

L'intumescence: un concept de barrière thermique contre le feu

Fabienne SAMYN^{1,2,3,4}, Maude JIMENEZ^{1,2,3,4}, Sophie DUQUESNE^{1,2,3,4}, Serge BOURBIGOT^{1,2,3,4*}

¹ Univ Lille Nord de France, F-5900 Lille, France

² ENSCL, ISP-UMET, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France

³ USTL, ISP-UMET, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

⁴ CNRS, UMR8207, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France

* (auteur correspondant : serge.bourbigot@ensc-lille.fr)

Résumé - Le concept d'intumescence consiste en la formation au cours d'un incendie d'une barrière multicellulaire carbonée expansée susceptible de protéger le substrat ou le matériau résiduel de l'action de la chaleur ou de la flamme. Dans ce travail, nous avons étudié l'application de l'intumescence à la réaction et la résistance au feu de matériaux. Par nos approches expérimentales, nous avons démontré l'efficacité des systèmes intumescent en tant que barrière thermique. Nous avons également élaboré un modèle qui nous a permis de simuler et de quantifier le phénomène d'intumescence.

Nomenclature

A	facteur pré-exponentiel, s^{-1}	T	température, K
c_p	capacité calorifique, $J/kg.K$	<i>Symboles grecs</i>	
E	énergie d'activation, J/mol	ε	émissivité
F	force volumique, N/m^3	ρ	masse volumique, kg/m^3
g	accélération de la pesanteur, m/s^2	σ	constante de Stefan-Boltzman
h	coefficient de convection, $W/m^2.K$	η	viscosité dynamique, $Pa.s$
L	chaleur latente, J/kg	<i>Indices et exposants</i>	
k	conductivité thermique, $W/m.K$	<i>intu</i>	intumescence
Q	source de chaleur, W/m^3	<i>steel</i>	acier

1. Introduction

Le terme français « intumescence » (action par laquelle une chose s'enfle (Littré)) est longtemps resté une expression littéraire. Cette définition permet une description tout à fait exacte des performances d'un revêtement ou d'un matériau intumescent qui, chauffés au delà d'une température critique, commencent à fondre en bouillonnant puis en gonflant. Le résultat du processus consiste en la formation d'une barrière multicellulaire (alvéolaire), épaisse et ininflammable, susceptible de protéger le substrat ou le matériau résiduel de l'action de la chaleur ou de la flamme. Le concept d'intumescence a, dans un premier temps, été appliqué à des revêtements de type peinture mais a très vite été élargi aux matrices polymères [1].

Un revêtement intumescent agit donc comme une véritable barrière thermique limitant les transferts de chaleur entre la source chaude ou la flamme et le substrat. Dans cette étude, nous nous intéressons à deux grandes applications des systèmes intumescent : (i) l'ignifugation d'un polyuréthane thermoplastique (TPU), cas de la réaction au feu (la réaction au feu se définit comme l'aptitude des matériaux à alimenter et à favoriser le feu), et (ii) à la protection de l'acier par une peinture, cas de la résistance au feu (la résistance au feu caractérise l'aptitude d'un produit ou d'un élément de construction et d'ouvrage à conserver pendant un temps déterminé le rôle qui lui est dévolu).

2. Polyuréthane intumescent

Les polymères, de part leur nature organique, sont inflammables et doivent être ignifugés. L'utilisation de polyphosphate d'ammonium (APP) incorporé dans le TPU développe un revêtement intumescent protecteur lorsque le matériau est soumis à un flux de chaleur. L'efficacité du système peut être renforcée par la substitution d'une faible quantité d'APP par des nanotubes de carbone (MWNT) [2]. L'évaluation de la réaction au feu de ces matériaux peut se faire à l'aide de la calorimétrie conique [3]. L'objectif de ce test est de mesurer le débit de chaleur libéré par un matériau au cours de sa combustion. La Figure 1 présente l'évolution du débit calorifique (RHR, Rate of Heat Release) en fonction du temps pour un flux externe radiant de 35 kW/m^2 . L'incorporation de 30% massique d'APP permet la diminution du pic de RHR (pRHR) de 75% via le développement d'un revêtement intumescent à la surface du matériau. La substitution de 0.3% et 1% de MWNTs ne permet pas d'améliorer les performances en termes de pRHR mais la quantité totale de chaleur libérée est plus faible dans le cas de la formulation TPU/APP/MWNT(0.3%) par rapport à TPU/APP (29 MJ/m^2 vs. 36 MJ/m^2). Cela est partiellement attribué au renforcement de la barrière intumescente par les MWNTs. En effet, le résidu final ne présente pas de trous comme dans le cas de TPU/APP.

