



Étude des mécanismes physico-chimiques de mise en suspension de contaminants particuliers lors de la dégradation thermique de matériaux représentatifs des installations nucléaires

Simon Delcour

► To cite this version:

Simon Delcour. Étude des mécanismes physico-chimiques de mise en suspension de contaminants particuliers lors de la dégradation thermique de matériaux représentatifs des installations nucléaires. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014. Français. NNT : 2014ENMP0037 . tel-01139436

HAL Id: tel-01139436

<https://pastel.hal.science/tel-01139436>

Submitted on 5 Apr 2015

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.

École doctorale n° 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité “ Sciences et génie des matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par

Simon DELCOUR

le 20 Novembre 2014

Etude des mécanismes physico-chimiques de mise en suspension de contaminants particuliers lors de la dégradation thermique de matériaux représentatifs des installations nucléaires.

Directeur de thèse : **Jean-Marc HAUDIN**

Co-Directeur de thèse : **José-Marie LOPEZ-CUESTA**

Jury

Mme. Laurence LE COQ, Professeur, Ecole des Mines de Nantes

M. Michel FERRIOL, Professeur, Université de Lorraine

M. Jean-Marc HAUDIN, Professeur, Ecole des Mines de Paris

M. José-Marie LOPEZ-CUESTA, Professeur, Ecole des Mines d'Alès

Mme. Nathalie AZEMA, Maître-assistant HDR, Ecole des Mines d'Alès

M. François-Xavier OUF, Ingénieur-Chercheur, Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire

Mme. Carine CHIVAS-JOLY, Ingénieur-Chercheur, Laboratoire National de métrologie et d'Essais

M. Laurent FERRY, Professeur, Ecole des Mines d'Alès

Rapporteur

Rapporteur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Examineur

Examineur

Examineur

Membre invité

MINES ParisTech

Centre de Mise en Forme des Matériaux

B.P. 207 – Sophia Antipolis Cedex



Faire avancer la sûreté nucléaire

Etude des mécanismes physico-chimiques de mise en suspension de contaminants particuliers lors de la dégradation thermique de matériaux représentatifs des installations nucléaires.

Simon DELCOUR

Pôle sûreté des installations et des systèmes nucléaires

Service du confinement et de l'aérodispersion des polluants

Laboratoire de physique et de métrologie des aérosols

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), et plus précisément au sein du Laboratoire de Physique et Métrologie de Aérosols (LPMA) du Service du Confinement et de L'Aérodispersion des polluants (SCA). Je remercie à ce titre Messieurs François Gensdarmes, chef du LPMA, et Jean-Claude Laborde, chef du SCA, de m'avoir accueilli et permis de réaliser cette thèse.

Je souhaite remercier particulièrement les gens qui m'ont encadré et suivi tout au long de ces trois années de thèse. Messieurs Jean-Marc Haudin, professeur à l'école des Mines de Paris et José-Marie Lopez-Cuesta, professeur à l'école des Mines d'Alès, qui a accepté de diriger ces travaux. Monsieur François-Xavier Ouf, ingénieur-chercheur à l'IRSN, Monsieur Laurent Ferry et Madame Nathalie Azema, enseignants-chercheurs à l'école des Mines d'Alès. Leur perspicacité, leurs conseils et encouragements m'ont permis de mener ces travaux à bien, dans un environnement favorable. Merci pour votre soutien et ce que vous avez pu m'apprendre.

J'ai également l'honneur de remercier Madame Laurence Le Coq, professeure à l'école des Mines de Nantes et Monsieur Michel Ferriol, professeur à l'université de Lorraine pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse et d'en être les rapporteurs.

Je remercie également Madame Carine Chivas-Joly, ingénieure de recherche au Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE), pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse

Je remercie sincèrement l'ensemble des membres du jury pour toutes leurs remarques et les critiques constructives qu'ils ont apportées.

Je souhaite également remercier Mesdames Catherine Dugeau, Geneviève Gomes et Catherine Roger, ainsi que Messieurs François Salm, Sébastien Pontreau, Sylvain Bondiguel, Benoît Marcillaud, Thomas Gélain et Pascal Lemaître pour leur assistance scientifique, technique et administrative. Sans eux, ce manuscrit n'aurait probablement pas vu le jour.

J'adresse également des remerciements à Messieurs Alexis Coppalle et Jérôme Yon du CORIA, pour leur participation à ces travaux, ainsi que pour des discussions toujours très riches.

Je tiens aussi à remercier vivement Madame Denise Stamose et Monsieur Jean-Christophe Sabroux pour leur acuité scientifique sans pareille, mais aussi pour leurs grandes qualités humaines.

Je n'oublie pas les collègues du SCA, parmi lesquels Céline, Mélanie, Hortense, Nathalie, Audrey, Sylvain, Samuel, Grégoire, Nicolas, Victor (et sa perceuse !), ainsi que les anciens, actuels et futurs thésards de l'IRSN que j'ai eu la chance de côtoyer (Edouard, Clothilde, Jonathan, Anthony, Pierre, Benoît, Clélia, Christelle, Paul, Jeff le Corse, JV, Fabien, Elodie, Emilie, Azza, Hugues, Sarah, Jackie et pardon à ceux que j'ai pu oublier). N'oubliez pas qu'une bonne thèse donne du bonus !

J'adresse une pensée particulière à mon colocataire de bureau, Zakaria, avec qui j'ai eu l'honneur de cohabiter durant ces trois années. Malgré la qualité douteuse de ton humour, j'ai apprécié chaque jour passé à tes côtés dans « le dortoir ».

Je remercie enfin ma famille pour son soutien sans faille tout au long de cette thèse. Finalement, je dédie ce manuscrit à ma mère, qui aurait voulu être là pour y assister.

Table des matières

REMERCIEMENTS	4
INTRODUCTION	16
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET ETAT DE L'ART	19
I.1 Périimètre de la problématique	20
I.2 Etudes expérimentales - matériaux et méthodes	25
I.2.1 Matériaux utilisés	25
I.2.2 Protocoles expérimentaux	27
I.2.3 Dispositifs	29
I.3 Installations à petite échelle	35
I.3.1 Travaux d'Halverson, Ballinger et Dennis	35
I.3.2 Travaux de Pickering	37
I.3.3 Travaux de Fernandez	41
I.3.4 Travaux réalisé à l'IRSN	45
I.4 Installations à grande échelle	48
I.4.1 Travaux de Fernandez	48
I.4.2 Travaux de Buijs & Chavanne de Dalmassy	50
I.5 Analyse comparative des différentes études	52
I.5.1 Fraction mises en suspension	52
I.5.2 Cinétique d'émission	53
I.5.3 Analyse critique de l'état de l'art	56
I.6 Conclusion	58
II. MATERIAUX ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	59
II.1 Matériaux.....	60
II.1.1 Caractéristiques du polymère	60
II.1.2 Caractéristiques physiques et granulaires des particules	64
II.2 Dispositifs expérimentaux.....	74
II.2.1 Dispositif de dépôt	74
II.2.2 Dispositif de dégradation thermique	83
III. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MISE EN SUSPENSION	97
III.1 Etude macroscopique	98
III.1.1 Qualification de l'installation ARTEMIS	98
III.1.2 Résultats expérimentaux de mise en suspension	101
III.1.3 Récapitulatif des résultats macroscopiques.	114
III.2 Etude microscopique	115
III.2.1 Piégeage des particules	115
III.2.2 Flux de bulles	119

