

Sur l'utilisation de l'analyseur thermo-gravimétrique pour l'investigation incendie.

Camille Riera^{1,2,3}, Aurélien Thiry¹, Alexis Coppalle², Jean-Pierre Garo³, Hervé Bazin¹

1. Laboratoire Central de la Préfecture de Police, Paris

2. CORIA, Rouen

3. Institut PPRIME, Poitiers

Email de l'auteur: camille.riera@interieur.gouv.fr

Résumé :

Lors du développement d'une nouvelle méthode d'investigation post-incendie recourant à la simulation numérique, la notion de points de comparaison avait été définie (travaux de thèse de M. Suzanne, LCPP). L'objectif du travail présenté ici est alors de développer cette approche pour permettre à l'investigateur de définir des niveaux de températures et de temps d'exposition atteints en différents points de la scène d'incendie, et ce en s'appuyant sur les états de dégradation relevés sur divers éléments. Pour ce faire, l'utilisation de l'analyseur thermogravimétrique (ATG) a été proposée. Cet analyseur permettant la détermination des mécanismes de dégradation thermique du matériau étudié, l'idée initiale est de comparer les résultats ATG obtenus sur un matériau dégradé thermiquement lors de l'incendie avec des résultats obtenus pour ce même matériau non dégradé. Les différences relevées sur les thermogrammes devraient alors permettre de conclure la sollicitation thermique subie par l'élément. Cette méthodologie a été appliquée sur divers matériaux, tels que le PVC, l'ABS ou le PET, qui ont été dégradés soit « artificiellement » au four tubulaire ou au cône calorimètre soit lors d'essais feux grandeur réelle. Les résultats obtenus, lors de cette campagne de mise au point et de validation de méthode, sont très encourageants quant à la possibilité d'obtenir une estimation de la température atteinte dans l'environnement de l'objet lors de l'incendie.

Mots clés : analyseur thermo-gravimétrique, investigation post-incendie, points de comparaison

1. Introduction

Suite aux travaux de thèse de Mathieu Suzanne sur l'utilisation des outils numériques dans l'investigation incendie [1] et à une application de la méthodologie développée sur une scène d'incendie dans une boucherie parisienne [2], la question de la détermination de la sollicitation thermique subie par les points de comparaison considérés restait à approfondir. Une seconde thèse a donc débuté en janvier 2011 au LCPP en collaboration avec le CORIA et l'Institut PPRIME.

Dans le cadre de ces travaux, une piste envisagée pour définir la température atteinte lors de l'incendie dans l'environnement du matériau étudié est d'utiliser l'analyseur thermo-gravimétrique (ATG). Le principe de cet appareil est de mesurer les variations de masse d'un matériau lorsque ce dernier est chauffé selon une rampe de température. Chaque perte de masse est alors assimilée à une réaction de dégradation thermique. Le résultat obtenu après un essai, appelé thermogramme, permet de visualiser les différentes étapes du mécanisme de dégradation thermique du matériau étudié ainsi que les températures auxquelles ces étapes se déroulent [3].

2. Méthodologie

Dans l'optique de déterminer la sollicitation thermique subie par un objet ou élément de construction, deux séries d'essais sont à réaliser. Tout d'abord, un échantillon sain, c'est à dire n'ayant pas subi de sollicitation thermique, du matériau est analysé. Ensuite, un échantillon brûlé de ce même matériau est

étudié et les deux thermogrammes obtenus sont comparés. Ainsi, lorsqu'une réaction de dégradation thermique a commencé, l'intensité du pic de vitesse de perte de masse correspondant est théoriquement moins importante. Dès lors, ce sont ces différences d'intensités, ou les différences d'intensités relatives entre les pics dans le cas des mécanismes multi-réactionnels, qui sont utilisées pour déterminer la température minimale atteinte dans l'environnement de l'élément étudié lors de l'incendie.