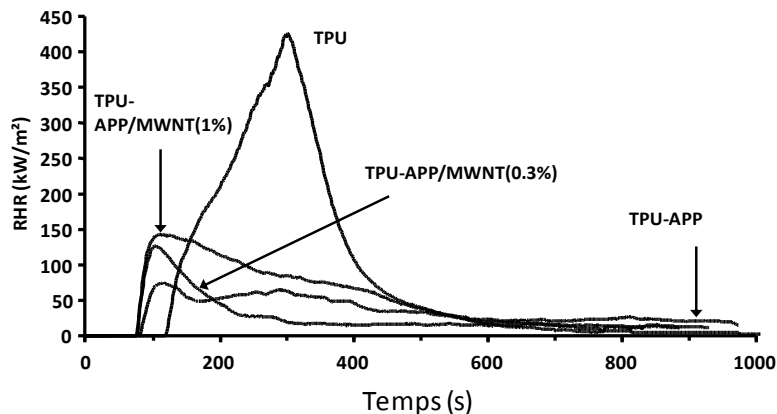


Figure 1 : Evolution du RHR en fonction du temps du TPU seul comparé à différents TPUs intumescents (flux radiant externe = 35 kW/m^2)

Par définition, un système intumescent est un matériau 'qui gonfle' et les aspects de gonflement de l'intumescence dans les conditions du 'feu' sont donc fondamentaux. Nous avons donc développé des mesures en dynamique de l'expansion à l'aide d'une caméra thermique associée à une analyse d'image (Figure 2(a)). En faisant l'hypothèse simplificatrice que l'expansion est unidimensionnelle vers les z croissants, nous pouvons tracer l'expansion en fonction du temps dans les conditions de tests au calorimètre à cône. Le TPU seul est un polymère carbonisant et présente une expansion maximale de 200% qui s'affaisse au bout de 400s. A contrario, les deux formulations TPU/APP et TPU/APP/MWNT(0.3%) s'expansent rapidement pour atteindre des maxima de l'ordre de 400%. Il faut noter que la vitesse d'expansion à l'origine de TPU/APP est plus rapide que celle de TPU/APP/MWNT(0.3%). Le développement d'un phénomène intumescent rapide peut expliquer la meilleure performance en termes de pRHR de TPU/APP par rapport à celle de TPU/APP/MWNT(0.3%). La substitution d'une relativement grande quantité d'APP par MWNT empêche le développement de l'intumescence (valeurs inférieures au TPU seul) mais la structure formée reste efficace en termes de pHRR. Ces résultats nous amène à la conclusion qu'il n'y a pas de corrélation directe entre l'expansion d'une structure carbonée et les performances 'retard au feu'. Les propriétés thermiques doivent être donc être évaluées.

