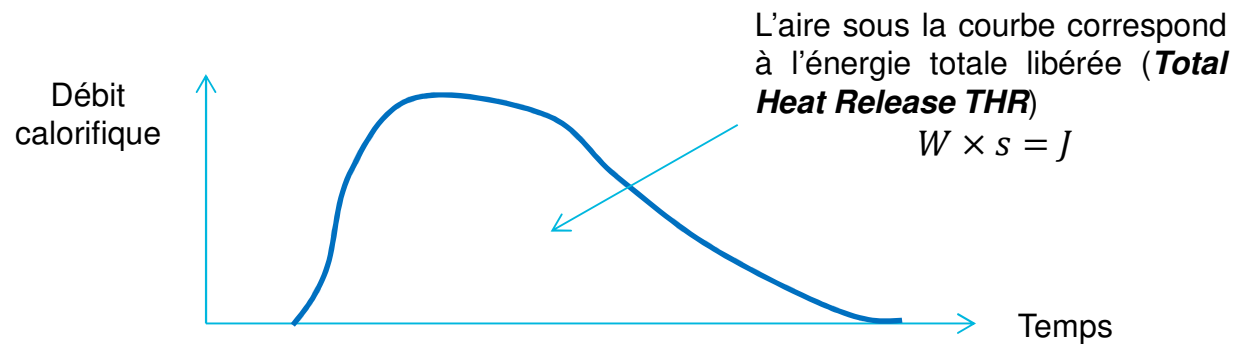
$$\Delta h_{char} \cong 37 \text{ kJ/g}$$

UNE NOTION CLÉ : LE DÉBIT CALORIFIQUE

12

Le débit calorifique (*heat release rate HRR* en anglais) permet de décrire la dégradation du matériau au cours du temps.

Il s'exprime en W (ou W/m², ou W/g).



Il dépend de l'ensemble des phénomènes physiques et chimiques intervenant dans l'incendie : absorption et transfert de chaleur, pyrolyse, combustion...

Le développement d'un feu - Pyrolyse et combustion

Les test au feu

L'ignifugation – Les retardateurs de flamme

Les spécificités des matériaux biosourcés

- Les différentes familles de matériaux biosourcés
- L'efficacité des retardateurs de flamme phosphorés
- Le comportement thermiquement fin des matériaux isolants
- Le feu couvant

QU'EST-CE QUE LA RÉACTION AU FEU ?

14

= **Contribution directe à l'incendie** (\neq résistance au feu)

La réaction au feu d'un matériau est **multiforme**.

Elle est évaluée au travers de différents critères :

Temps d'ignition et durée d'inflammation, auto-extinguibilité

Débit calorifique et/ou énergie totale libérée

Opacité des fumées

Toxicité des fumées (production de gaz cibles : CO, HBr, HF, HCl...)

Propagation (par exemple, le long d'un câble)

Production de gouttes (enflammées ou non)

...

Elle dépend des **conditions de l'incendie** (géométrie, flux de chaleur incident, source radiative ou flamme...).



Multiplicité des normes et des tests fixant les conditions les plus proches de scénarios réels

La multiplicité des tests est liée à la volonté de se rapprocher d'un scénario d'incendie réaliste.

Historiquement, les tests au feu étaient basés sur la mesure de critères « simples » (i.e. visuels) : temps d'ignition ou de combustion, hauteur de flamme, propagation...

Par ailleurs, les essais reposaient sur une flamme dont la conformité dépendait de la taille ou la couleur (« cône bleu »).

A partir des années 90, le développement d'appareils polyvalents (flux radiatif contrôlable) et mesurant de nouvelles grandeurs (taux d'oxygène) a renouvelé la caractérisation du comportement au feu.

TESTS MÉTIERS

LOI (Indice Limite d'Oxygène) Norme ISO 4589

Le test consiste à déterminer la concentration d'oxygène dans un mélange oxygène-azote qui permet de maintenir la combustion d'une matériau ($80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$) pendant une durée donnée (180 s) ou sur une longueur donnée (50 mm).

L'indice limite d'oxygène est la concentration d'oxygène maximale pour laquelle la combustion n'est pas maintenue.

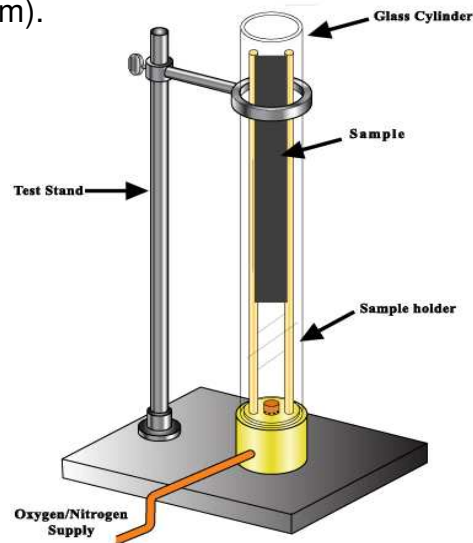
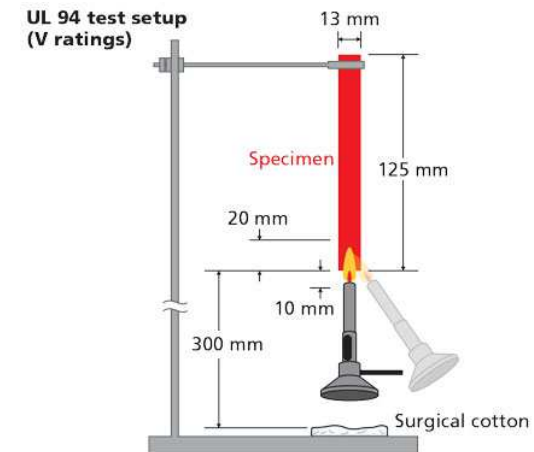


Figure 1 – Schematic of oxygen index test system

Test de combustion verticale UL94

La flamme est appliquée pendant 10 sec. Le temps d'inflammation t_1 est noté. Après extinction, la flamme est appliquée une nouvelle fois pendant 10 sec. Le temps d'inflammation t_2 est noté.



	V-0	V-1	V-2
Max individual burn time	<10 s	<30 s	<30 s
Total of 5 specimens	<50 s	<250 s	<250 s
Glow time after 2nd ignition	<30 s	<60 s	<60 s
Ignites cotton	No	No	Yes

TESTS MÉTIERS

17

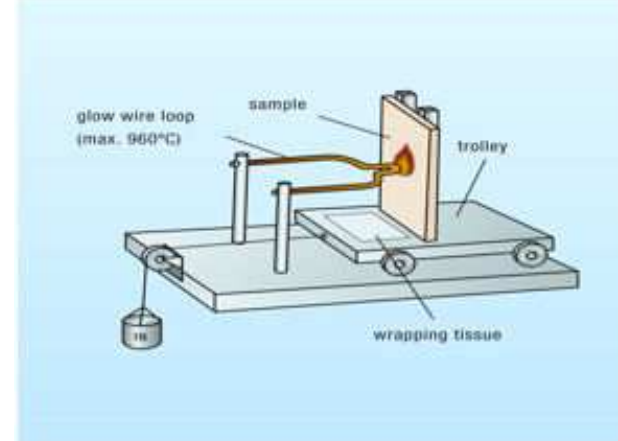
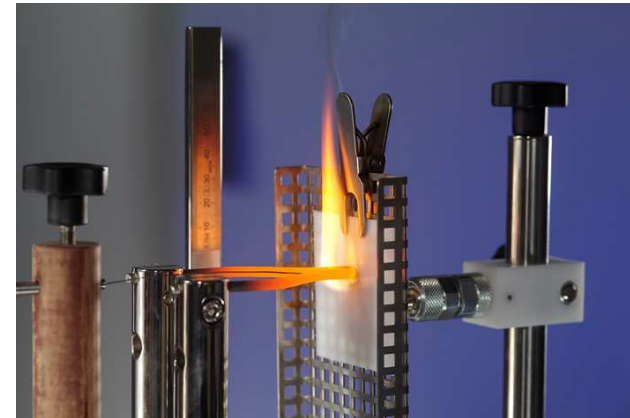
Test au fil incandescent

Norme IEC 60695-2

Domaine électrique et électrotechnique

Mise en contact pendant 30s d'un échantillon (5x5 cm² - position verticale) avec une pointe chauffée à une température spécifiée (550, 650, 750, 850 et 960 °C).