III.2.3	Emission des particules	122
III.2.4	Conclusion sur les essais à l'échelle microscopique	125
IV.	ETUDE THEORIQUE ET MODELISATION DU PHENOMENE.....	127
IV.1	Problématique posée et structure générale du modèle	128
IV.2	Modélisation de la dégradation thermique - ThermaKin	129
IV.3	Modélisation des phénomènes induits par la dégradation thermique	131
IV.3.1	Données d'entrée et importance du couplage	131
IV.3.2	Piégeage des particules	132
IV.3.3	Mise en suspension par bullage	134
IV.3.4	Remise à disposition des particules piégées et bilan de masse.....	135
IV.3.5	Entraînement des particules mises en suspension	136
IV.4	Méthodologie de codage et interfaçage entre les codes	138
V.	RESULTATS EXPERIMENTAUX ET VALIDATION DU MODELE	139
V.1	Validation du modèle de dégradation thermique.....	140
V.2	Validation du modèle de piégeage.....	145
V.2.1	Variation de flux thermique	145
V.2.1	Variation de granulométrie	147
V.3	Validation du modèle de mise en suspension	148
V.3.1	Alumine	148
V.3.2	Carbure de tungstène	152
V.4	Conclusion de la comparaison	156
VI.	CONCLUSION GENERALE	157
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	163
	ANNEXE A: MESURE DE TAUX DE MISE EN SUSPENSION.....	170
	ANNEXE B: FICHIER D'ENTREE DU CODE THERMAKIN.....	181
	ANNEXE C: CODE MATLAB - MODELE DE MISE EN SUSPENSION.....	185

Liste des tableaux

Tableau 1 : propriétés des particules de PuO ₂ étudiées	24
Tableau 2 : propriétés physico-chimiques et thermiques du PMMA et du PC	26
Tableau 3 : protocoles expérimentaux d'analyse des émissions de combustion	28
Tableau 4 : contaminants retenus par différents auteurs	31
Tableau 5 : conditions expérimentales de dégradation thermique	34
Tableau 6 : caractéristiques des poudres utilisées par Ouf et al.	46
Tableau 7 : résultats expérimentaux de la littérature	53
Tableau 8 : paramètres de la réaction de pyrolyse.....	63
Tableau 9 : paramètres du modèle optique de diffraction laser	66
Tableau 10 : propriétés des poudres utilisées.....	73
Tableau 11 : fractions passantes mesurées dans l'installation ARTEMIS.....	101
Tableau 12 : fractions mises en suspension pour différentes poudres d'alumine	103
Tableau 13 : Modes et fractions massique submicronique des différentes poudres d'alumine	104
Tableau 14 : fractions mises en suspension pour différentes poudres de carbure de tungstène.....	111
Tableau 15 : Modes et fractions massique submicronique des différentes poudres de carbure de tungstène	111

Liste des figures

Figure I-1 : Représentation simplifiée du confinement d'une installation nucléaire en situation accidentelle	21
Figure I-2 : Boîte à gants en installation nucléaire	22
Figure I-3 : Représentation de la problématique étudiée	22
Figure I-4 : Observation au microscope électronique à balayage d'une particule de PuO ₂ (environ 25 µm)	24
Figure I-5 : Appareillage de dépôt par sédimentation	32
Figure I-6 : Appareillage de dépôt par impaction et principe de l'impaction inertielle	33
Figure I-7 : Dépôt obtenu par impaction	33
Figure I-8 : Appareillage de Halverson et al.	35
Figure I-9 : Fraction mise en suspension pour différents combustibles.....	36

Figure I-10 : Fraction mise en suspension pour différents types de contamination sur du PMMA.....	37
Figure I-11 : Appareillage expérimental de Pickering et évolution des paramètres typiques de combustion du PMMA	38
Figure I-12 : Fraction mise en suspension en fonction du diamètre aérodynamique des particules de contaminant.....	39
Figure I-13 : Observation des bulles dans le PMMA en situation de combustion (en haut) et de pyrolyse (en bas)	40
Figure I-14 : Appareillage expérimental de Pickering pour la détermination de la pression d'éclatement des bulles	40
Figure I-15 : Relation température - pression d'éclatement - vitesse de perte de masse et zone de mise en suspension	41
Figure I-16 : Système expérimental pour l'étude à petite échelle de Fernandez.....	42
Figure I-17 : Bilan global en oxyde de cérium en pyrolyse	43
Figure I-18 : Cinétique d'émission de l'aérosol d'oxyde de cérium	44
Figure I-19 : Corrélation apparente entre taux d'émission moyen d'aérosol et taux moyen de perte de masse	44
Figure I-20 : Exemple de piégeage des particules dans la masse de polymère dégradé	45
Figure I-21 : Cône calorimètre modifié du LPMA.....	45
Figure I-22 : Résidu en fin de dégradation du PMMA (gauche) et du PC (droite)	46
Figure I-23 : Relation entre la racine carrée du délai d'apparition du flash et flux thermique	47
Figure I-24 : Courbe de perte de masse en ATG d'un échantillon de PMMA	47
Figure I-25 : Evolution de l'ARF _{filtre} en fonction de différents paramètres expérimentaux .	48
Figure I-26 : Système expérimental pour l'étude à grande échelle de Fernandez.....	49
Figure I-27 : Débit moyen d'émission de l'aérosol en fonction du taux moyen de perte de masse de l'échantillon	50
Figure I-28 : Enceinte expérimentale de Buijs & Chavanne de Dalmassy	51
Figure I-29 : Débits typiques obtenus lors des essais de combustion de PMMA contaminé par l'oxyde de cérium.....	51
Figure I-30 : Particules de simulant (oxyde de cérium et d'euporium) avant et après combustion.....	52
Figure I-31 : Evolution du taux de mise en suspension en fonction du débit massique de combustible (PMMA) (Ouf et al., 2013)	55
Figure I-32 : Evolution du taux de mise en suspension en fonction du débit massique de combustible (PC) (Ouf et al., 2013)	56
Figure II-1 : Mesures de conductivité thermique et corrélation associée	61

Figure II-2 : Schéma de principe du PCFC	62
Figure II-3 : Mesures des paramètres de la réaction de pyrolyse et corrélation associée...	63
Figure II-4 : Principe de fonctionnement du système Coulter.....	65
Figure II-5 : Principe de fonctionnement du granulomètre à diffraction laser	66
Figure II-6 : Distribution granulométrique des poudres SPM102 et UCV22	67
Figure II-7 : Distribution granulométrique des poudres MTU110 et UCV36	68
Figure II-8 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre SPM102 .	68
Figure II-9 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre UCV22 ..	69
Figure II-10 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre MTU110	69
Figure II-11 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre UCV36.	70
Figure II-12 : Distribution granulométrique des poudres de carbure de tungstène	71
Figure II-13 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre W1	71
Figure II-14 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre W2	72
Figure II-15 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre W3	72
Figure II-16 : Principe de l'impaction inertielle (Baron & Willeke, 2001)	74
Figure II-17 : Dispositif de dépôt homogène par impaction	75
Figure II-18 : Banc expérimental de dépôt par impaction	76
Figure II-19 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (SPM102)	77
Figure II-20 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (UCV22)	78
Figure II-21 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (MTU110).....	78
Figure II-22 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (UCV36)	79
Figure II-23 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (W1)	79
Figure II-24 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (W2)	80
Figure II-25 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (W3)	80
Figure II-26 : Plaque de PMMA (100x100 mm ²) avec dépôt de particules d'alumine	81
Figure II-27 : Plaque de PMMA avec dépôt de particules d'alumine, observée au microscope optique	82
Figure II-28 : Plaque de PMMA avec dépôt de particules d'alumine (SPM102), observée au microscope électronique à balayage	83
Figure II-29 : Scénarii de dégradation thermique	84
Figure II-30 : schéma de principe de l'appareil de dégradation thermique.....	86
Figure II-31 : Ventilateur, caisson de filtration amont, réchauffeur, capteur de température et diaphragme	87
Figure II-32 : Zone de dégradation thermique de l'installation ARTEMIS.....	88