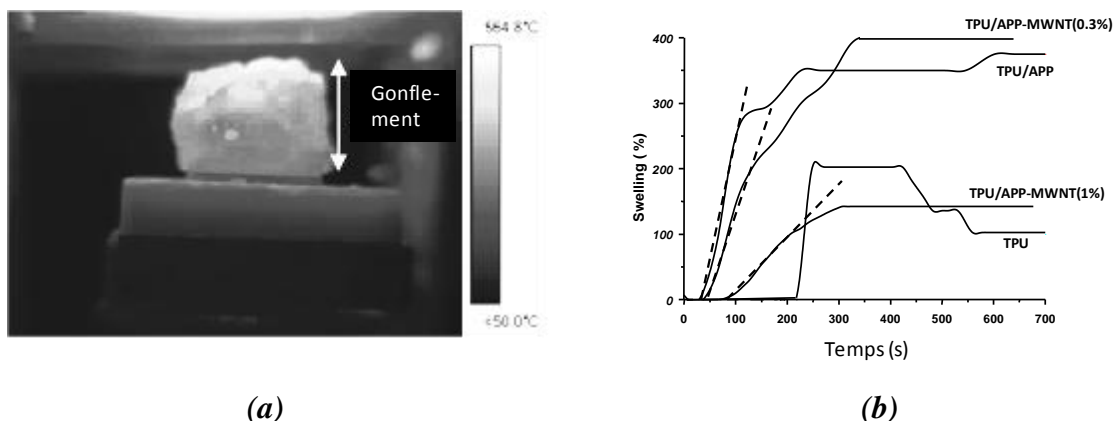


Figure 2 : (a) Image infrarouge d'un revêtement intumescent soumis à un flux de chaleur radiant au maximum d'expansion ; (b) évolution de l'expansion du TPU et des TPUs intumescents en fonction du temps dans les conditions du calorimètre à cône.

Les gradients thermiques au sein des matériaux intumescents ont été mesurés en utilisant des thermocouples placés selon le protocole présenté Figure 3(a). La température dans le TPU seul augmente rapidement et atteint une valeur d'environ 600°C. Après cette valeur, le thermocouple est dans l'air car la matière est entièrement brûlée. Jusqu'à 250s, les TPUs intumescents montrent des températures similaires qui correspondent à une réduction de 200°C par rapport au TPU. Nous démontrons ici l'efficacité des matériaux intumescents en tant que barrière thermique. Après 250°C, la température de la formulation contenant 1% de MWNT augmente jusqu'à 450°C alors que celles des autres TPUs intumescents restent constantes à environ 300°C. Ce phénomène est attribué à la percolation des MWNTs au sein de la structure intumescente qui augmente fortement la conductivité thermique de celle-ci.

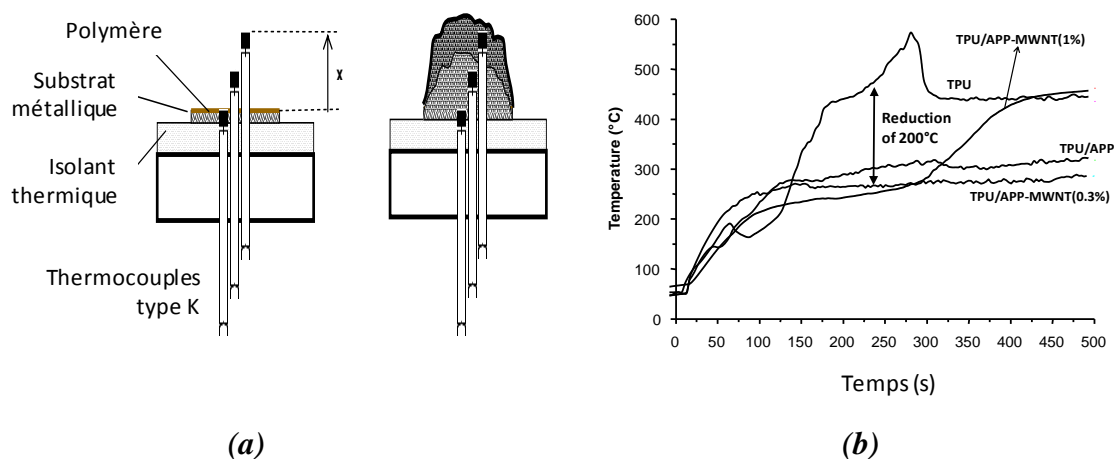


Figure 3 : (a) Protocole expérimental dans les conditions du calorimètre à cône pour mesurer les gradients thermiques au sein d'une structure intumescente ; (b) évolution des températures à l'interface substrat/polymère du TPU et des TPUs intumescents en fonction du temps dans les conditions du calorimètre à cône.

