



HAL
open science

Étude de la combustion d'un mélange pyrotechnique fuel/comburant

Hubert Biteau, Guy Marlair

► **To cite this version:**

Hubert Biteau, Guy Marlair. Étude de la combustion d'un mélange pyrotechnique fuel/comburant. Rapport Scientifique INERIS, 2010, 2009-2010, pp.79-81. ineris-01869283

HAL Id: ineris-01869283

<https://ineris.hal.science/ineris-01869283>

Submitted on 6 Sep 2018

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.

Étude de la combustion d'un mélange pyrotechnique fuel/comburant



H. Biteau/G. Marlair

DU BESOIN DE CARACTÉRISER LES MATÉRIAUX

Les incendies qui impliquent des matériaux énergétiques, constitués notamment de mélanges de type fuel/comburant solides, diffèrent des incendies de type conventionnel. Afin de prévenir la manifestation de tels scénarios, plusieurs directives (REACH, Seveso...) ont été établies. Elles mettent clairement en évidence que le point critique à maîtriser se concentre dans l'aptitude à comprendre le comportement du matériau énergétique dans des conditions hors de son champ d'utilisation normal. Lorsqu'ils sont soumis à un flux de chaleur suffisamment élevé, une décomposition thermique du composé s'opère. Le comburant libère des éléments oxydants qui diffusent dans le milieu gazeux et sont capables de réagir avec les éléments issus de la dégradation du fuel. Une réaction de combustion peut alors s'établir (figure 1). Le comburant provenant de la composition du matériau est le principal oxydant de la réaction de combustion en lieu et place de l'oxygène de l'air. Par ailleurs, certaines réactions chimiques issues de la décomposition thermique du matériau ou d'une combustion incomplète favorisent la formation de composés toxiques.

Une gestion adaptée de la probléma-

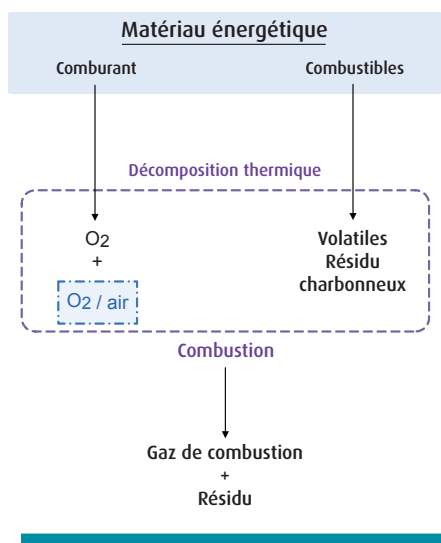
tique incendie liée aux matériaux énergétiques implique une meilleure compréhension des phénomènes chimiques intervenant durant la combustion. Pour ce faire, la définition d'une méthodologie, permettant de caractériser les principales réactions ayant lieu, les émissions de gaz de combustion ainsi que la quantité d'énergie libérée, est indispensable.

CARACTÉRISATION DES RÉGIMES DE COMBUSTION D'UN MÉLANGE PYROTECHNIQUE

Méthodologie

La caractérisation thermique et chimique des matériaux constitue l'un des domaines de base des sciences de l'incendie. Depuis plusieurs années, de nombreux travaux scientifiques combinés à l'élaboration de standards ont permis l'éclosion d'un savoir-faire dans l'étude du comportement d'un matériau soumis à un régime de combustion. La possibilité de s'inspirer d'une telle méthodologie pour les matériaux énergétiques a été considérée dans cette étude. Elle a consisté en deux approches complémentaires. Une analyse thermique permet de suivre l'évolution de la décomposition du matériau au cours du temps, ce dernier étant soumis