Si la durée de combustion est inférieure à 30s, l'échantillon passe le test avec succès à la température considérée.



MÉTHODE PAR DÉPLÉTION D'OXYGÈNE - LE CÔNE CALORIMÈTRE

18



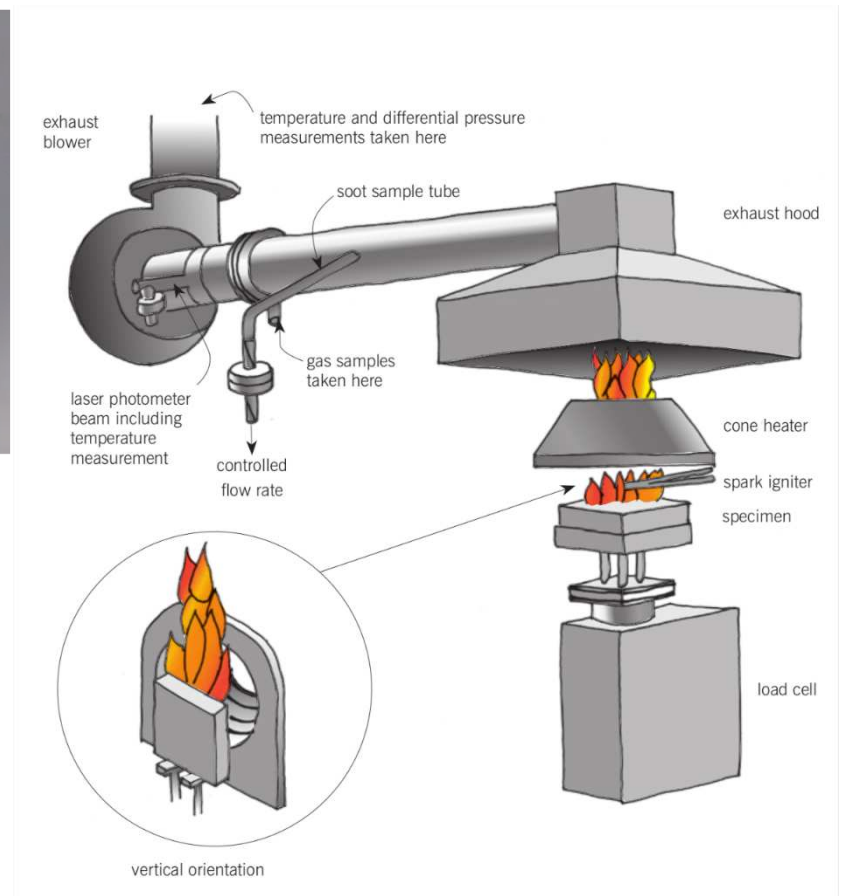
Flux de chaleur réglable et homogène en surface (10-100 kW/m²)
Puissance surfacique reçue du Soleil 1.3 kW/m²

Surface exposée constante

Progression du flux de chaleur perpendiculairement à la surface

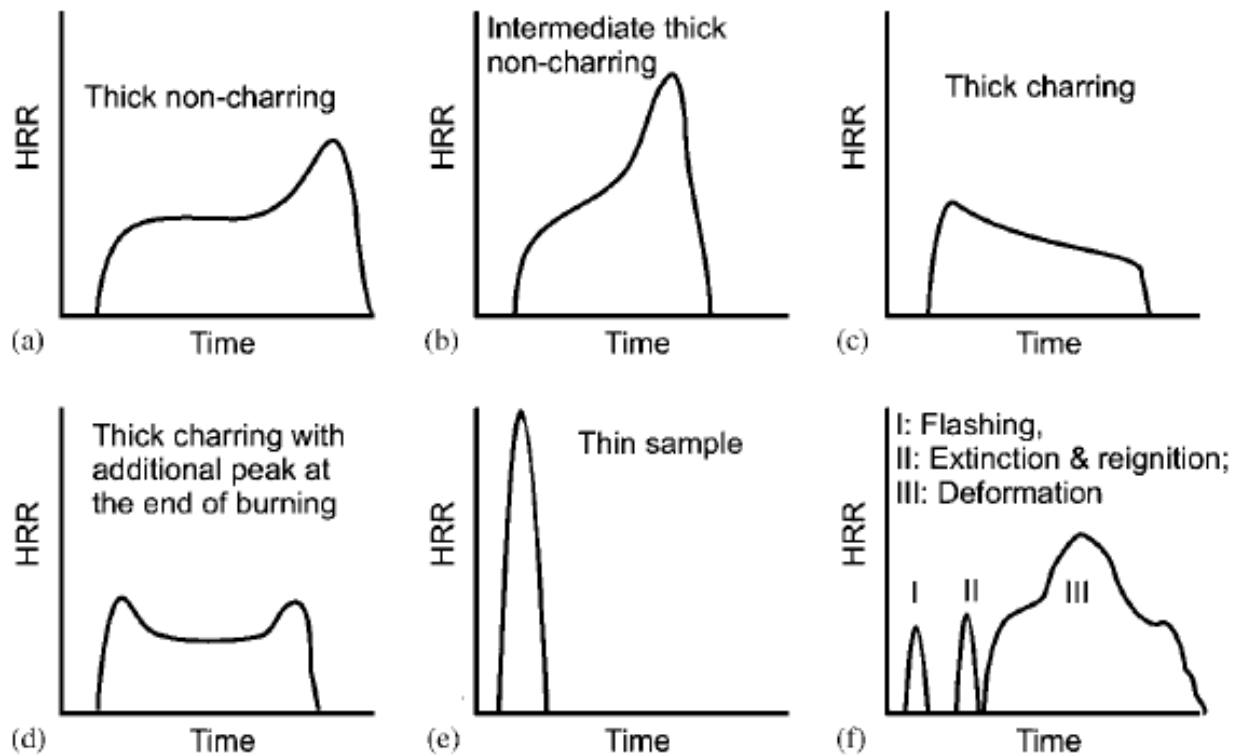
Surface arrière isolée

Bonne ventilation (24L/s)