Figure II-33 : Sonde de prélèvement - la sonde est hors de l'axe pour tester l'homogénéité de la concentration	90
Figure II-34 : Schéma de fonctionnement de l'Aerodynamic Particle Sizer	91
Figure II-35 : Principe de fonctionnement du thermodénudeur	92
Figure II-36 : Ligne de prélèvement et de mesure	93
Figure II-37 : Concentration brute mesurée par l'APS lors de la dégradation thermique ...	94
Figure II-38 : Micrographie MEB d'une gouttelette de monomère prélevée à la sortie du diluteur	95
Figure II-39 : Illustration de la procédure de correction des mesures de cinétique	96
Figure III-1 : Courbes d'étalonnage du panneau radiant de l'installation ARTEMIS, basées sur des régressions polynomiales	98
Figure III-2 : Courbe d'étalonnage du diaphragme	99
Figure III-3 : Montage expérimental d'injection de particules pour mesure de la fraction passante	100
Figure III-4 : Principe de fonctionnement de l'ICP-AES	102
Figure III-5 : Fractions mises en suspension (alumine)	103
Figure III-6 : Fractions mises en suspension (alumine)	104
Figure III-7 : Cinétique d'émission (SPM102).....	105
Figure III-8 : Cinétique d'émission (UCV22).....	106
Figure III-9 : Cinétique d'émission (MTU110)	106
Figure III-10 : Cinétique d'émission (UCV36)	107
Figure III-11 : Cinétique d'émission comparée (SPM102 et UCV36 à 45 kW.m^{-2})	108
Figure III-12 : Durée du flash d'émission en fonction du flux thermique.....	109
Figure III-13 : Principe de fonctionnement de l'ICP-MS	110
Figure III-14 : Fractions mises en suspension (tungstène)	110
Figure III-15 : Cinétique d'émission (W1)	112
Figure III-16 : Cinétique d'émission (W2)	112
Figure III-17 : Cinétique d'émission (W3)	113
Figure III-18 : Fraction mise en suspension en fonction du diamètre modal équivalent en volume.....	115
Figure III-19 : Fraction de simulant piégée dans le polymère (45 kW.m^{-2})	116
Figure III-20 : Fraction de simulant piégée dans le polymère (35 kW.m^{-2})	117
Figure III-21 : Fraction de simulant piégée dans le polymère (25 kW.m^{-2})	117
Figure III-22 : Bilans de masse expérimentaux pour les poudres d'alumine	119

Figure III-23 : Schéma du dispositif d'observation par ombroscopie haute fréquence	120
Figure III-24 : Exemple d'observation par ombroscopie du bullage du PMMA.....	120
Figure III-25 : Flux de bulles mesurés par ombroscopie	121
Figure III-26 : Diamètre moyen des bulles à l'éclatement.....	121
Figure III-27 : Cliché MEB de particules émises	122
Figure III-28 : Séquence d'images d'éclatement d'une bulle sur du PMMA contaminé	124
Figure III-29 : Cliché MEB de la surface d'une plaque de PMMA contaminée, après dégradation thermique.....	125
Figure IV-1 : Structure générale du modèle de mise en suspension.....	129
Figure IV-2 : Principe théorique du modèle de piégeage par capillarité	132
Figure IV-3 : Structure développée du modèle de mise en suspension	138
Figure V-1 : Phénomène de creusement lié à une inhomogénéité de flux thermique (25kW.m ⁻²)	140
Figure V-2 : Correction de flux thermique dans ThermaKin.....	141
Figure V-3 : Comparaison des vitesses de perte de masse expérimentales (3 essais) et numériques (25 kW.m ⁻²).....	142
Figure V-4 : Comparaison des vitesses de perte de masse expérimentales (3 essais) et numériques (35 kW.m ⁻²).....	142
Figure V-5 : Comparaison des vitesses de perte de masse expérimentales (3 essais) et numériques (45 kW.m ⁻²).....	143
Figure V-6 : Comparaison mesure-modèle pour les flux de bulles.....	144
Figure V-7 : Comparaison mesure-modèle pour les flux de monomère	145
Figure V-8 : Comparaison mesure-modèle pour la fraction piégée (SPM102)	146
Figure V-9 : Modélisation de l'évolution temporelle de la viscosité du PMMA.....	147
Figure V-10 : Comparaison mesure-modèle pour la fraction piégée (45 kW.m ⁻²)	148
Figure V-11 : Comparaison mesure-modèle pour la cinétique d'émission (SPM102 et UCV22)	149
Figure V-12 : Comparaison mesure-modèle pour la cinétique d'émission (MTU110 et UCV36)	150
Figure V-13 : Comparaison mesure-modèle pour la fraction mise en suspension (en fonction du flux thermique incident)	151
Figure V-14 : Comparaison mesure-modèle pour la cinétique d'émission (W1 et W2)	153
Figure V-15 : Comparaison mesure-modèle pour la cinétique d'émission (W3)	154
Figure V-16 : Comparaison mesure-modèle pour la fraction mise en suspension (en fonction du flux thermique incident)	155

Liste des symboles

A : Facteur pré-exponentiel (s^{-1}),

Al_2O_3 : Alumine,

ATG : Analyse ThermoGravimétrique,

$At_{i,j}$: activité totale du radionucléide i, sous la forme j, présente dans les locaux impliqués dans l'incendie (Bq),

ARF : *Airborne Release Fraction*, fraction massique de contaminant mise en suspension (%),

ARR : *Airborne Release Rate*, taux de remise en suspension ($\%.s^{-1}$),

BAG : Boîte A Gants,

CeO_2 : Oxyde de Cérium,

$C0_{i,j}$: fraction de l'activité du radionucléide i, sous la forme j, impliquée dans l'incendie,

$C1_{i,j}$: fraction mise en suspension du radionucléide i, sous la forme j,

$C2_{i,j}$: fraction des aérosols du radionucléide i, sous la forme j, non déposée dans le local,

$C3_{i,j}$: fraction des aérosols du radionucléide i, sous la forme j, non déposée dans les voies de rejet,

Cu : Coefficient de correction de Cunningham,

D ou d : Diamètre (μm)

DAMA : Diamètre Aérodynamique Médian en Activité (μm),

DAMM : Diamètre Aérodynamique Médian Massique (μm),

E_a : Energie d'activation du polymère ($J.mol^{-1}$),

E_{MES} : Efficacité unitaire de mise en suspension,

$F_b(t)$: Flux de bulles éclatant à la surface à l'instant t ($\#.m^{-2}.s^{-1}$),

$F_{MES}(t)$: Flux massique de particules mises en suspension à l'instant t ($g.m^{-2}.s^{-1}$),

g : accélération de la pesanteur ($9,81 m.s^{-2}$),

i : radionucléide,

ICP-AES : *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*

ICP-MS : *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*

j : forme physico-chimique du radionucléide,

Kn : Nombre de Knudsen,

L : longueur de pénétration du polymère dans le dépôt de particules (μm),

LEXAN : Nom commercial du polycarbonate de bisphénol-A,

$M(x,y,t)$: Masse de particules présentes à l'instant t sur la maille de surface de coordonnées (x,y),

$M_{\text{lib}}(t)$: Masse de particules libérées de la surface à l'instant t,

$M_{\text{MES}}(t)$: Masse de particules mises en suspension à l'instant t,

$M_{\text{Piège}}(t)$: Masse de particules piégées dans le polymère à l'instant t,

MEB : Microscope Electronique à Balayage,

M_{MMA} : Masse molaire du méthacrylate de méthyle (g.mol^{-1}).