FIGURE 1
SCHEMA DE RÉACTION DE COMBUSTION D'UN MATÉRIAU ÉNERGÉTIQUE



à un flux de chaleur croissant. Cette technique aide à définir un schéma général de la dégradation thermique du matériau soumis à un gradient de température suffisamment faible pour permettre son observation. Une fois un schéma de décomposition obtenu, des essais de combustion peuvent être conduits à l'aide d'un calorimètre tel que le cône calorimètre [1] ou le Fire Propagation Apparatus (FPA) également nommé calorimètre de Tewarson [2]. Ces instruments ont été spécialement développés afin d'étudier l'inflammabilité de matériaux. Ils mesurent notamment les concentrations des principaux produits de combustion et permettent une estimation de la quantité de chaleur libérée. L'intérêt d'une telle étude est d'évaluer l'applicabilité de cette méthodologie pour un matériau énergétique représentatif de cette famille de composés chimiques, la vitesse de réaction de combustion étant ici proche du temps de réponse des instruments de mesure.

Étude de poudres fumigènes

Les spécimens tests consistent en des poudres fumigènes basées sur des mélanges ternaires d'amidon ($C_6H_{10}O_5$), de lactose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) et de nitrate de potassium (KNO_3), ce dernier jouant le rôle du comburant. Les mélanges se différencient par une concentration plus ou moins importante en KNO_3 .

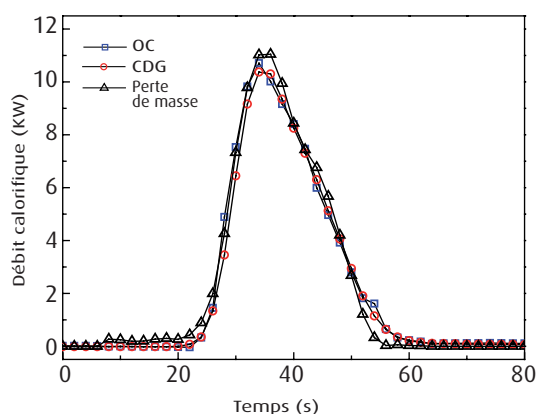


FIGURE 2

DÉBIT CALORIFIQUE DE LA RÉACTION DE COMBUSTION SOUS AIR D'UNE POUDRE TERNAIRE LACTOSE/AMIDON/ KNO_3 (25%/25%/50%) ESTIMÉ AU MOYEN DES PRINCIPES DE CALORIMÉTRIE OC, CDG ET PAR PERTE DE MASSES

L'utilisation d'outils de Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) et de thermogravimétrie (ATD/ATG) couplés à un spectromètre IRTF a permis d'identifier les principaux mécanismes physiques et chimiques de la décomposition des échantillons. Les résultats soulignent que la décomposition du lactose précède, en termes de température, celle de l'amidon. Lorsque la décomposition de l'échantillon s'opère sous air, des réactions exothermiques d'oxydation sont observées à ce stade. Néanmoins, le principal exotherme intervient durant la décomposition du comburant quelle que soit la nature de l'atmosphère réactive (air ou atmosphère inerte d'azote). La concentration en comburant est donc un paramètre critique de l'intensité de la réaction de combustion. L'analyse thermique rend compte de comportements obtenus pour de faibles gradients de température peu représentatifs de conditions d'incendie. Des essais de combustion sont donc nécessaires afin d'approfondir l'analyse. L'utilisation du FPA a été conditionnée à sa capacité à capturer l'évolution de la réaction, ce qui a été vérifié [3]. Le FPA présente plusieurs avantages, dont la possibilité de pouvoir modifier la composition de l'atmosphère réactive. L'influence de la concentration d' O_2 présent dans le milieu réactif sur la combustion des poudres ternaires, a été établie. Les résultats d'expériences indiquent qu'en deçà d'une concentration critique de 17 % d' O_2 dans l'atmosphère réactive, la combustion du matériau n'est entretenue que par le comburant interne KNO_3 [4]. L' O_2 présent dans la composition du milieu réactif ne joue alors plus aucun rôle. Un modèle de propagation de flamme de diffusion a été élaboré et une concentration d' O_2 critique identique à celle de l'expérience a été obtenue. Ce phénomène de transition met en évidence deux types de combustion. Un régime de combustion lente, de type *smouldering*, est entretenu par le comburant KNO_3 présent dans la phase solide. Les gaz produits diffusant dans l'atmosphère réactive. Si le mélange est inflammable ($X_{O_2} > 17\%$), une seconde réaction de combustion en phase gazeuse (flamme de diffusion) s'établit. Enfin, le couplage du FPA avec un spectromètre IRTF montre la production de produits de

combustion incomplète (CO, aldéhydes) et d'oxydes d'azote pour des milieux réactifs dont la concentration d' O_2 est inférieure à la valeur critique.