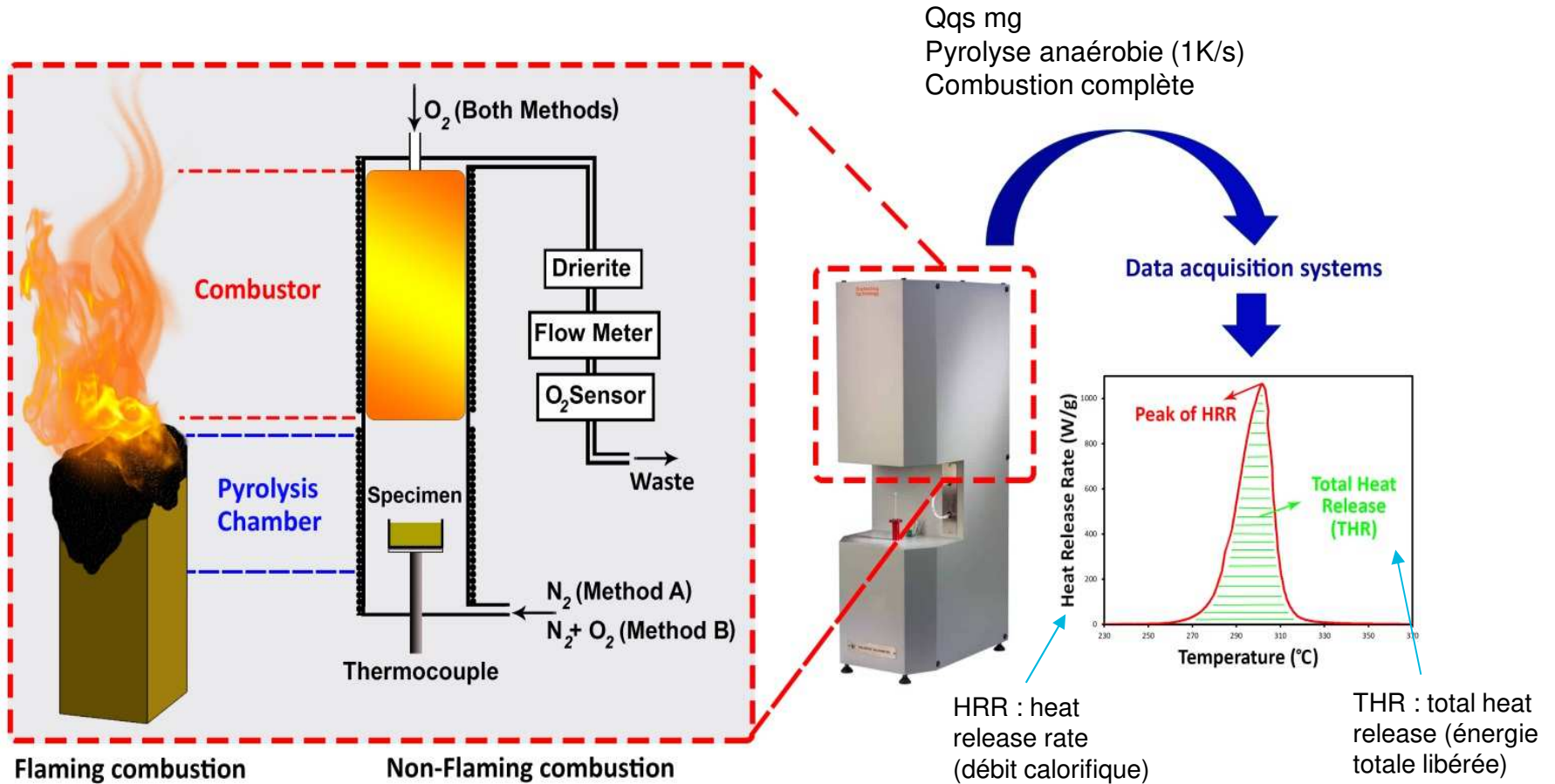


LES DIFFÉRENTS COMPORTEMENTS AU CÔNE CALORIMÈTRE

Le débit calorifique est usuellement exprimé au cône calorimètre en kW/m².



MICROCALORIMÉTRIE DE COMBUSTION



EUROCLASSES - SINGLE BURNING ITEM (SBI)

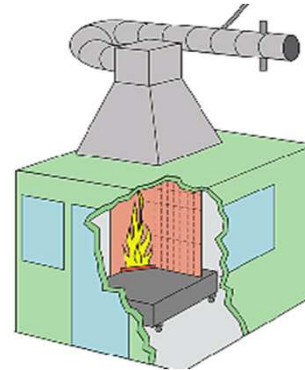
Produits de construction autres que revêtements de sol

Essais	Classes selon NF EN 13 501-1			Exigences
Incombustibilité (NF EN ISO 1182) PCS (NF EN 716)	A1			Incombustible
Incombustibilité (NF EN ISO 1182) PCS (NF EN 716) SBI (NF EN 13823)	A2	s1	d0	M0
		s1	d1	
		s2	d0	
SBI (NF EN 13823) Petite flamme (NF EN 11925-2)	B	s3	d1	M1
		s1		
SBI (NF EN 13823) Petite flamme (NF EN 11925-2)	C	s2	d0	M2
		s3	d1	
		s1		
SBI (NF EN 13823) Petite flamme (NF EN 11925-2)	D	s2	d1	M3 M4 (non gouttant)
		s3		
		s1	d0	
Petite flamme (NF EN 11925-2)	E sauf Ed2			M4
...	F			

chaleur dégagée

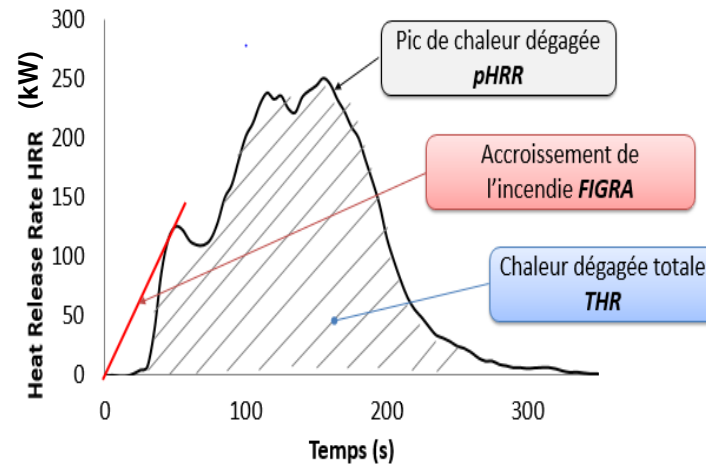
« smoke »

« dripping »



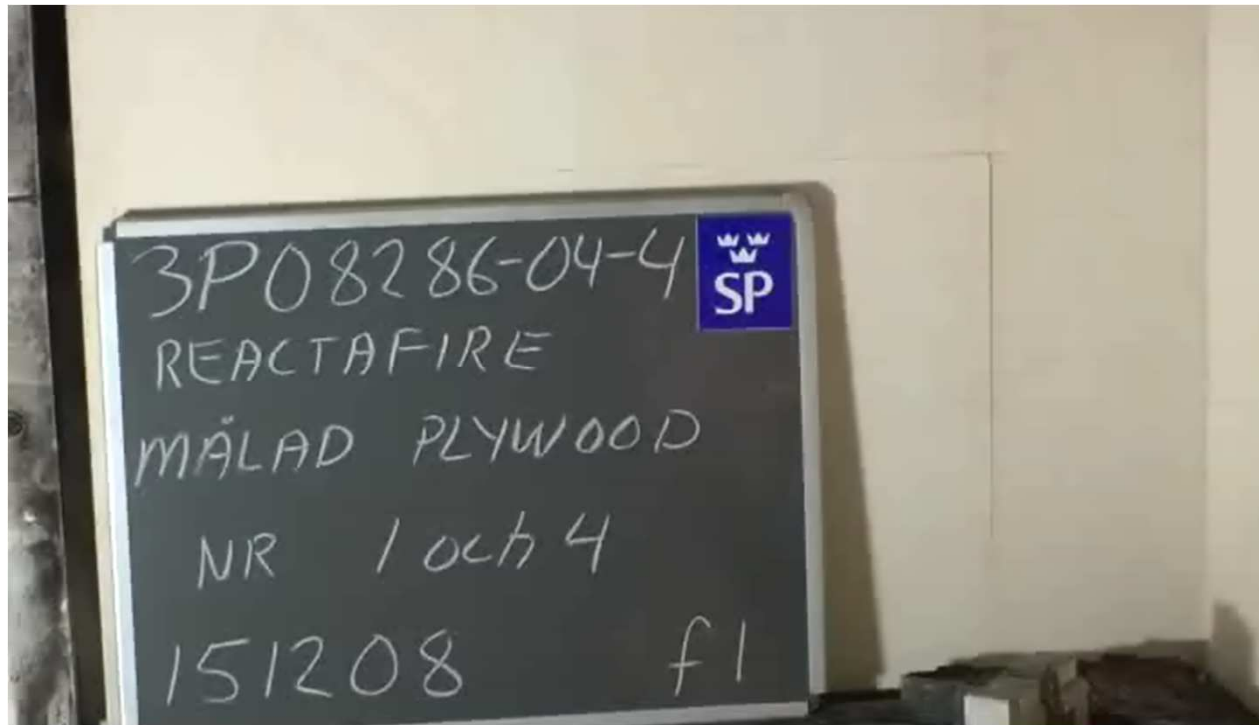
Test nécessaire pour les matériaux du bâtiment au niveau européen