3. Peinture intumescente

Que demande-t-on à la structure d'un bâtiment en cas d'incendie? On lui demande deux choses: une stabilité et une résistance au feu. Il est en effet nécessaire que la structure d'un bâtiment soit stable le plus longtemps possible et, au minimum, durant le temps nécessaire à

l'évacuation des personnes. Un avantage indéniable de l'acier est qu'il est incombustible. Cependant, la durée de stabilité au feu d'un profilé métallique sans traitement spécifique n'excède que rarement la demi-heure lorsqu'il est placé sous une charge courante. Pour augmenter la stabilité au feu d'un acier, une solution consiste à utiliser des peintures intumescentes [4].

3.1. Test à l'épiradiateur

L'évaluation des peintures intumescentes se fait à l'aide de four de volume allant de 1 à 4 m³ et équipés de puissants brûleurs simulant des rampes de montée de température rapide (jusqu'à 1250°C en quelques minutes). La température est mesurée en fonction du temps sur la face arrière d'une plaque d'acier revêtue d'une peinture intumescente et soumise à une courbe de température délivrée par les brûleurs suivant un scénario donné. Ces tests 'grande échelle' restent très coûteux et ne sont que difficilement envisageables pour le développement 'rapide' de nouvelles formulations. Un test à échelle réduite, encore appelé test à l'épiradiateur, a été développé au sein du laboratoire [5]. Une plaque (5x5cm², épaisseur = 3.5mm) est soumise à une chaleur radiante émise par un épiradiateur (Figure 4). Le dos de l'échantillon est enduit d'une peinture thermiquement stable jusqu'à 800°C et d'émissivité connue et constante ($\epsilon=0.92$). La peinture intumescente est appliquée sur la face de l'échantillon. La mesure de la température au dos de l'échantillon est effectuée à l'aide d'un pyromètre infrarouge. Nous avons montré que ce test permettait un classement des peintures intumescentes comparable à celui obtenu à des tests 'grande échelle'.

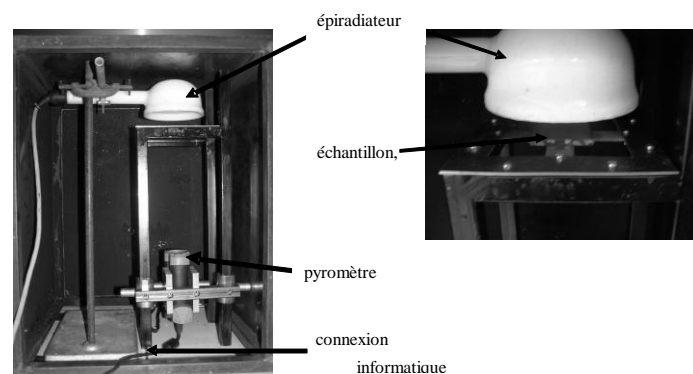


Figure 4. Test à l'épiradiateur.

3.2. Modélisation

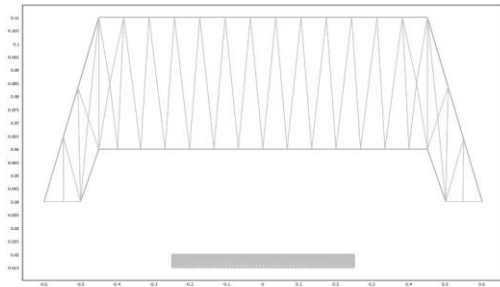
Intumescence signifie le gonflement d'une structure carbonée en fonction du temps et ce phénomène est associé à une forte évolution des paramètres thermophysiques. C'est un problème typique de transfert de chaleur impliquant des frontières mobiles. Notre approche de ce problème a consisté à prendre en compte la dynamique du phénomène en utilisant une méthode par éléments finis ALE couplée avec les équations de transfert de chaleur et de la mécanique des fluides (utilisation du code commercial implémenté dans Comsol Multiphysics 3.5). Les équations sont l'équation de diffusion de la chaleur comprenant un terme de convection et une source de chaleur pour tenir compte de la dégradation (équation 1), et l'équation de Navier-Stokes (équation 2) pour un fluide incompressible (équation 3) (mouvement d'un fluide visqueux de viscosité η , considéré comme incompressible pour simuler la 'pâte intumescente').