ESTIMATION DU DÉBIT D'ÉNERGIE LIBÉRÉE

Dans le cadre d'un incendie ou plus généralement d'une réaction de combustion, la vitesse du dégagement de la chaleur (HRR) apparaît comme l'un des paramètres essentiels à déterminer. Différentes méthodes permettent d'accéder à cette donnée. Si la chaleur de combustion du spécimen étudié est connue, alors une mesure de la perte de masse permettra d'obtenir une approximation plus ou moins correcte du HRR. Les deux principes de calcul du HRR les plus répandus reposent sur la mesure de consommation d' O_2 (calorimétrie par consommation d' O_2 , OC) [5] et la mesure de production de CO et CO_2 pour le second (calorimétrie par génération de CO/ CO_2 , CDG) [6]. Il n'est donc pas nécessaire de disposer d'informations relatives au matériau testé pour calculer le HRR. En effet, Thornton [7] et Tewarson [6] ont respectivement montré que, dans le cas de combustion complète, le HRR était proportionnel à la quantité d' O_2 consommée (OC) et à la quantité de CO_2 générée par la réaction (CDG) :

$$\dot{q} \approx E_{O_2} \Delta \dot{m}_{O_2} \text{ (OC)} \quad (1)$$

$$\dot{q} \approx E_{CO_2} \Delta \dot{m}_{CO_2} \text{ (CDG)} \quad (2)$$

Les coefficients de proportionnalité, E_{O_2} (OC) et E_{CO_2} (CDG) demeurent relativement constants pour la plupart des produits qu'ils considèrent et des valeurs respectives de 13,1 kJ/g d' O_2 ($\pm 5\%$) et 13,3 kJ/g de CO_2 ($\pm 11\%$) ont été calculées. Toutefois, un inconvénient lié à l'emploi de ces constantes empiriques réside dans l'impossibilité de quantifier de manière appropriée l'erreur associée au calcul du HRR. Ainsi, la possibilité de pouvoir utiliser ces constantes pour les matériaux énergétiques doit être préalablement vérifiée. Les méthodes de calculs OC, CDG et perte de masse ont été appliquées à des réactions de combustion impliquant les spécimens étudiés. Une comparaison des résultats a mis en évidence des divergences de l'ordre de 100 %. Dans le cas des mélanges testés, des coefficients énergétiques

E_{O_2} et E_{CO_2} corrigés aux moyens d'un modèle de molécule virtuelle et d'une chaleur de réaction ont été nécessaires pour parvenir à des résultats de HRR à l'incertitude minimale [8] (figure 2). Néanmoins, cette approche suppose une connaissance suffisante de la chimie de combustion du matériau considéré.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La présence du comburant dans la composition même du produit induit un comportement au feu qui diffère des combustibles « conventionnels ». Le nombre croissant d'accidents impliquant des matériaux énergétiques appelle à une meilleure compréhension de leur processus de décomposition et de combustion dans un souci de prévention des risques et de maîtrise du développement durable mieux adaptées. Deux paramètres critiques liés à leur combustion doivent être correctement définis : les émissions toxiques et la quantité de chaleur dégagée. L'étude de la chimie de décomposition du matériau est primordiale. Une combinaison des techniques existantes d'analyse thermique et de calorimétrie

permet d'accéder à la description des principaux schémas de réactions. On met ainsi en évidence l'influence de l' O_2 contenu dans le milieu réactif sur le mode de combustion des mélanges étudiés. Le niveau d'émission de produits de combustion incomplète résulte du mode de combustion prédominant (régime de flammes ou *smouldering*). Néanmoins, il reste encore à estimer l'ensemble des paramètres cinétiques gouvernant les principaux mécanismes réactionnels.