Norme NF EN 13823



	Critère	
	FIGRA (W/s)	THR ₆₀₀ (MJ)
A1	20	4.0
A2/B	120	7.5
C	250	15
D	750	/
E/F	/	/

SINGLE BURNING ITEM (SBI)



Le développement d'un feu - Pyrolyse et combustion

Les test au feu

L'ignifugation – Les retardateurs de flamme

Les spécificités des matériaux biosourcés

- Les différentes familles de matériaux biosourcés
- L'efficacité des retardateurs de flamme phosphorés
- Le comportement thermiquement fin des matériaux isolants
- Le feu couvant

GRANDES FAMILLES DE RF

Les hydroxydes métalliques

Les composés halogénés

Les composés phosphorés



Les 3 familles principales se différenciant aussi par leurs modes d'action

Les composés azotés

Les composés borés

Les composés soufrés

Les additifs métalliques

Les nanoparticules

Le trioxyde d'antimoine



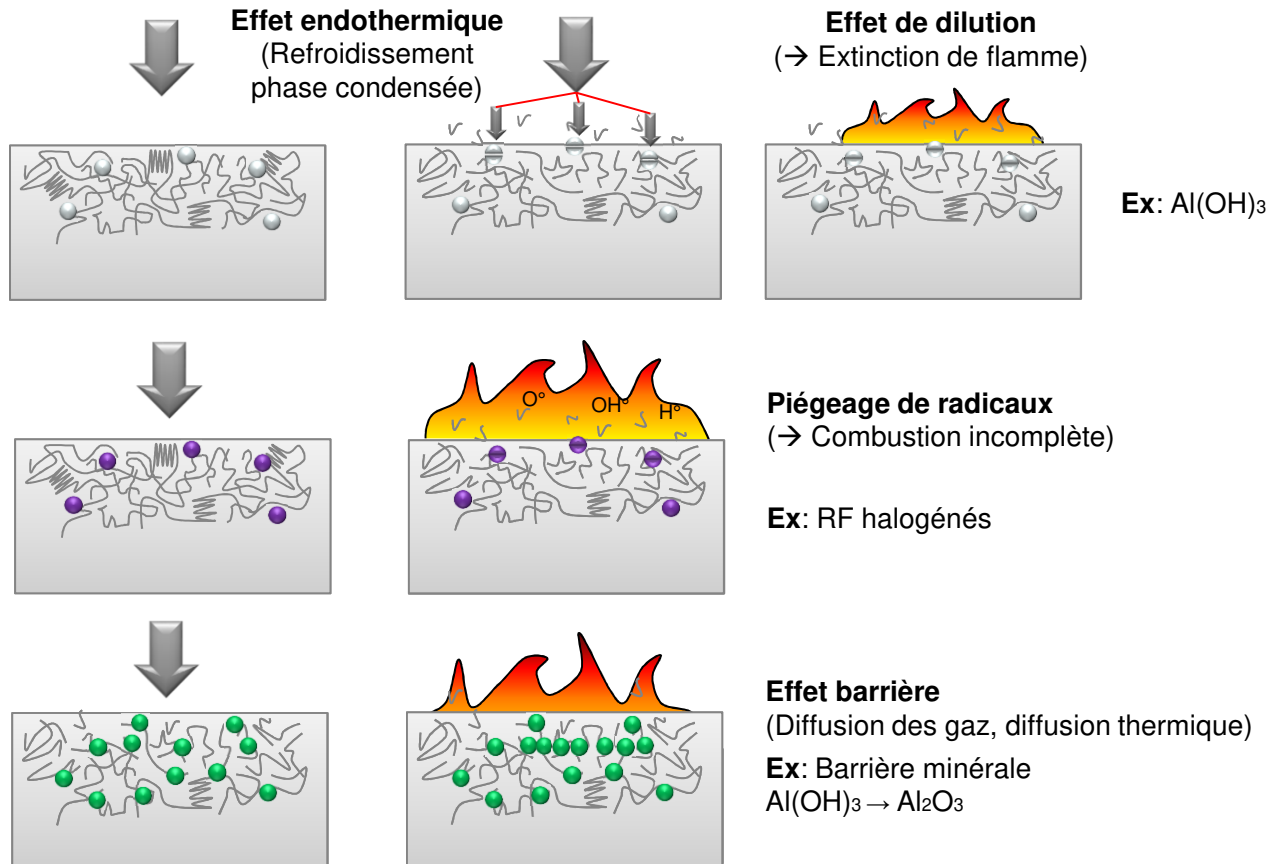
A considérer comme des synergistes

Les stannates et hydroxystannates

Suppresseurs de fumées

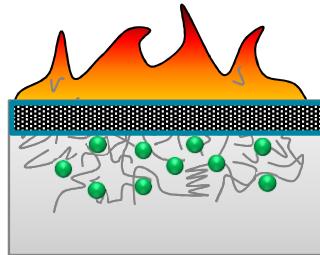
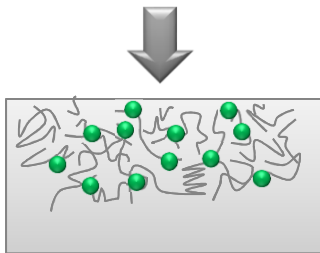
MODES D'ACTION DES RF

25



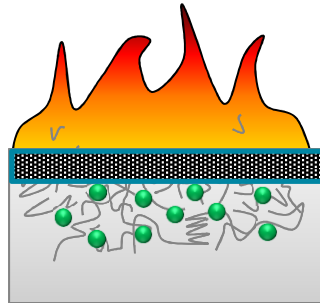
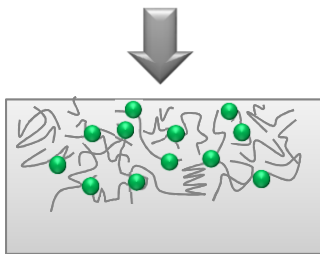
MODES D'ACTION DES RF

26



Charbonnement du polymère
(Réduction de la quantité de combustible + effet barrière)

Ex: RF phosphorés



Intumescence
(Charbonnement + expansion)

Ex: Combinaison de 3 ingrédients
Source de char
Source acide
Agent d'expansion

Autres modes d'action : « Dripping », modification des propriétés thermophysiques ou thermo-radiatives...



Le développement d'un feu - Pyrolyse et combustion

Les test au feu

L'ignifugation – Les retardateurs de flamme

Les spécificités des matériaux biosourcés

- Les différentes familles de matériaux biosourcés
- L'efficacité des retardateurs de flamme phosphorés
- Le comportement thermiquement fin des matériaux isolants
- Le feu couvant

MATÉRIAUX BIOSOURCÉS

Le comportement au feu des matériaux biosourcés dépend de leur composition chimique ET de la morphologie de l'objet final.