MMA : Méthacrylate de Méthyle, monomère du Plexiglas,

MOX : *Mixed OXide*, mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (95 % - 5 %) utilisé comme combustible dans certains réacteurs nucléaires,

m_b : Masse de gaz contenue dans une bulle (kg),

$m_{\text{éch}}$: Vitesse de perte de masse par unité de surface de l'échantillon ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$),

m_s : Densité surfacique de dépôt (g.m^{-2}),

P : Pression (Pa),

PC : polycarbonate de bisphénol-A,

PCFC : *Pyrolysis-Combustion Flow Calorimetry*, microcalorimètre à flux de combustion par pyrolyse

PIV : *Particle Imaging Velocimetry*, mesure de champs de vitesse par imagerie de particules

Plexiglas : Nom commercial du PMMA,

PMMA : polyméthacrylate de méthyle,

PuO_2 : Oxyde de Plutonium

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

S : activité totale rejetée dans l'environnement (terme source) (Bq),

$S_{i,j}$: activité du radionucléide i , sous la forme j , rejetée dans l'environnement (Bq),

$S_{\text{Spé}}$: Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

T : Température ($^{\circ}\text{C}$),

t : Temps (s),

UNH : Nitrate d'Uranyle Hexa-hydrate,

UO_2 : Oxyde d'Uranium,

$V_{\text{Déb}}$: Vitesse débitante du gaz de pyrolyse ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$),

$V_{\text{Sédim}}$: Vitesse de sédimentation d'une particule ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$),

WC : Carbure de Tungstène,

Liste des symboles grecs

γ : Tension de surface du polymère ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$),

θ_c : Angle de contact entre le polymère dégradé et la particule ($^{\circ}$),

μ : Viscosité dynamique ($\text{Pa} \cdot \text{s}$),

ρ : Masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),

INTRODUCTION

De tout temps, le feu a été vu comme l'un des plus grands risques pour l'homme comme pour l'environnement. La domestication du feu par l'Homo Erectus est souvent considérée comme un des tournants de l'évolution humaine, en lui permettant de se protéger bien plus efficacement des rigueurs du temps, ainsi que des prédateurs.

A la fois atout pour qui le maîtrise, et menace pour qui ignore le danger qu'il présente, le feu a prélevé son dû aux sociétés humaines tout au long de l'histoire. Parmi les victimes célèbres du feu, on pourra citer deux merveilles du monde (le temple d'Artémis à Ephèse et la statue de Zeus olympien à Constantinople) ainsi que la bibliothèque d'Alexandrie.

Les agglomérations, en concentrant les hommes et leurs activités dans des espaces réduits, ont toujours été les premières victimes des incendies. Historiquement, certaines villes ont été rendues célèbres par l'ampleur des incendies dont elles ont été victimes :

- Troie (1184 avant J.C.)
- Rome (64, détruite à 75%)
- Londres (1666, détruite à 80%)
- Chicago (1871)
- San Francisco (1906) et Tokyo (1923) à la suite d'un tremblement de terre
- Valparaiso (2014), propagation d'un feu de forêt à plusieurs quartiers de la ville

Les développements industriels de la fin du XIX^e siècle ont élargi le spectre des activités humaines, et ont fait évoluer nos sociétés vers le modèle que nous connaissons aujourd'hui. Ces changements ont également créé de nouvelles sources de risques d'incendie :

- Toronto (1904), départ de feu dans la cage d'ascenseur d'une usine, destruction d'une grande partie du centre-ville
- Feyzin (1966), explosion et incendie de l'usine pétrochimique
- Enschede (2000), incendie d'une usine de feux d'artifices et explosion du bâtiment
- Buncefield (2005), explosion et incendie d'un dépôt de carburants
- Casablanca (2008), incendie dans une usine de fabrication de matelas
- Gennevilliers (2010), incendie et explosion dans une usine de production de disques de freins en carbone

Le développement des connaissances scientifiques et techniques dans les domaines liés à l'incendie (comportement des matériaux, chimie, mécanique des fluides, moyens de détection et de lutte) a permis de réduire de manière significative le nombre d'incendies

et le nombre de victimes (438 décès sur 336867 interventions incendie en France en 2011 - données de la Direction de la Sécurité Civile).

Néanmoins, le développement d'activités technologiques à risques, comme la filière nucléaire, implique l'utilisation de précautions particulières afin d'assurer au mieux la protection de l'homme et de l'environnement. Ainsi, depuis de nombreuses années, les industriels et les organismes de recherche impliqués dans la filière nucléaire de par le monde ont travaillé sur les problématiques liées à l'incendie, afin de renforcer les moyens de prévention par une meilleure compréhension des phénomènes.

Le retour d'expérience de plus de 50 ans de développement industriel de l'énergie nucléaire indique que les installations de type laboratoires et usines du cycle du combustible sont intrinsèquement plus exposées au risque d'incendie, de par la nature de leurs activités. On pourra citer les incendies survenus à Rocky Flats (USA) en 1957 et 1969. Dans les deux cas, du plutonium contenu dans des boîtes à gants a été impliqué directement dans l'incendie. Ces deux incendies sont considérés parmi les accidents nucléaires les plus graves intervenus en installations nucléaires (hors réacteurs de puissance) notamment du fait de leurs durées (13 heures en 1957, 6 heures en 1969).

On pourra également remarquer que beaucoup d'installations nucléaires actuelles arrivent en fin de vie et sont en cours de démantèlement. Ces opérations de démantèlement provoquent un risque nouveau pour des installations qui n'avaient pas été initialement conçues en les prenant en compte.

Cette étude a pour objectif de fournir davantage d'informations sur ce qu'on qualifie de terme source, à savoir la quantité de matière radioactive susceptible d'être émise dans l'environnement lors d'un accident. Ce terme source est utilisé comme donnée d'entrée dans les modèles de dispersion atmosphérique qui permettent de déterminer les conséquences radiologiques sur l'environnement. Comme il n'est pas concevable de réaliser une étude expérimentale en utilisant directement le contaminant étudié (oxyde de plutonium), cette étude fournira des arguments pour valider le choix d'un simulant non-radioactif qui sera utilisé ultérieurement dans une étude à échelle réelle.

Dans un premier temps, une revue de la littérature existante sur cette problématique sera présentée, avec une focalisation sur les études expérimentales menées précédemment. Ceci permettra à la fois de déterminer les paramètres à considérer pour choisir un simulant et de définir les caractéristiques de l'installation expérimentale qui sera utilisée.

Une fois les simulants possibles identifiés, une phase de caractérisation des matériaux (combustibles et simulants) utilisés sera réalisée. En parallèle, les caractéristiques de l'appareillage expérimental seront également détaillées. Cet appareillage se décompose en un appareil de dépôt par impaction, qui permet de réaliser

une contamination contrôlée des échantillons, et un appareil de dégradation thermique, conçu et réalisé pour assurer la représentativité de la mesure des particules émises.

La réalisation des essais de dégradation thermique des échantillons contaminés sera ensuite présentée, et les résultats de cette campagne expérimentale seront discutés. Ensuite, dans le but de mieux comprendre les phénomènes qui conduisent à ces résultats expérimentaux, différents essais complémentaires seront présentés. Ces essais serviront de base à la création d'un modèle mathématique décrivant la situation étudiée.

Les différentes étapes de la construction du modèle mathématique seront décrites. Ce modèle, construit à partir d'un modèle de dégradation thermique des matériaux, permettra notamment de prendre en compte le fort couplage entre les phénomènes de mise en suspension et de piégeage des particules.

Enfin, les résultats numériques issus du modèle seront comparés aux différents résultats expérimentaux, à la fois en termes de fraction mise en suspension et de cinétique d'émission. Les écarts seront discutés, ainsi que les différences de comportement attendues entre les essais réalisés dans cette étude et la situation réelle pouvant être rencontrée dans les installations nucléaires. Ces résultats permettront notamment de justifier le choix du carbure de tungstène comme simulant acceptable de l'oxyde de plutonium.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET ETAT DE L'ART

I.1 PÉRIMÈTRE DE LA PROBLÉMATIQUE

Dans une installation nucléaire, les matières radioactives sont isolées de l'environnement par un système de confinement. Ce confinement varie selon le type et la forme de la matière radioactive, mais est généralement constitué d'une barrière de confinement statique (enveloppe métallique scellée, boîtes à gants, mur de béton, porte étanche), éventuellement complétée d'un système de confinement dynamique (système de ventilation à cascade de dépression et filtre à très haute efficacité). Il est particulièrement important de réussir à maintenir le confinement des matières en situation de fonctionnement normal, mais surtout en situation accidentelle, en particulier en cas d'incendie. Si les systèmes de confinement sont dégradés ou détruits, il existe alors un risque de rejet non contrôlé de matières radioactives dangereuses pour l'homme et l'environnement.