$$\rho.c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q - \rho.c_p \cdot \mathbf{u} \cdot \nabla T \quad (1)$$

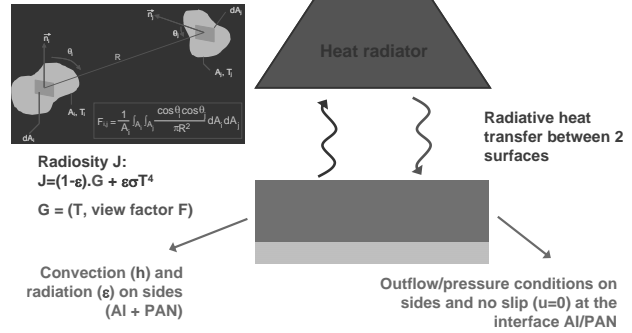
$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \eta(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \mathbf{F} \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3)$$

Dans l'équation 1, la source de chaleur Q correspond à une enthalpie réactionnelle exothermique libérée lors de la dégradation du matériau. Les paramètres cinétiques associés à la dégradation (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation) ont été calculés par une analyse cinétique. Dans l'équation 2, le vecteur F est employé pour simuler les forces internes impliquant le gonflement du matériau intumescent (phénoménologie pour créer l'expansion). Il faut reconnaître que dans ce calcul, l'approche reste phénoménologique et ne décrit pas le phénomène physique réel (des travaux sont en cours pour améliorer l'approche). L'objectif est ici d'avoir un outil permettant de décrire l'intumescence. Les équations sont résolues en 2D (Figure 5(a)) dans le repère ALE en utilisant les conditions limites montrées Figure 5(b) et avec les valeurs données dans le Tableau 1. Il faut noter que les paramètres thermiques du revêtement carboné intumescent et de l'acier sont pris comme étant constants (valeurs moyennes) en première (grossière) approximation dans ce travail.



(a)



(b)

Figure 5 : (a) Maillage en 2D du test à l'ép irradiateur ainsi que (b) les conditions limites utilisées dans le modèle

Paramètre	Valeur
ρ	$\rho_{intu} = 1500 \text{ kg/m}^3$ $\rho_{steel} = 7850 \text{ kg/m}^3$
c_p	$c_{p_intu} = 3000 \text{ J/kg.K}$ $c_{p_steel} = 475 \text{ J/kg.K}$
k	$k_{intu} = 1 \text{ W/m.K}$ $k_{steel} = 44.5 \text{ W/m.K}$
L	10^6 J/kg
A	3.10^{10} s^{-1}
E	$1.8.10^5 \text{ J/mol}$
Q	$-A. \rho_{intu}. \exp(-E/RT). L$
g	9.81 m/s^2
F	$F_x = -g.x. \exp(-t/0.01)$ $F_y = -g.y. 0.75. \exp(-t/0.01)$
ϵ	0.92
σ	$5.67.10^{-8} \text{ W/m}^2.\text{K}^{-4}$
h	$10 \text{ W/m}^2.\text{K}$

Tableau 1 : Valeurs des paramètres thermiques utilisés dans le modèle

Les résultats du calcul montrent que notre approche permet de simuler l'expansion (intumescence) de la peinture lorsqu'elle est soumise à un flux de chaleur (Figure 6(a)). Néanmoins, l'expansion simulée n'est pas aussi élevée que celle observée lors des tests expérimentaux à cause de la loi phénoménologique implémentée dans notre modèle (vecteur F de l'équation 2). Elle commence rapidement comme mesuré expérimentalement et apporte

une réelle protection thermique. La Figure 6(b) compare les températures simulées à l'interface peinture/acier et à la surface de l'acier nu. Le revêtement intumescent apporte une protection très significative puisqu'une différence de température de 200°C à 150s est calculée. Bien que notre modèle ne prenne pas en compte tous les paramètres de l'intumescence (en particulier, la dépendance des propriétés thermiques des matériaux intumescents qu'aucune équipe n'a encore réellement caractérisé à ce jour), il faut remarquer que les températures simulées sont proches de celles mesurées expérimentalement.