Polymères synthétisés à partir de synthons biosourcés

Polyester (PLA, PHB, PBS)
Polyamide (Rilsan)
Thermodurs (Epoxy, PU)



Biopolymères naturels

Cellulose
Chitosane
Alginate



Bois

Mat. lignocellulosique



Fibres naturelles

Fibres et granulats végétaux (lignocellulosiques)
Fibres animales

Textiles



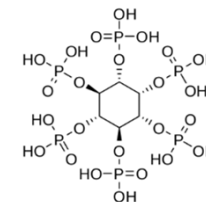
Panneaux de particules/fibres
Fibres en vrac



Renforts pour composites



Agrobétons

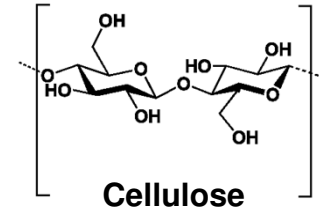


RF biosourcés

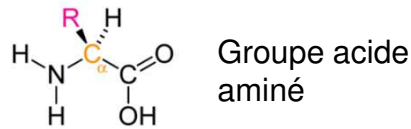
Acide phytique
(à partir de synthons)

LES GRANDES FAMILLES DE MOLÉCULES BIOSOURCÉES

Carbohydrates (cellulose, chitine, chitosane, amidon, alginate)

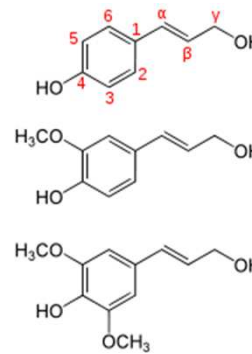


Protéines (kératine, caséine)



Phénols (lignine, tannin)
Charbonnement !!! (> 50% lignine)

Lignine

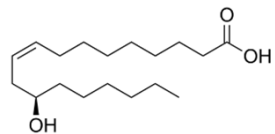


1 : alcool paracoumarylique

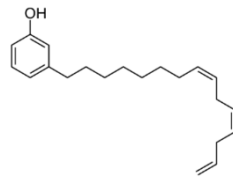
2 : alcool coniférylique

3 : alcool sinapylique

Lipides (triglycérides, acide gras)

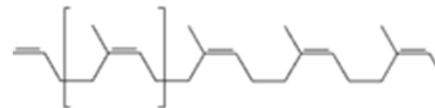


Acide ricinoléique



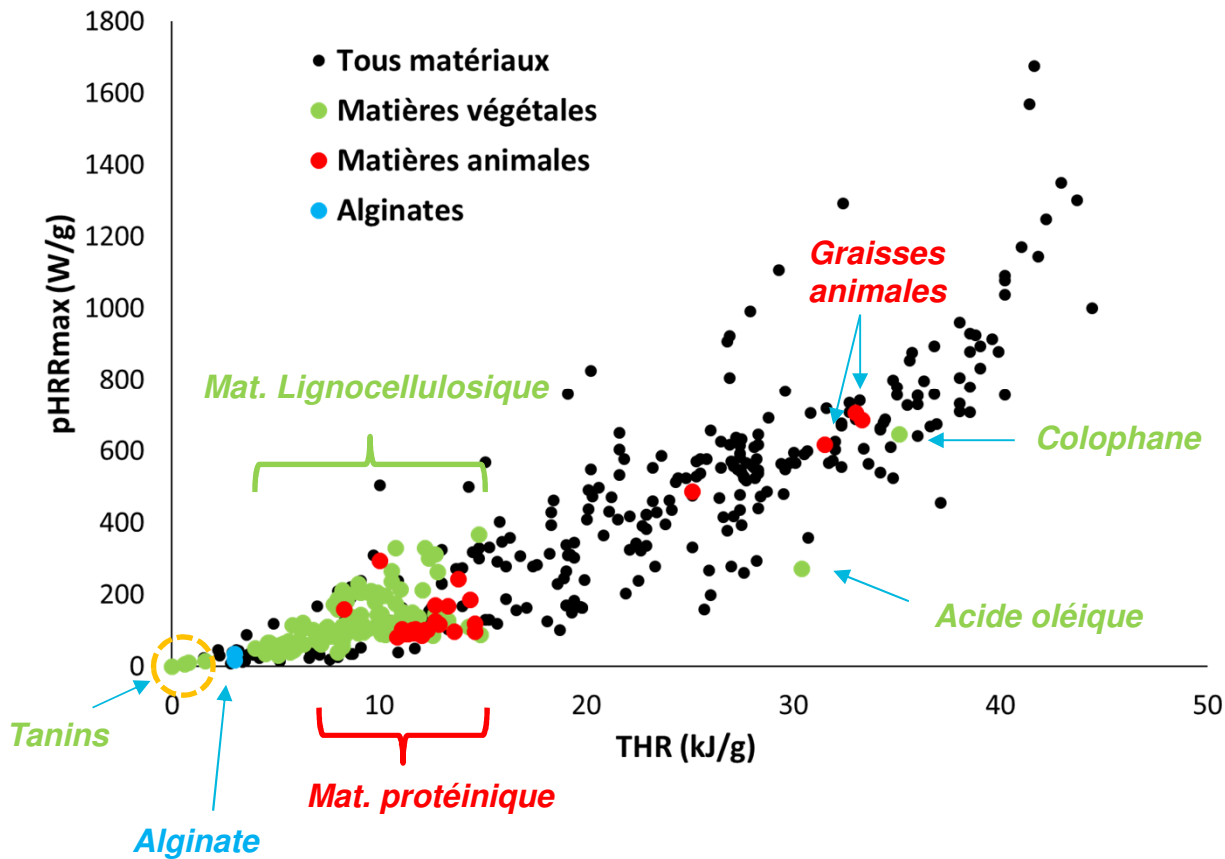
Cardanol

Terpènes (caoutchouc naturel, colophane)



Caoutchouc naturel

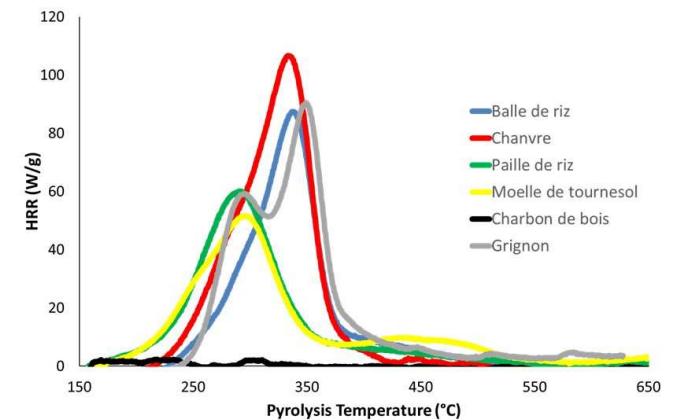
INFLAMMABILITÉ DES MATÉRIAUX BIOSOURCÉS



Base de données
 Microcalorimètre de combustion
 (pyrolyse anaérobie & combustion complète)

Matériaux lignocellulosiques
 pHRR et THR modérés à faibles

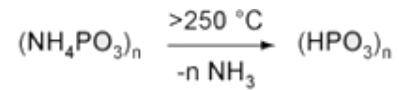
Mais stabilité thermique limitée
 ($T^{\circ}\text{C}$ pHRR < 400°C)



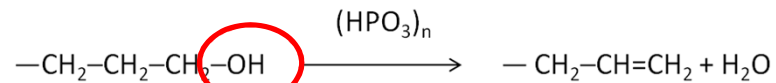
ACTION DES RF PHOSPHORÉS SUR LA CELLULOSE

31

1/ Formation d'**acide polyphosphorique** $(\text{HPO}_3)_n$

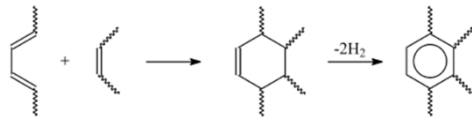


2/ **Déshydroxylation** du polymère catalysée par l'acide polyphosphorique

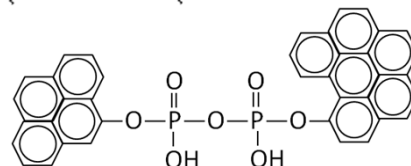


→ Solution bien adaptée aux carbohydrates !