Ces systèmes de confinement sont généralement contaminés en surface interne par les matières radioactives avec lesquelles ils sont en contact. Cette contamination revêt des formes diverses selon le procédé concerné : particules solides, solutions et résidu séché de solution (sel). L'évaluation de la gravité d'un incendie dans une installation nucléaire est directement corrélée à la quantité de matière radioactive mise en jeu et potentiellement mobilisable par l'incendie.

L'objectif est donc de mettre en œuvre une démarche d'évaluation des rejets de matière nucléaire suite à un incendie susceptible de se produire dans une Installation Nucléaire de Base (INB), ne nécessitant pas la mise en place de moyens lourds et reposant sur des valeurs représentatives des situations d'incendie.

Une méthode simple de calcul visant à évaluer le terme source (activité totale rejetée dans l'environnement) dû à un incendie, a été proposée ainsi (Lacoue, 2001) :

$$S = \sum S_{i,j} = \sum At_{i,j} \cdot C0_{i,j} \cdot C1_{i,j} \cdot C2_{i,j} \cdot C3_{i,j} \quad (1)$$

S : activité totale rejetée dans l'environnement (terme source) (Bq),

$S_{i,j}$: activité du radionucléide i, sous la forme j, rejetée dans l'environnement (Bq),

$At_{i,j}$: activité totale du radionucléide i, sous la forme j, présente dans les locaux impliqués dans l'incendie (Bq),

$C0_{i,j}$: fraction de l'activité du radionucléide i, sous la forme j, impliquée dans l'incendie,

$C1_{i,j}$: fraction mise en suspension du radionucléide i, sous la forme j,

$C2_{i,j}$: fraction des aérosols du radionucléide i, sous la forme j, non déposée dans le local,

$C3_{i,j}$: fraction des aérosols du radionucléide i, sous la forme j, non déposée dans les voies de rejet,

i = radionucléide i,

j = forme physico-chimique j du radionucléide i.

La figure I-1 représente de manière simplifiée le système de confinement d'une installation nucléaire en situation d'incendie, avec la position des différents coefficients intervenants dans le calcul du terme source.

L'objectif de cette étude est de fournir des données fiables sur la fraction de contaminant mise en suspension dans un scénario de type feu de boîte à gants. Le paramètre que nous cherchons à déterminer est donc le coefficient C1. Au-delà de la simple détermination des valeurs de ce coefficient, nous cherchons spécifiquement à identifier les phénomènes physiques à l'origine de la libération des particules contaminantes. Ceci permettra à terme de choisir le matériau simulant le plus adapté, pour des essais à échelle réelle.

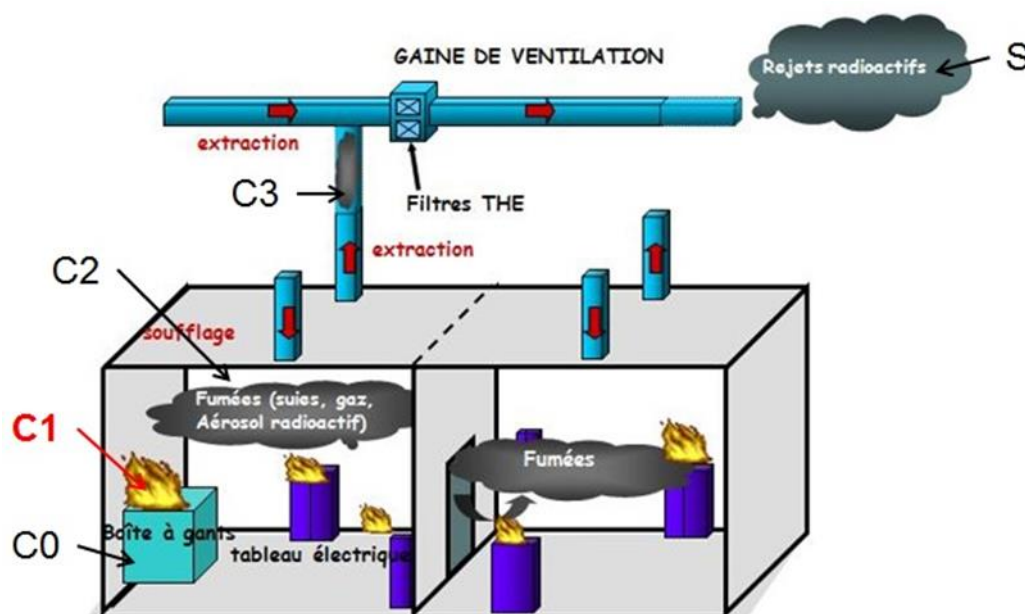


Figure I-1 : Représentation simplifiée du confinement d'une installation nucléaire en situation accidentelle

Dans une installation nucléaire de type laboratoire ou usine du cycle du combustible, le premier niveau de confinement de la matière nucléaire est généralement constitué par la boîte à gants. Une boîte à gants (représentée figure I-2) est constituée d'une armature en acier et de panneaux en matériaux polymères dotés de ronds de gants pour manipuler la matière radioactive. Cette boîte constitue un volume fermé et maintenu en dépression, afin d'éviter toute fuite de matière radioactive vers l'extérieur. La boîte est également dotée d'un sas d'accès. En fonction du contenu de la boîte à gants, une protection supplémentaire (barrière biologique) en polymère chargé en plomb peut être rajoutée en paroi externe, pour protéger l'opérateur des rayonnements ionisants.



Figure I-2 : Boîte à gants en installation nucléaire

Les boîtes à gants utilisées dans l'industrie nucléaire sont généralement constituées de panneaux de matériaux polymères transparents. Dans la majorité des cas, il s'agit de Poly Méthacrylate de Méthyle (PMMA) ou de Polycarbonate (PC). Le PMMA est le matériau qui a été le premier utilisé pour la fabrication des boîtes à gants. Il reste aujourd'hui majoritairement utilisé dans les installations CEA. Le PC est progressivement utilisé comme remplaçant du PMMA dans les boîtes à gants plus récentes, notamment parce qu'il possède de meilleures propriétés de résistance au feu. Il est majoritairement utilisé dans les installations d'AREVA, notamment l'usine MELOX de Marcoule.

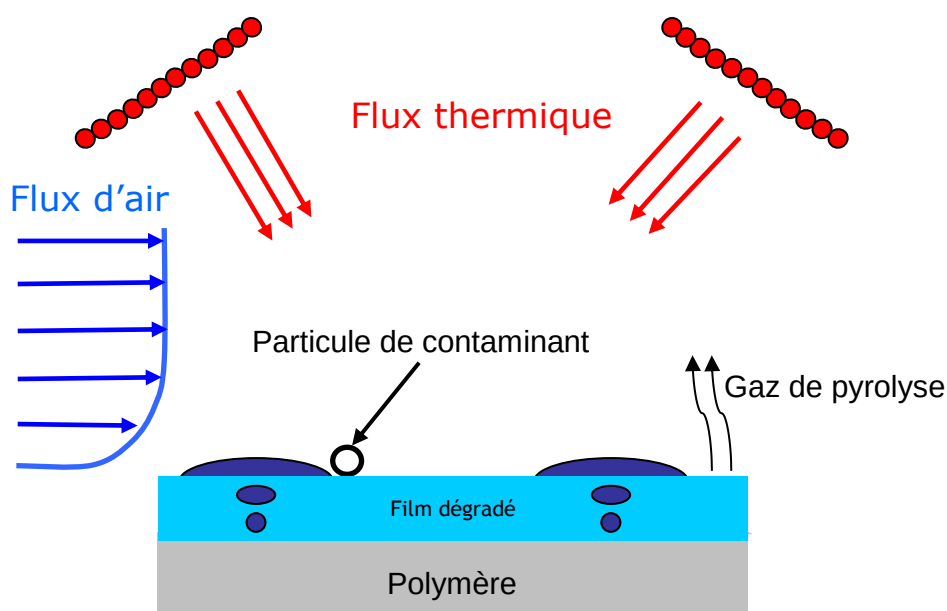


Figure I-3 : Représentation de la problématique étudiée

La figure I-3 représente la situation étudiée. Le flux thermique considéré ici représente le rayonnement généré par l'incendie, et le flux d'air représente l'écoulement convectif induit par l'incendie. Sous l'action du flux thermique, des réactions endothermiques de

dégradation des matériaux polymères (pyrolyse) vont provoquer la rupture des chaînes polymères. Ces réactions, qui ont lieu dans une couche épaisse de matériau à la surface du polymère, génèrent des composés appelés produits de pyrolyse. Ces produits peuvent être uniquement gazeux (dans le cas du PMMA) ou certains peuvent être solides (cas du polycarbonate).