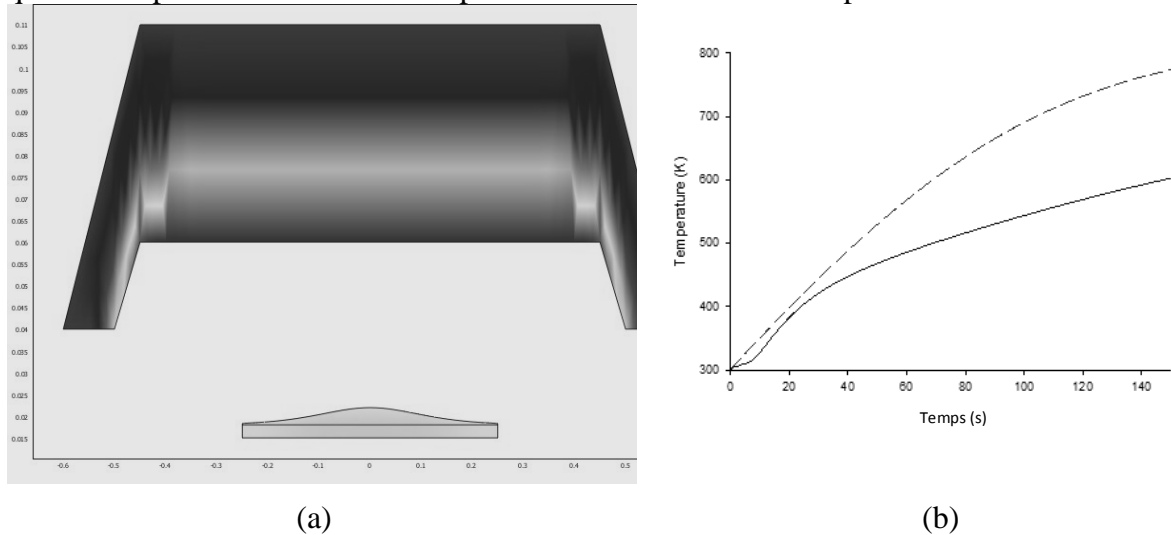


Figure 6 : (a) Simulation du gonflement d'un revêtement intumescent et des gradients de température au sein du matériau lorsqu'il est soumis à un flux de chaleur radiant ; (b) Evolution de la température en fonction du temps à l'interface peinture-acier (ligne pleine) et à la surface de l'acier non revêtu (ligne pointillée)

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié l'application de l'intumescence à la réaction et la résistance au feu de matériaux. Par nos approches expérimentales, nous avons démontré l'efficacité des systèmes intumescents en tant que barrière thermique. Nous avons également élaboré un modèle qui nous a permis de simuler et de quantifier le phénomène d'intumescence.

Références

- [1] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery, Recent advances for intumescent polymers, *Macromolecular Materials and Engineering*, 289 (2004), 499-511.
- [2] S. Bourbigot, S. Duquesne, G. Fontaine, S. Bellayer, T. Turf, F. Samyn, Characterization and reaction to fire of polymer nanocomposites with and without conventional flame retardants, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 486 (2008).
- [3] T. Kashiwagi, T.G. Cleary, Effects of sample mounting on flammability properties of intumescent polymers, *Fire Safety Journal*, 20 (1993), 203-225.
- [4] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, Multiscale experimental approach for developing high-performance intumescent coatings, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (2006), 4500-4508.
- [5] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, High-throughput fire testing for intumescent coatings, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (2006), 7475-7481.