3/ **Cyclisation** par réaction de Diels Alder



4/ **Phosphorylation**



← **Char !**

BILAN D'ÉNERGIE

32

Cellulose

$\mu \cong 0.1$

$$\Delta h = (1 - \mu) \times \Delta h_{gaz} + \mu \times \Delta h_{char}$$

$$\Delta h = THR + \mu \times \Delta h_{char}$$

Si la combustion est complète

$$THR = 14 - 0.1 \times 37 = \mathbf{10.3} \left(\frac{kJ}{g} \right)$$

$\Delta h_{char} \cong 37 \text{ kJ/g}$

$$\Delta h_{gaz} = \frac{THR}{1 - \mu} = \mathbf{11.4} \left(\frac{kJ}{g} \right)$$

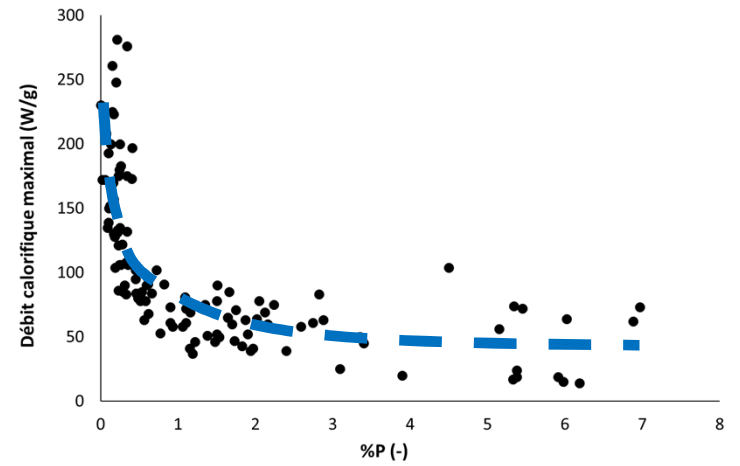
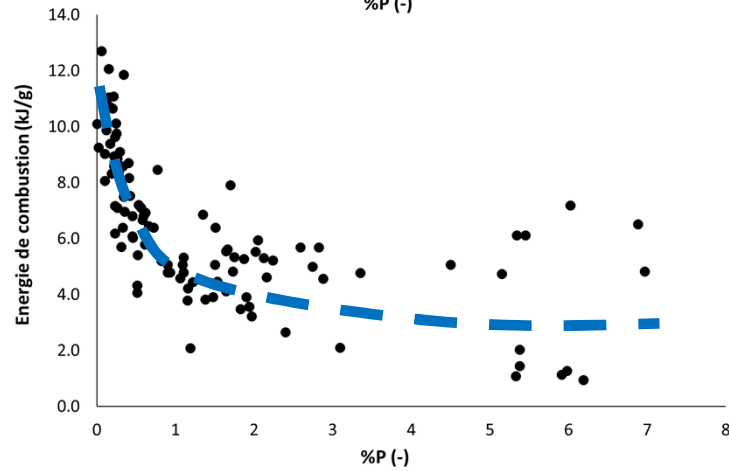
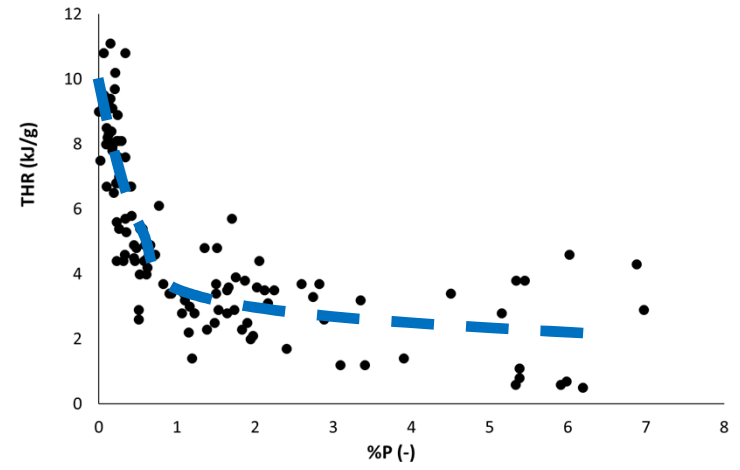
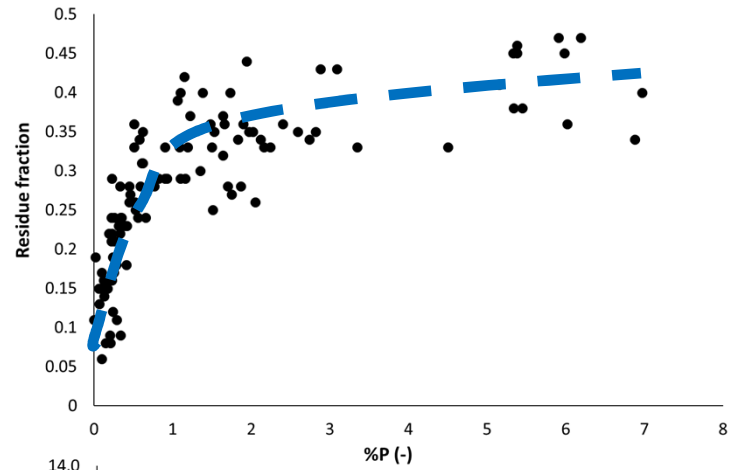
**Cellulose
phosphorylée**