Les composés gazeux vont chercher à s'échapper du polymère en cours de dégradation, soit par diffusion gazeuse en surface, soit par nucléation (formation de bulles). La diffusion en surface est liée au mouvement brownien des molécules de gaz, qui s'agitent et se déplacent sous les effets combinés de la température et du gradient de concentration. Ce phénomène est généralement représenté par les lois de Fick.

La formation de bulles est généralement observée lorsque la température de décomposition du polymère est très supérieure à la température d'ébullition du gaz de pyrolyse produit. Les gaz sont produits dans un état surchauffé et vont donc former des bulles. Ces bulles vont croître en absorbant le gaz produit à proximité, tout en se déplaçant sous l'effet des forces d'Archimède ou de Marangoni pour atteindre la surface et libérer le gaz (Butler, 2002 ; Wichman, 1986).

Dans la littérature, on considère généralement que le transfert du gaz produit dans la matrice polymère à travers la surface est instantané et causé par la diffusion gazeuse. Dans le cas d'un matériau comme le PMMA, il est probable que ces deux modes de transfert coexistent. D'après la littérature (Kashiwagi & Ohlemiller, 1982), si les produits de pyrolyse ont une température d'ébullition faible (100°C dans le cas du méthacrylate de méthyle, produit de la pyrolyse du PMMA), le bullage est prédominant. Si les produits de pyrolyse ont une température d'ébullition élevée (jusqu'à 460°C pour certains des produits de décomposition du polyéthylène), le bullage n'apparaît pas ou reste très marginal.

Dans la littérature, le mode de transfert des gaz de pyrolyse vers la surface n'est généralement pas pris en compte, car on considère que son influence sur le phénomène global de dégradation thermique est faible. Néanmoins, certaines études existent (Kashiwagi, 1994) et fournissent une base de réflexion, car dans la situation décrite sur la figure I-3, ce mécanisme de transfert est primordial car c'est lui qui va agir sur les particules contaminantes.

Les contaminants existant dans les boîtes à gants sont variables selon le procédé réalisé dans la boîte. Les plus courants sont les particules solides d'uranium et de plutonium sous forme d'oxydes (UO_2 et PuO_2). Le tableau 1 regroupe les caractéristiques des particules de PuO_2 qui seront considérées ici. Des mesures de granulométrie des particules présentes en installations nucléaires ont été réalisées (Dorrian & Bailey, 1995), ainsi que des observations en microscopie électronique (Wayne *et al.*, 2008) présentées sur la figure I-4. On remarquera la microstructure de la particule (agglomérat dendritique), résultat du procédé de fabrication.

Tableau 1 : propriétés des particules de PuO₂ étudiées

Granulométrie	0,5 - 25 µm (Wayne <i>et al.</i> , 2008)
Masse volumique	11470 kg.m ⁻³ (Popov <i>et al.</i> , 2000)
Surface spécifique	6 - 15 m ² .g ⁻¹ (Wayne <i>et al.</i> , 2008)
Conductivité thermique	4,4 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ (Popov <i>et al.</i> , 2000)
Capacité thermique	2,37.10 ⁻² J.kg ⁻¹ .K ⁻¹ (Popov <i>et al.</i> , 2000)

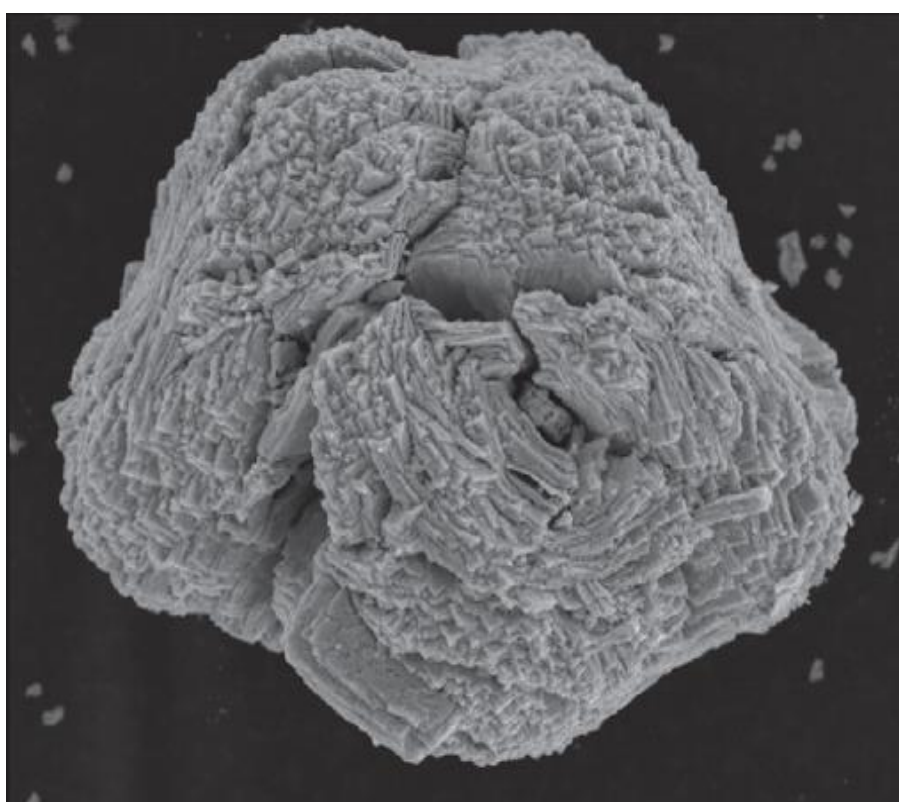


Figure I-4 : Observation au microscope électronique à balayage d'une particule de PuO₂ (environ 25 µm)

Il est nécessaire de préciser ici un point. La fraction mise en suspension (notée ARF pour *Airborne Released Fraction*) est généralement définie de deux manières différentes (Quintiere, 1998) :

$$ARF_{Yield} = 1 - \frac{\text{masse de contaminant restant dans le résidu}}{\text{masse initiale de contaminant}} \quad (2)$$

représente la fraction de contaminant ayant quitté le substrat, et

$$ARF_{\text{filtre}} = \frac{\text{masse de contaminant mesurée sur le filtre}}{\text{masse initiale de contaminant}} \quad (3)$$

représente la fraction de contaminant ayant quitté le substrat et transporté jusqu'au filtre de prélèvement. Ces deux méthodes de calcul correspondent à deux approches du bilan de masse.

On définit la cinétique d'émission par le taux de mise en suspension ou ARR (*Airborne Released Rate*). Ce terme représente le flux de masse de contaminant mis en suspension normalisé par la masse initialement présente. Comme pour la fraction mise en suspension, nous pouvons définir ce flux de masse à deux emplacements spécifiques : à proximité du substrat et au niveau du filtre de prélèvement. La manière la plus simple de l'écrire étant :

$$ARR = \frac{dARF}{dt} \quad (4)$$

La totalité des études référencées dans ce chapitre se cantonnent à une approche macroscopique du phénomène de mise en suspension, et le taux de mise en suspension n'a donc été défini qu'au niveau du filtre. Pour avoir accès à la cinétique à proximité de l'interface, il est nécessaire d'employer des moyens métrologiques qui n'ont jusqu'à présent jamais été envisagés, tels que les métrologies laser (PIV - *Particle Imaging Velocimetry*). De même, la détermination de la fraction de contaminant ayant quitté le substrat (ARF_{Yield}) est difficile car la plupart des études existantes se sont limitées à une approche macroscopique qui comporte des difficultés métrologiques, notamment dans l'estimation des pertes de particules par dépôt sur les parois de l'installation.