3. Etudes en laboratoire

Après avoir été appliquée aux organes dentaires [4], la méthode présentée en introduction a été testée sur deux thermoplastiques, l'ABS et le PVC. Alors que les organes dentaires avaient été dégradés au cône calorimètre, ici le four tubulaire a été utilisé pour obtenir les matériaux brûlés. De plus au vu de l'épaisseur des échantillons dégradés au four tubulaire (quelques millimètres) et la nature de la sollicitation thermique, il est considéré dans cette partie que la température de surface du matériau est égale à la température de consigne du four tubulaire. L'échantillonnage étant réalisé en grattant la surface de l'élément brûlé, il est considéré que la partie étudiée a atteint cette même température de consigne. L'intérêt principal de ce mode de dégradation est que la sollicitation thermique est connue avec précision. Ceci va permettre la mise en place d'une méthodologie de post-traitement pour les futures études dites sain / brûlé.

Pour chaque température de consigne du four tubulaire, trois temps d'exposition ont été appliqués aux échantillons : 30 secondes, 1 minute et 1 minute 30. Ces temps d'exposition ont été définis suite à des calculs simples de conduction de la chaleur dans l'épaisseur du matériau ; l'objectif étant que la température de l'échantillon soit égale à la température de consigne du four en fin d'essai.

Tous les essais ATG réalisés dans cette partie ont été conduits à 10°C/min sur des échantillons de 10 mg sous forme de poudre. Enfin, le gaz porteur est toujours l'air. Ces paramètres ont été déterminés par le biais d'une analyse de sensibilité des résultats ATG aux paramètres d'essais [4].

3.1 Essais sur le PVC.

Avant de pouvoir comparer deux courbes, il est nécessaire de connaître la précision des résultats ATG obtenus sur le matériau analysé. Une première étude de répétabilité est donc menée pour tout nouvel élément analysé. Les thermogrammes obtenus pour trois échantillons sains de PVC montrent une excellente répétabilité des essais ATG réalisés, que l'on considère la position des pics de vitesse de perte de masse ou l'intensité de ces pics, pour les réactions comprises entre 400 et 700°C. Une différence relative de 10% est cependant visible pour le premier pic de vitesse de perte de masse.

Suite à ces premiers essais de répétabilité, trois températures ont été sélectionnées pour la dégradation thermique au four tubulaire : 250°C (début de la première réaction), 500°C (fin de la seconde réaction) et 600°C (fin de la troisième réaction).

Les résultats présentés ci-dessous montrent l'influence du temps d'exposition sur les thermogrammes pour une température de four de 500°C (graphique de gauche) puis l'influence de la température pour une sollicitation de 1 minute 30 (graphique de droite).