$\mu \cong 0.3$

$$THR = 14 - 0.3 \times 37 = \mathbf{2.9} \left(\frac{kJ}{g} \right)$$

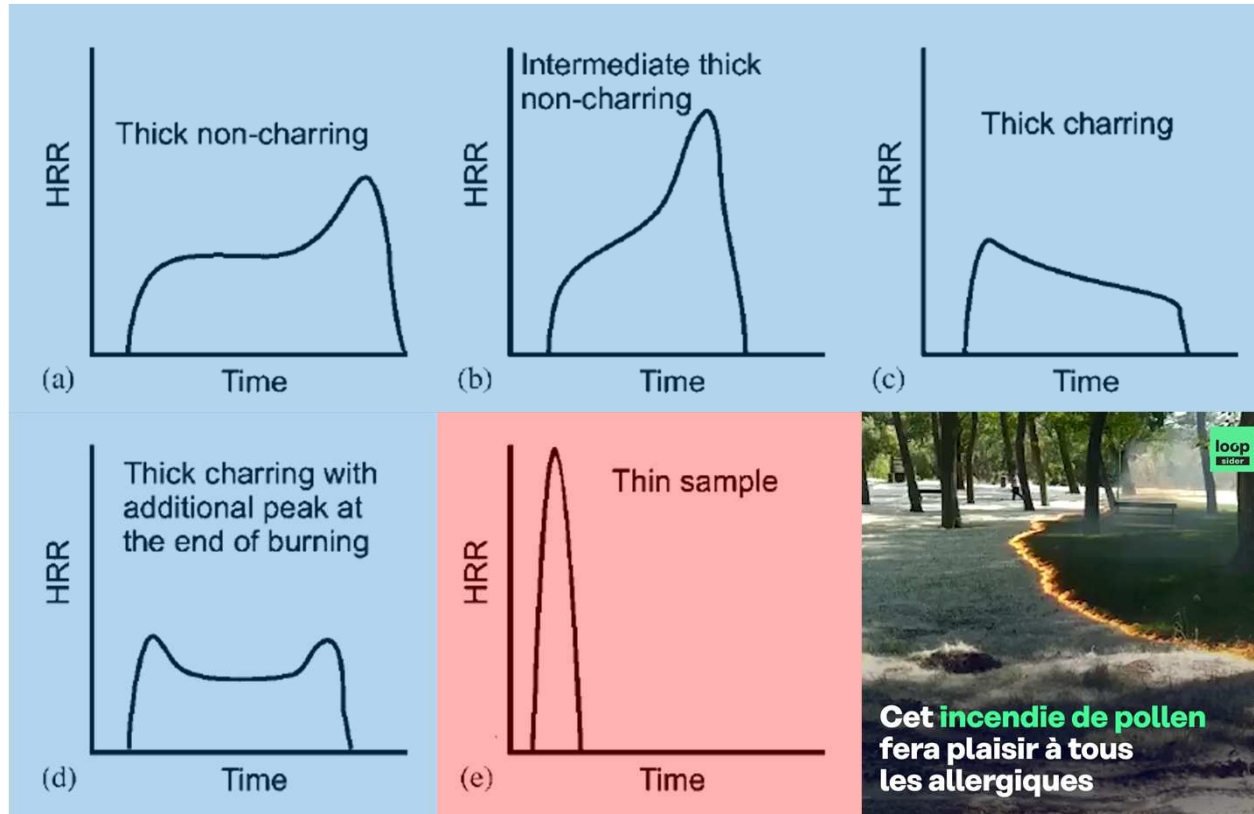
$$\Delta h_{gaz} = \frac{THR}{1 - \mu} = \mathbf{4.1} \left(\frac{kJ}{g} \right)$$

≠ Fibres naturelles (lin, chanvre, miscanthus), ≠ RF, ≠ procédés
Microcalorimétrie de combustion (pyrolyse anaérobie, combustion complète)



COMPORTEMENT THERMIQUE

34



Comportement thermiquement épais

Chaleur transférée de la surface vers le cœur

Gradient thermique

Comportement thermiquement fin

Chaleur accumulée à la surface, non transférée à cœur

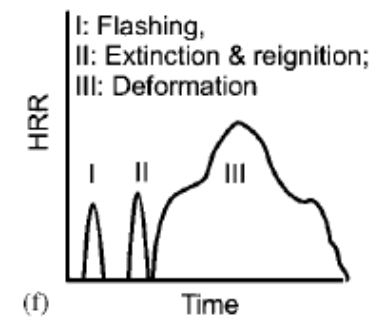
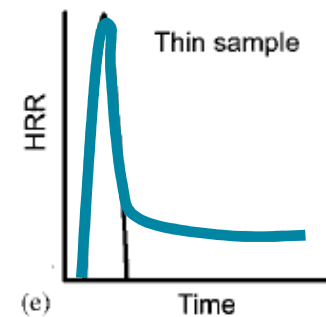
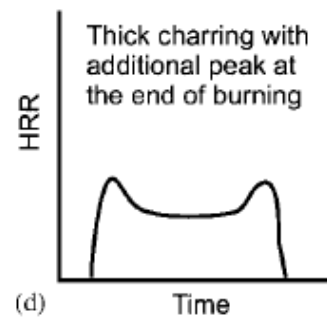
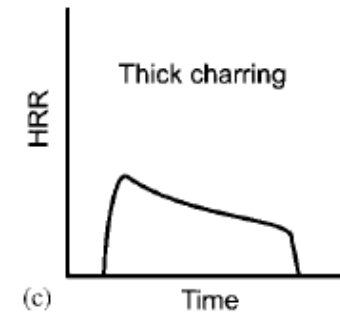
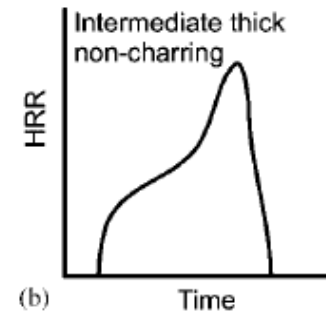
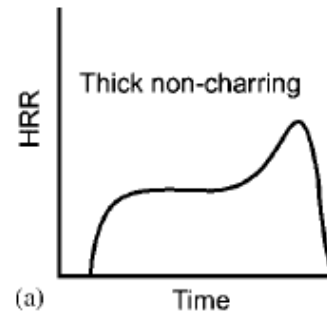
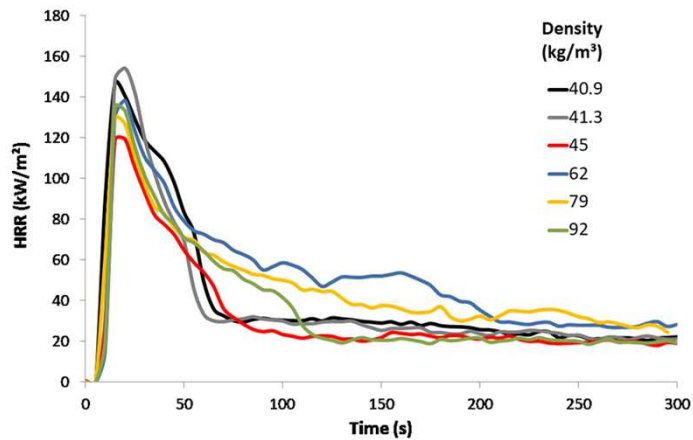
Concerne les matériaux fins (textiles) mais aussi les matériaux isolants (mousses, panneaux de fibres...)

Ignition rapide

Schartel and Hull, Fire and Materials 31, 327 (2007)