I.2 ETUDES EXPERIMENTALES - MATERIAUX ET METHODES

I.2.1 Matériaux utilisés

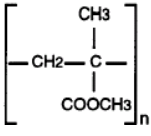
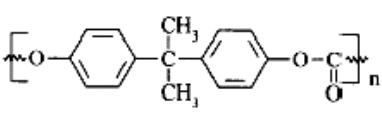
Les travaux considérés ici se concentrent sur la dégradation des polymères constitutifs des boîtes à gants, à savoir le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), plus connu sous l'un de ses noms commerciaux « Plexiglas », et le polycarbonate de bisphénol-A ou poly(4,4-isopropylidènediphénylcarbonate), dont l'un de ses noms commerciaux est « Lexan ». Ces deux matériaux sont des polymères amorphes transparents utilisés pour fabriquer les parois de boîtes à gants. Ce sont les plus présents en masse dans une boîte à gants. On rencontre également d'autres matières combustibles potentiellement contaminées dans les boîtes à gants, mais dans des proportions beaucoup plus faibles :

- Polychloroprène (gants),
- Polystyrène (joints de gants),

- Cellulose (mouchoirs en papier).

Le comportement du PMMA est de type *non-charring* (aucun résidu ne subsiste après la dégradation thermique, (SFPE Handbook, 2002)), alors que le PC est décrit comme intumescent (un résidu charbonné se forme et gagne en volume au cours de la dégradation (SFPE Handbook, 2002)). Le tableau 2 résume les paramètres physico-chimiques de ces deux matériaux.

Tableau 2 : propriétés physico-chimiques et thermiques du PMMA et du PC

Matériau	PMMA	PC
Formule chimique brute	$C_5H_8O_2$	$C_{16}H_{14}O_3$
Formule développée		
Masse volumique (kg.m ⁻³ à 23 °C)	1186,3 (Aftis, 2005)	1197,0 (Aftis, 2005)
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹ à 23 °C)	0,183 (Rhodes, 1994)	0,227 (Stoliarov <i>et al.</i> , 2010)
Température de transition vitreuse (°C)	≈100	≈150
Température d'inflammation (°C)	≈378	≈500
Flux thermique minimal de vaporisation (kW.m ⁻²)	10,2 (Rhodes, 1994)	10,2 (Stoliarov <i>et al.</i> , 2010)
Flux thermique d'auto-inflammation (kW.m ⁻²)	25 - 30 (Rhodes, 1994)	35 - 40 (Stoliarov <i>et al.</i> , 2010)

La dégradation thermique des polymères dépend à la fois du polymère lui-même et de son environnement. Le PMMA synthétisé par voie radicalaire (la méthode la plus couramment rencontrée dans l'industrie) présente un comportement en dégradation thermique différent en fonction de la présence ou non d'oxygène (Kashiwagi *et al.*, 1986, Laachachi, 2005). En absence d'oxygène, la dégradation se produit essentiellement par dépolymérisation, suivant une séquence de réactions (Manring : 1988, 1989, 1991 ; Manring *et al.*, 1989) aboutissant à la production de monomère (méthacrylate de méthyle) gazeux (Ferriol *et al.*, 2003) :

- scission des doubles liaisons en bout de chaînes,

- scission des liaisons anormales dites « tête à tête »,
- dégradation par transfert radicalaire à l'extrémité insaturée des chaînes polymères,
- scission aléatoire.

L'effet de la présence d'oxygène sur cette séquence réactionnelle n'est pas encore parfaitement bien compris. En particulier, l'oxygène peut, en agissant sur les radicaux, stabiliser ou favoriser la dégradation thermique en fonction de la température (Song *et al.*, 1992 ; Laachachi, 2005).

A contrario, le polycarbonate se dégrade par une combinaison de rupture aléatoire de chaîne et de réticulation (Davies & Golden, 1965) ; la réticulation est une réaction des chaînes polymères, qui vont se brancher les unes aux autres pour donner à la suite de la dégradation thermique une structure solide charbonnée qu'on appelle *char*. Ce résidu, qui représente environ 24 % de la masse initiale (van Krevelen, 1975), présente une structure poreuse car il se forme en même temps que les bulles de gaz de pyrolyse, composé notamment de CO₂, de phénols, de carbonates, de méthane et de benzène (Feng *et al.*, 2012).

Là encore, l'influence de l'oxygène a été étudiée (Jang & Wilkie, 2005). Il apparaît, comme pour le PMMA, que l'oxygène modifie le phénomène de dégradation thermique, d'une part en favorisant le démarrage de la réaction et d'autre part en causant une oxydation du *char* à haute température.

A défaut de pouvoir connaître spécifiquement le matériau utilisé pour la construction des boîtes à gants des INB, nous utiliserons les données présentées dans ce tableau, qui correspondent à des polymères sans additifs. La littérature comporte plusieurs études (dont Laachachi *et al.*, 2005, Cinausero *et al.*, 2008, Feng *et al.*, 2012, Friederich *et al.*, 2012) sur l'effet de certains additifs sur la dégradation thermique des matériaux.

Il est nécessaire de rappeler ici que les propriétés physiques des matériaux polymères sont souvent très variables selon le procédé de fabrication (polymérisation ionique ou radicalaire) et la formulation du producteur (utilisation éventuelle d'additifs durant la polymérisation). Malheureusement, les références précises des polymères utilisés sont souvent absentes des publications. Ce manque latent d'informations limite les possibilités de comparaisons entre les études impliquant des polymères provenant de fabricants différents.

1.2.2 Protocoles expérimentaux

Dans la plupart des études citées, les protocoles expérimentaux sont souvent similaires, en ce qui concerne l'évaluation de la fraction mise en suspension. Généralement, les mesures sont réalisées par prélèvements séquentiels et pesées/analyses des filtres avant et après prélèvement.

La méthode d'analyse des filtres et du résidu de combustion est fonction du type de contaminant utilisé. Le tableau 3 regroupe l'ensemble des techniques d'analyse utilisées pour les filtres et le résidu. Ces analyses permettent de réaliser un bilan en masse du contaminant et de déterminer la fraction mise en suspension.

Dans l'étude de Ouf *et al.* (2011), pour le cas particulier du PC (comportement intumescent), une comparaison par analyse statistique des résultats obtenus sur les filtres et sur le résidu a été réalisée (test de Fisher-Snédecor et de Student). Les résultats de ces tests indiquent que la technique d'analyse du résidu utilisée dans ce cas n'est pas toujours fiable.

Tableau 3 : protocoles expérimentaux d'analyse des émissions de combustion

Référence	Type de particules	Technique d'analyse des filtres	Technique d'analyse du résidu	Bilan en masse
Buijs & Chavane de Dalmassy (1988)	Oxyde de cérium et d'europium	Analyse par activation neutronique	Décomposition chimique et analyse élémentaire	Oui
Pickering (1989)	Oxyde d'uranium et de plutonium	Spectrométrie alpha	Spectrométrie alpha	Oui
Halverson <i>et al.</i> (1987)	Oxyde d'uranium	Décomposition chimique et fluorométrie laser	Analyse non réalisée	Non
Fernandez (1993)	Oxyde de cérium	Spectrométrie de fluorescence X	Décomposition chimique et spectrométrie d'absorption à plasma induit	Oui
Ouf <i>et al.</i> (2009a, 2009b, 2013)	Oxyde d'aluminium	Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif	Décomposition chimique et spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif	Oui

Les techniques présentées ici ont été choisies en premier lieu pour leur sensibilité, les quantités de matière à mesurer étant généralement assez faibles (de l'ordre du μg). Dans certains essais, les auteurs ont tenté de déterminer directement la quantité de simulant déposé sur les parois des installations au moyen de revêtements détachables. En fin d'essai, ces revêtements étaient retirés et analysés, généralement de la même manière que les filtres.