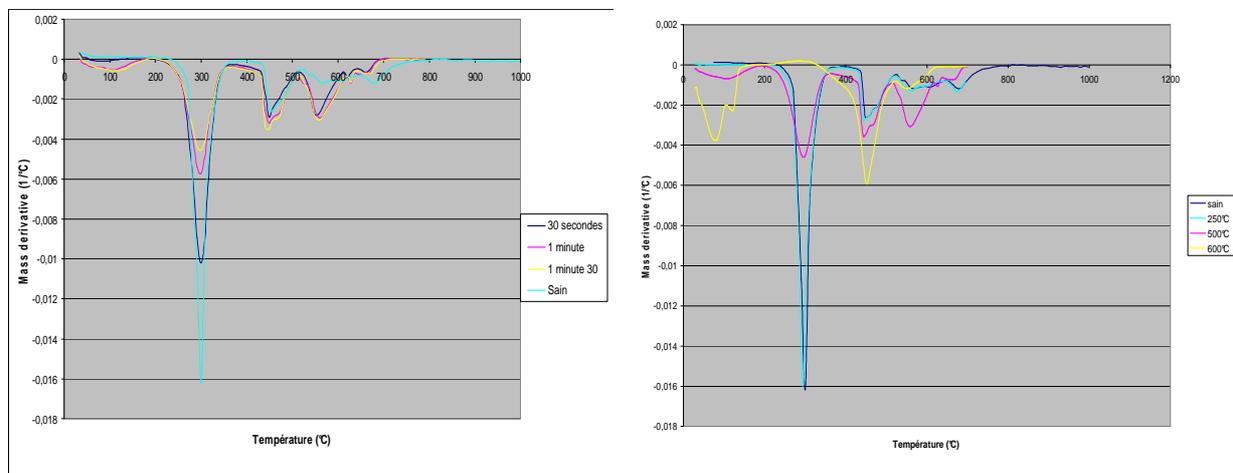


FIG. 1 – Influence du temps d'exposition et de la température

Concernant l'échantillon chauffé 1 minute 30 à 250°C, aucune différence n'est observée avec le matériau sain. Ainsi, malgré le fait que la température de début de réaction ait été atteinte et que le matériau ait été visuellement dégradé, cela n'a pas engendré de modification du thermogramme. Dès lors, il est possible de conclure qu'il ne suffit pas que la température de dégradation relevée lors des essais ATG soit atteinte pour permettre au processus de pyrolyse de débuter lors de l'incendie. Le temps d'exposition ainsi que la vitesse de chauffage (lorsque cette vitesse augmente, les températures de débuts de réactions sont augmentées) sont également à prendre en compte.

Pour les échantillons dégradés à 500°C, on remarque que les trois pics de intensités quasiment équivalentes pour les temps d'exposition supérieurs à 1 minute. En sachant que la température de dégradation de la troisième réaction n'a pas été atteinte, nous pouvons conclure que l'augmentation de l'intensité du pic correspondant est due au fait que la quantité de matériau placée dans les creusets pour les essais sain et brûlé est la même. De plus, le résidu de la réaction de dégradation thermique du PVC étant très faible, l'aire sous la courbe est conservée. Dès lors, lorsqu'un pic de vitesse de perte de masse diminue, le ou les pics suivants verront leurs intensités augmenter. Dans un tel cas, la comparaison des intensités absolues des pics entre les échantillons sain et brûlé ne fournira aucun résultat. Il faudra alors étudier l'évolution des intensités relatives entre deux pics des thermogrammes considérés.

Enfin, pour l'échantillon chauffé à 600°C durant 1 minute 30 (et dans une moindre mesure à 500°C), la présence d'un premier pic autour de 100°C dû à la présence d'eau dans l'échantillon est observé. Si l'on ne prend pas en compte ce premier pic de vitesse de perte de masse correspondant à la libération de l'eau, on peut considérer qu'il n'y a plus que deux pics présents : ceux correspondant aux réactions 2 et 3, le pic de la réaction 2 étant le plus important. Lorsque l'on met ce résultat en relation avec celui obtenu pour l'échantillon chauffé 1 minute 30 à 500°C, on peut en déduire que les deux dernières réactions ont débuté et que la réaction 2 est moins avancée que la troisième.

Les résultats présentés ci-dessus permettent de remarquer que le choix des températures qui a été réalisé au vu du thermogramme sain est justifié. En effet, on observe une gradation des dégradations thermiques à la fois visuellement et lors des essais ATG.

3.2 Essais sur l'ABS

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

Les résultats obtenus montrent une excellente répétabilité des essais ATG lorsque de l'ABS est analysé. La position des pics de vitesse de perte de masse ainsi que leurs intensités sont identiques pour les trois essais. De plus, les pics de vitesses de perte de masse sont maximaux pour des températures proches de 350 et 500°C.

Ces deux valeurs ont alors été considérées pour la dégradation d'échantillons au four tubulaire.

Les résultats présentés ci-dessous montrent l'influence du temps d'exposition sur les thermogrammes pour une température de four de 500°C (graphique de gauche) puis l'influence de la température pour une sollicitation de 1 minute 30 (graphique de droite).