Les principes de calorimétrie par consommation d' O_2 (OC) et calorimétrie par génération de CO/CO₂ (CDG) permettent d'estimer la vitesse de dégagement de la chaleur (HRR) de la combustion de matériaux énergétiques. Cependant, l'utilisation des constantes d'énergie E_{O_2} (OC) et E_{CO_2} (CDG) peut s'avérer inappropriée. Une estimation des coefficients énergétiques est possible mais nécessite une connaissance de la chimie du matériau. Par ailleurs, les deux modes de combustion principaux qui dépendent de la nature du milieu réactif associent des niveaux d'énergie libérés différents. Ces variations doivent être prises en compte dans le calcul du HRR afin de mieux limiter l'incertitude.

ABSTRACT

In the last years, energetic materials have been regularly involved in explosions and fire events. They react very rapidly and release large amounts of energy. Their main peculiarity stems from the oxidiser present in their composition, so they do not require oxygen from the air as their primary reaction partner. The thermal and chemical characterisation of such compounds is fundamental to understand their combustion behaviour and then becomes able to prevent severe hazards. A methodology based on combining a thermal analysis and calorimetry tests carried out using a Fire Propagation Apparatus enabled to determine an overall description of the physical and chemical mechanisms taking place during the combustion of sample energetic materials. The analysis showed that both the concentration in oxidizer and the composition of the reactive atmosphere influence the combustion regime that prevails. Understanding the decomposition and oxidizing processes occurring during the different combustion regimes is critical to predict potential toxic emissions. Another essential parameter for the characterisation of a fire scenario involving energetic materials is the Heat Release Rate (HRR). The use two calorimetric methods, Oxygen Consumption and Carbon Dioxide Generation principles, allowed the calculation of the HRR from the burning of the sample material. Nevertheless, a correction procedure based on the use of a fictitious molecule model and an estimation of the heat of reaction needs to be applied to account for the internal supply originating from the oxidizer.

RÉFÉRENCES

- [1] ISO 5660, Fire Tests – Reaction to Fire – Part 1: Rate of Heat Release from Building Products (Cone Calorimeter), International Standards Organisation, Geneva, 1993.
- [2] ASTM E2058-03, Standard Test Method for Measurement of Synthetic Polymer Material Flammability Using a Fire Propagation Apparatus, ASTM International, West Conshohocken, 2003.
- [3] Marlair G., Turcotte R., Qwok Q. S. Branka, R. Toxicity Issues Pertaining to Burning Pyrotechnics, Proceedings of the 33rd International Pyrotechnic Seminar, 16 - 21 July, Fort Collins, USA, 2006, pp. 467-484.
- [4] Biteau H., Fuentes A., Marlair G., Torero J. L. The influence of oxygen concentration on the combustion of a fuel/oxidizer mixture, Experimental Thermal and Fluid Science, 34 (3), pp. 282-289 (2010).
- [5] Parker, W. J. Calculation of the Heat Release Rate by Oxygen Consumption for Various Applications, NBSIR 81-2427, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD (1982).
- [6] Tewarson, A. Generation of Heat and Chemical Compounds in Fires, in: SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 3rd Edition, Section 3, Chapter 4, The National Fire Protection Association Press, 2002, pp. 3-82 – 3-161.
- [7] Thornton, W. M. The Relation of Oxygen to the Heat of Combustion of Organic Compounds, Philosophical Magazine Series 6, 33, pp. 196-203 (1917).
- [8] Biteau H., Fuentes A., Marlair G., Brohez S., Torero J. L. Ability of the Fire Propagation Apparatus to characterise the heat release rate of energetic materials, Journal of Hazardous Materials, 166, pp. 916-924 (2009).