COMPORTEMENT THERMIQUEMENT FIN DES MATÉRIAUX ÉPAIS

Fibres de chanvre en vrac
Epaisseur 70 mm

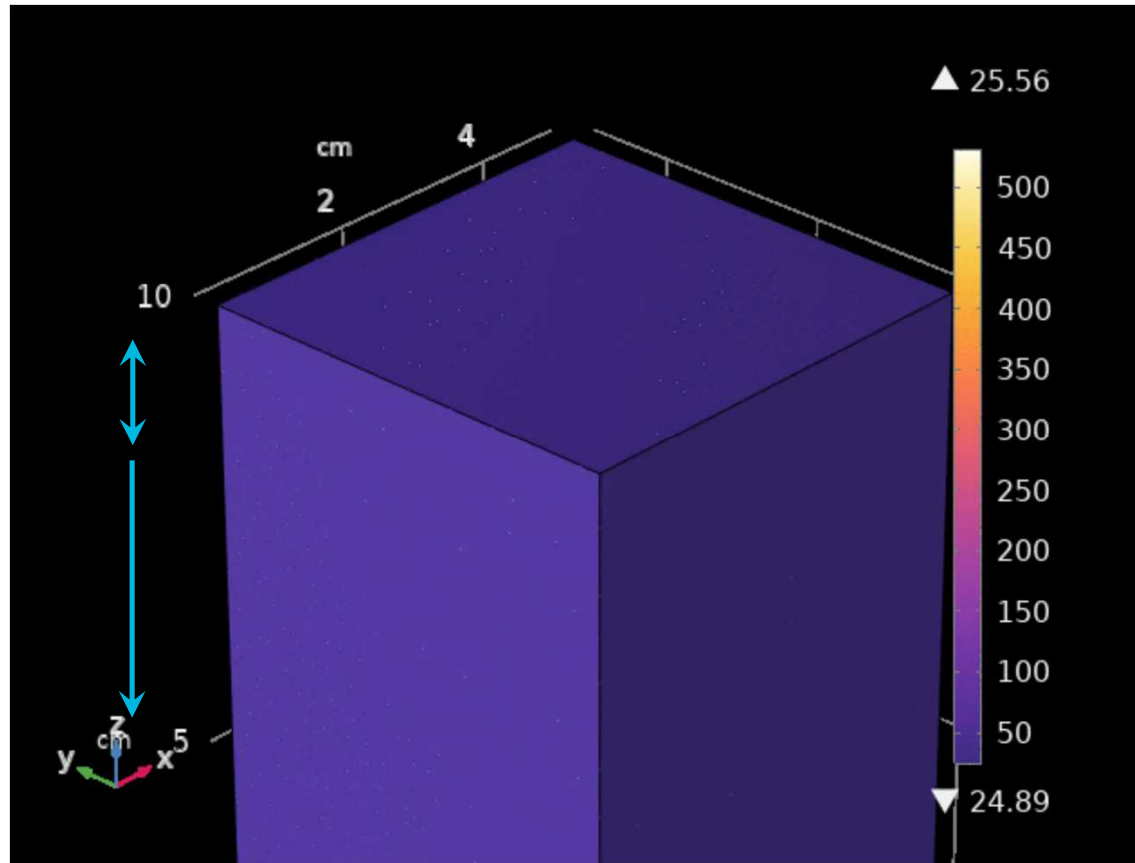


SIMULATIONS COMSOL

Panneaux de chanvre
Densité 43 kg/m^3
Conductivité thermique 0.038 W/(m.K)
Emissivité 0.9
Capacité calorifique 1.61 J/(g.K)
Coefficient d'extinction 450 m^{-1}

Augmentation rapide jusqu'à la température de pyrolyse ($\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$)

Augmentation de la température beaucoup plus lente



La combustion lente (ou feu couvant - *smoldering*) est une combustion à la surface d'un solide poreux, sans flamme (réaction hétérogène). C'est un phénomène dangereux (car difficile à détecter).

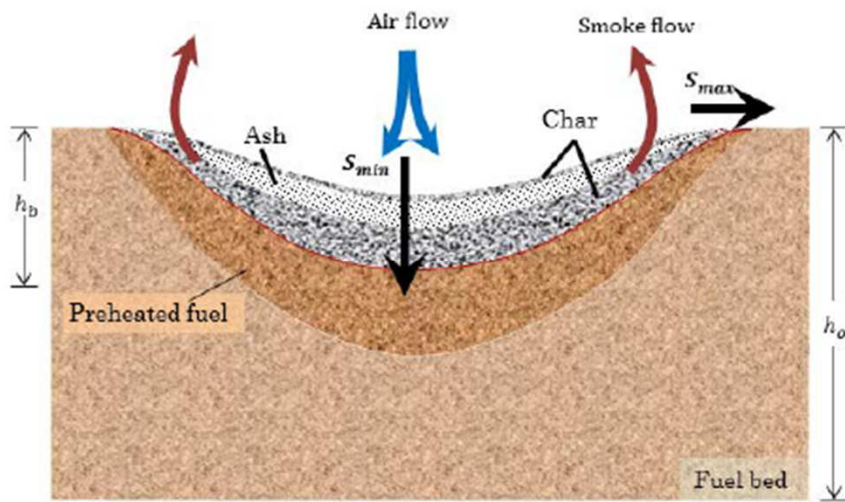
La vitesse de décomposition est beaucoup plus lente que lors d'une combustion vive. L'oxydation est souvent incomplète, du fait des plus faibles températures, et donc produit beaucoup de CO.

Oxydation hétérogène

Combustible (solide) + O₂ (gaz) → Pyrolysats (gaz) + Char (solide)

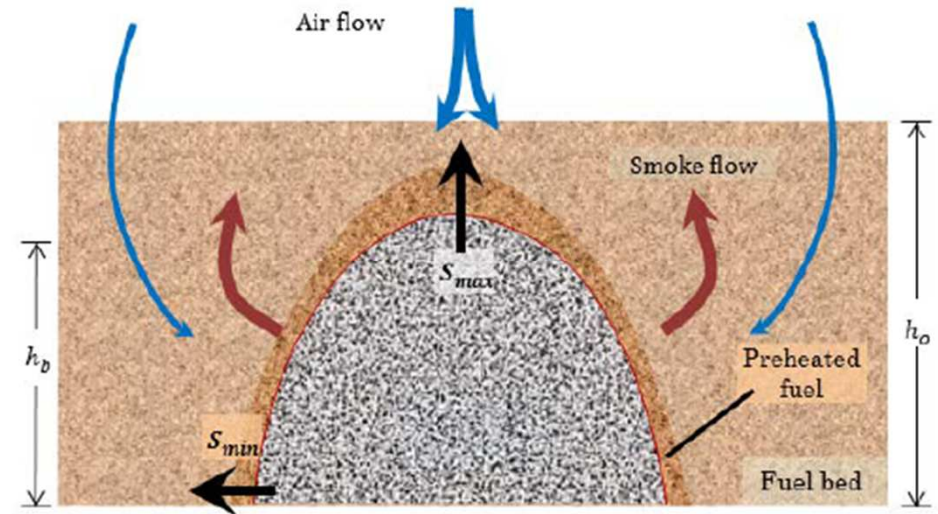
Char (solide) + O₂ (gaz) → CO₂ (gaz) + Cendres (solide) + Autres gaz

FEU COUVANT



Propagation à co-courant

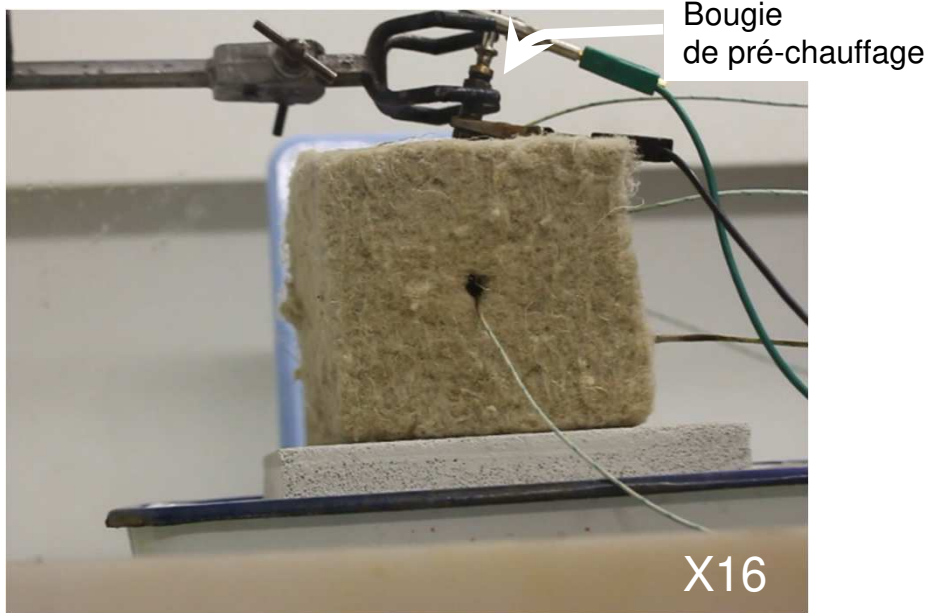
G. Rein, 2016



Propagation à contre-courant

EXEMPLES DE FEUX COUVANTS

Panneau de particules (fibres de chanvre)



Agrobéton de faible densité (< 500 kg/m³)

Thermocouples