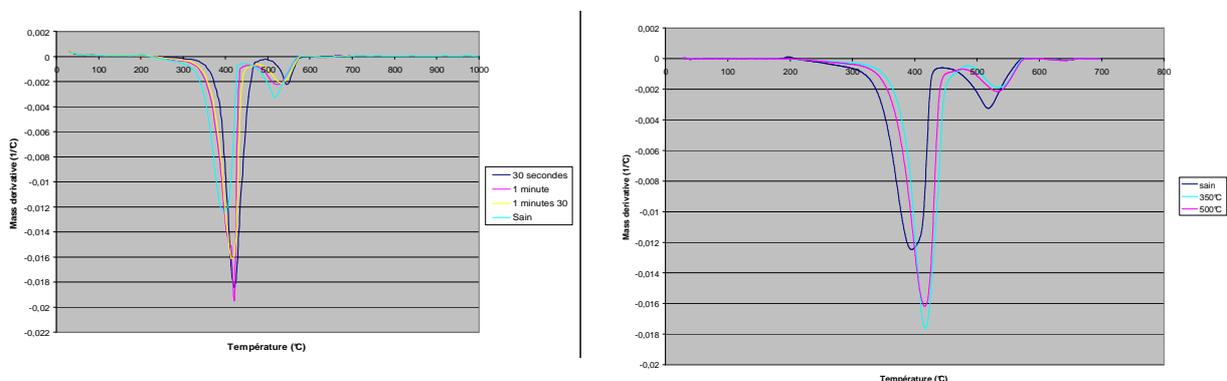


FIG. 2 – Influence du temps d'exposition et de la température

On remarque sur la figure précédente une différence d'intensités pour les deux pics de perte de masse entre les différents échantillons brûlés. Les résultats de l'analyse de répétabilité permettent de considérer ces différences comme remarquables. Cependant, aucune différence d'intensité n'est visible pour les deux échantillons brûlés (courbes de droite). Pour ce matériau, il semblerait donc que les températures et/ou les temps d'exposition choisis n'aient pas été suffisants pour permettre aux différentes réactions de dégradation thermique de débiter.

De plus, un décalage vers les plus hautes températures est visible pour tous les échantillons brûlés. Cette différence dans les thermogrammes est certainement due aux adjuvants qui sont associés à l'ABS. En effet, lors de la synthèse des thermoplastiques, le polymère de base (ici l'ABS) est associé à divers adjuvants permettant d'augmenter ses propriétés physiques et thermiques et ainsi rendre le matériau plus résistant et facile à mettre en œuvre. Cependant, la réaction au feu de ces adjuvants est bien souvent méconnue et leur quantité est difficilement déterminable.

Dès lors, lorsque l'analyse thermogravimétrique ne permet pas d'obtenir de données sur la sollicitation thermique subie par un objet, un élément pouvant être considéré est la modification visuelle des échantillons. En effet, la fonte du matériau permet d'affirmer que la température de fusion a été atteinte dans son environnement. De même une étude comparative visuelle de divers éléments permet de définir des zones plus ou moins sollicitées thermiquement lors du sinistre.

3.3 Conclusion sur les essais en laboratoire

Parallèlement à ces essais sur du PVC et de l'ABS d'autres matériaux tels que le PMMA et le PET ont été testés selon le même mode opératoire. Les résultats obtenus ont permis de déterminer plusieurs cas de figure selon que les différentes réactions du mécanisme de dégradation thermique (lorsqu'il y en a plusieurs) soient successives (PMMA) ou simultanées (PVC). Ainsi, la connaissance du mécanisme de dégradation thermique du matériau est indispensable au bon post-traitement des essais sain / brûlé à l'ATG. Dans le cadre d'une investigation incendie, le matériau étudié à l'ATG fera l'objet d'une analyse afin d'en déterminer la nature et ainsi permettre la recherche d'un squelette de mécanisme réactionnel. Malgré quelques limitations dues à l'influence du temps d'exposition ou de la vitesse de chauffage suivant laquelle les échantillons ont été dégradés, il est possible de conclure quant à l'apport de l'analyseur thermo-gravimétrique pour l'investigation incendie. Les effets de la température sont visibles (ici sur le PVC uniquement mais cela a également été le cas pour le PET et le PMMA) sur les thermogrammes et permettent d'obtenir des informations sur les niveaux de température atteints dans l'environnement du matériau lors de l'incendie. Bien entendu, plus le temps d'exposition sera important, plus les résultats obtenus seront fiables et la plage de températures définie faible.

Enfin, l'analyse des dégradations en profondeur est un point qui n'a pas été abordé dans cette partie de l'étude mais constitue également une piste de travail à approfondir par la suite.

4. Application à un cas réel.

4.1 Introduction

En octobre 2011, un investigateur incendie a demandé au LCPP d'appliquer la méthode sain / brûlé sur des boîtiers électriques afin de confirmer son hypothèse de départ de feu au niveau de la prise électrique correspondant au boîtier numéro 1.

Les différentes pièces reçues sont les suivantes :



Boîte d'encastrement, fiches et fils d'une prise de courant située au niveau d'une plinthe dans la chambre, zone de départ de feu.

Échantillon analysé à l'ATG

	<p>Boite d'encastrement d'un interrupteur situé à hauteur de mains dans la chambre, zone de départ de feu.</p> <p>Échantillon analysé à l'ATG</p>
	<p>Boite d'encastrement et plaque d'une prise de courant située au niveau d'une plinthe dans une pièce non affectée par l'incendie (référence)</p> <p>Échantillon analysé à l'ATG et en spectrométrie IRTF</p>

FIG. 3 : Présentation des échantillons analysés

Afin de déterminer quel est le matériau constitutif de ces boîtiers, une analyse de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée. Le résultat obtenu est qu'il s'agit de polyéthylène (PE) sans additifs.

4.2 Essais ATG

Les essais ATG ont été réalisés à 10°C/min sur une plage de température allant de 25 à 700°C. Les échantillons étaient sous forme de poudre et le gaz porteur utilisé était de l'air.

Une analyse de répétabilité a été menée et les résultats obtenus ont montré une parfaite répétabilité des essais ATG sur un tel matériau. Dès lors, toute différence entre les échantillons sains et brûlés sera considérée comme significative.

Les résultats obtenus lors de l'étude sain / brûlé sont présentés ci-dessous.

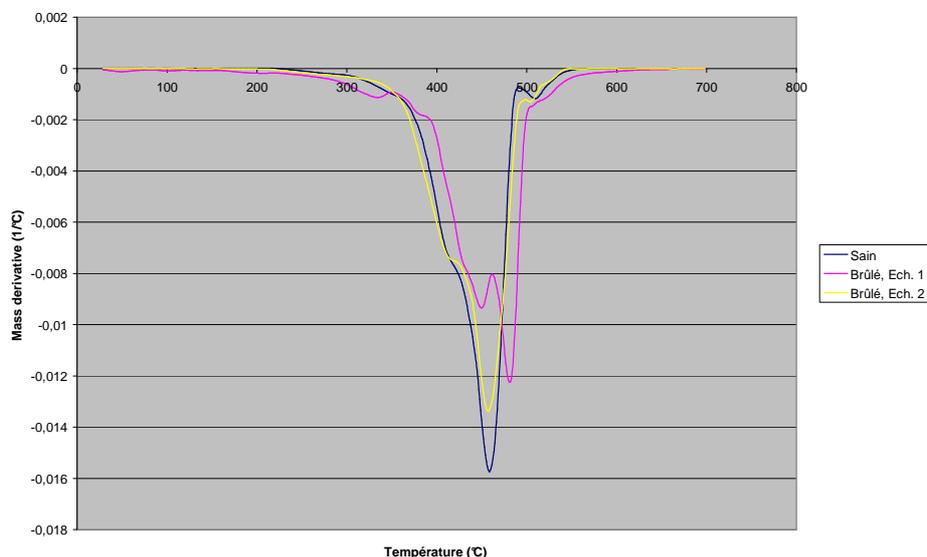


FIG. 4 : Résultat de l'étude sain / brûlé

Le mécanisme réactionnel du PE se compose de deux principales : la première débute à 250°C et la seconde à 400°C. De plus, comme le suggère Paterson [5], après un réarrangement moléculaire les deux réactions de dégradation sont simultanées.

De plus, suite aux essais sur l'échantillon sain, il a été obtenu que le résidu après dégradation thermique était nul. Ainsi, quel que soit l'état de dégradation initial, la perte de masse totale sera la même. Il ne faut donc pas étudier les intensités absolues des différents pics mais leurs intensités relatives.

4.3 Résultats

La méthode sain / brûlé a été appliquée à un cas réel d'incendie. Une analyse de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier a permis de déterminer le matériau constitutif de ces objets. Ensuite, les essais ATG, couplés à une étude bibliographique, ont été réalisés et ont permis de déterminer que les réactions de dégradation principales sont simultanées.

En comparant les courbes obtenues pour les échantillons sain et numéro 1, une augmentation de l'intensité du premier pic et une diminution du second sont observées. Les températures de réaction des deux réactions du mécanisme ont donc été atteintes. De plus, la seconde réaction a une vitesse plus importante que la première. Enfin, le décalage vers les plus hautes températures de la courbe reste inexpliqué. Concernant l'échantillon brûlé 2, on remarque que la seconde réaction semble également avoir légèrement débuté durant l'incendie mais durant un temps très court ne permettant pas à la première réaction de débiter. Ainsi, l'étude des variations d'intensités relatives des deux pics correspondants a permis de définir qu'une température de 450°C à 500°C a été atteinte dans l'environnement de l'échantillon brûlé 1. Concernant l'échantillon brûlé 2, une diminution du second pic est légèrement observé. La température atteinte est donc légèrement plus faible (entre 400 et 450°C puisque la seconde réaction a débuté) et la durée de la sollicitation est également plus faible.

Dans ce cas, la méthode sain / brûlé a permis de déterminer une estimation des températures atteintes dans l'environnement de deux éléments de la scène d'incendie et a également fourni des informations qualitatives quant à la durée de la sollicitation thermique à leur niveau. Enfin, concernant l'hypothèse de départ soulevée par l'investigateur, nous avons pu confirmer qu'un départ de feu dans l'environnement proche de la prise incriminée est cohérent avec les dégradations relevées et les résultats ATG.

5. Conclusion générale et perspectives

Les études sain / brûlé apportent des informations intéressantes sur les niveaux de températures atteints dans l'environnement de l'objet analysé. Quelques limitations sont toutefois apparues, notamment lorsque la sollicitation thermique n'a pas eu une durée suffisante pour permettre à la pyrolyse de débiter. Dans ce cas, l'étude visuelle des échantillons permet de pallier ce manque. Cependant, seuls des niveaux de températures peuvent être quantifiés par cette méthode. Il est donc nécessaire de déterminer le temps d'exposition par un autre biais.

Pour ce faire, les concepts de cinétique chimique sont utilisés de la manière suivante. Une fois les paramètres cinétiques du matériau sain définis grâce à une méthode iso-conversionnelle [6], la dégradation thermique du matériau est simulée en prenant en compte les niveaux de température simulés par FDS pour différents scénarii d'incendie. Cette étape permet l'obtention d'un état d'avancement numérique de la réaction de dégradation thermique. Parallèlement à cela, l'essai ATG réalisé sur l'échantillon brûlé permet l'obtention d'un état d'avancement expérimental cette fois ci. Ces deux états d'avancement sont alors comparés et le scénario FDS produisant le résultat le plus cohérent avec les résultats expérimentaux est considéré comme le scénario d'incendie le plus probable.

Références

- [1] Suzanne M., Conditions d'utilisation de modèles numériques pour l'évaluation de scénarios de départ de feu dans un cadre d'investigation post-incendie, Thèse de doctorat, 2009
- [2] Thiry A. & al., Fire reconstruction and hypothesis validation using comparison points, Fire and Explosion Hazards Proceedings, 2010
- [3] Norme ISO 11358:1197
- [4] Riera C. & al., Use of thermo-gravimetric analyser in forensic investigation : sensitivity analysis and application to human teeth, ISFI Proceedings, pp. 535–546, 2012
- [5] Paterson J. D. & al., Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene), Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, pp.775–784
- [6] Roduit B. & al., Evaluating sadt by advanced kinetics-based simulation approach, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 93, p.153-161, 2008