Les bilans de masse obtenus de cette manière sont très rarement valables (parfois supérieur à 200 % de la masse initiale de simulant). Par conséquent, les auteurs considèrent généralement que la fraction de simulant déposée en paroi constitue le reliquat des mesures sur filtre et dans le résidu. Seuls les travaux de Ouf *et al.* ont pris explicitement en compte les pertes par dépôt sur les parois (via des corrélations empiriques) et corrigé les valeurs d'ARF en conséquence.

1.2.3 Dispositifs

1.2.3.1 Mode et type de contamination

Les boîtes à gants présentes dans les usines et les laboratoires sont contaminées par les matières manipulées, majoritairement des poudres d'oxyde d'uranium UO_2 et de plutonium PuO_2 (Dorrian & Bailey, 1995, Vishwa Prasad *et al.*, 2010). Afin de représenter la combustion de boîtes à gants contaminées, il est nécessaire de choisir un matériau simulant le comportement du contaminant.

Généralement, dans les études macroscopiques, le choix du simulant est rarement justifié de façon physique. Néanmoins, nous pouvons identifier différents critères qui impactent le comportement des particules dans le contexte d'un incendie.

Le comportement thermochimique des matières soumises à des températures élevées est un paramètre important car nous pouvons nous attendre à des transformations physico-chimiques comme dans le cas de l'oxyde d'uranium UO_2 qui s'oxyde à des températures couramment rencontrées en situation d'incendie (Bouilloux, 1998, Creton *et al.* 2009, Poulesquen *et al.* 2007). Le PuO_2 présente une stabilité thermique très élevée, il s'oxyde seulement au-dessus de 1800°C (Bouilloux, 1998). Dans un premier temps, il apparaît que le plus simple est d'étudier un contaminant thermiquement stable pour identifier les phénomènes physiques et les découpler d'éventuelles transformations physico-chimiques liées à l'oxydation. L'étude des transformations des contaminants tels que l' UO_2 interviendra dans un second temps.

La granulométrie des particules impliquées est également un paramètre important à prendre en compte. Diverses études se sont attachées à caractériser la granulométrie des particules radioactives dans les installations nucléaires (Dorrian & Bailey, 1995, Cheng *et al.*, 2004, Vishwa Prasad *et al.*, 2010). Ces travaux donnent des valeurs de diamètres aérodynamiques médians en activité (DAMA) comprises majoritairement dans la gamme 1-10 μm , avec un écart-type géométrique σ_g entre 1,4 et 3,7. Les valeurs observées correspondent aux recommandations de l'*International Commission on Radiological Protection* (ICRP) qui préconise une valeur par défaut pour l'exposition des travailleurs de 5 μm (DAMA) avec un écart-type $\sigma_g=2,5$ (ICRP, 1994). Le diamètre aérodynamique médian en activité peut être converti en diamètre aérodynamique médian en masse via l'activité spécifique (activité par unité de masse de contaminant)

Un autre paramètre caractérisant la granulométrie est le facteur de forme dynamique, qui caractérise la différence d'aspect (et de comportement aérodynamique) entre la particule considérée et le modèle sphérique. Le facteur de forme de l'oxyde d'uranium UO_2 est évalué à 1,28 (Davies, 1979), mais les données manquent pour l'oxyde de plutonium PuO_2 . La dispersion de taille des particules entre également en considération ; cependant les travaux disponibles ne précisent pas toujours si les poudres utilisées sont mono ou polydisperses.

Pour connaître la masse des particules, la connaissance de la masse volumique est nécessaire. Les valeurs de référence de l'oxyde de plutonium PuO_2 et d'uranium UO_2 sont respectivement de 11470 kg.m^{-3} et 10950 kg.m^{-3} (Fernandez, 1993). Il faut remarquer que les éventuelles transformations thermochimiques des matières (en particulier de l'oxyde d'uranium) peuvent modifier fortement cette grandeur. La transformation $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ par exemple, augmente le volume de 36 % (Poulesquen *et al.*, 2007).

Les simulants les plus répandus dans la littérature sont l'oxyde de cérium CeO_2 et l'alumine Al_2O_3 . L'alumine en particulier est un matériau facile à mettre en œuvre et aisément disponible commercialement avec différentes granulométries. En revanche, l'oxyde de cérium présente une masse volumique plus proche de celle des particules radioactives (7300 kg.m^{-3} contre 3980 kg.m^{-3} pour l'alumine). Ces deux matériaux présentent un caractère de stabilité en température, comme l'oxyde de plutonium. L'importance de la représentativité en masse doit être évaluée afin de choisir le simulant le plus adapté.

Un phénomène spécifique à prendre en compte est le fait que les particules radioactives se chargent par le biais des désintégrations. Ce phénomène tend à augmenter l'importance des forces de cohésion (formation d'agrégats de particules) et d'adhérence au substrat (Walker *et al.*, 2010). Jusqu'à présent, aucun travail traitant de la problématique étudiée ici n'a pris en compte cet effet.

Le tableau 4 détaille les caractéristiques des simulants retenus pour différentes publications, ainsi que les modes de dépôt utilisés. La plupart des études utilisent des aérosols de Diamètre Aérodynamique Médian en Masse (DAMM) compris entre $1 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$, ce qui correspond aux observations de Dorrian & Bailey (1995). De même, l'écart-type géométrique considéré est proche de la valeur recommandée de 2,5 (Dorrian & Bailey, 1995).

Tableau 4 : contaminants retenus par différents auteurs

Auteur	Type de particules	DAMM (μm)	Dispersion	σ_g	Contamination (mg.cm^{-2})	Mode de dépôt
Buijs & Chavane de Dalmassy (1988)	Oxyde de Cérium et d'Europium (84 % CeO_2 - 16 % Eu_2O_3)	10,5	Non précisé	2,2	0,1	Manuel (saupoudrage)
Pickering (1986, 1987, 1989)	Oxyde d'Uranium (UO_2) et de Plutonium (PuO_2)	1 à 9,5	Mono et polydisperse	Non précisé	1	Manuel (roulage)
Halverson <i>et al.</i> (1987)	Oxyde d'Uranium appauvri (UO_2)	1 (poudre brute) 5 (agrégats déposés)	Non précisé	2	1 à 25	Manuel (spatule)
Fernandez (1993)	Oxyde de Cérium (CeO_2)	1,75 et 7,5	Monodisperse	Non précisé	0,5 à 1	Impacteur
Ouf & Pontreau (2009a, 2009b)	Alumine (Al_2O_3)	1,75 et 7,5	Monodisperse	1,4 et 3,95	1	Sédimentation

L'influence du mode de dépôt est difficile à évaluer, étant donnée l'absence d'étude spécifique sur ce point. Les divers modes de dépôt manuel ne sont probablement pas suffisamment fiables et répétables pour être représentatifs de la problématique. Le mode de dépôt le plus proche de la réalité serait probablement la sédimentation, mais c'est également le plus complexe à mettre en œuvre, en particulier pour les fines particules (Aftis, 2005, Ouf & Pontreau, 2009a, 2009b). En effet, cette technique est très lente pour les particules les plus fines (ayant une faible vitesse de sédimentation). De plus, elle est très sensible aux phénomènes d'agréation des particules.

Le système de dépôt par sédimentation utilisé par Ouf *et al.* (2013) est présenté sur la figure I-5. Il se compose d'un générateur d'aérosol à brosse rotative RBG-1000 et d'un volume de sédimentation. Le générateur est composé d'un piston motorisé (dans lequel est chargée la poudre) surmonté d'une brosse métallique rotative, soumise à un balayage d'air. Le piston fait monter la poudre vers la brosse, qui la répartit dans le flux d'air. Une chambre de dépôt est utilisée pour éliminer par sédimentation les agrégats formés par le générateur, et une source de neutralisation à l'américium 231 permet d'éliminer les effets de charge électrique. Une fois le volume de sédimentation rempli de manière homogène

par l'aérosol, la génération d'aérosol est stoppée et les particules retombent progressivement sur le fond de la boîte où sont placées les plaques de PMMA.

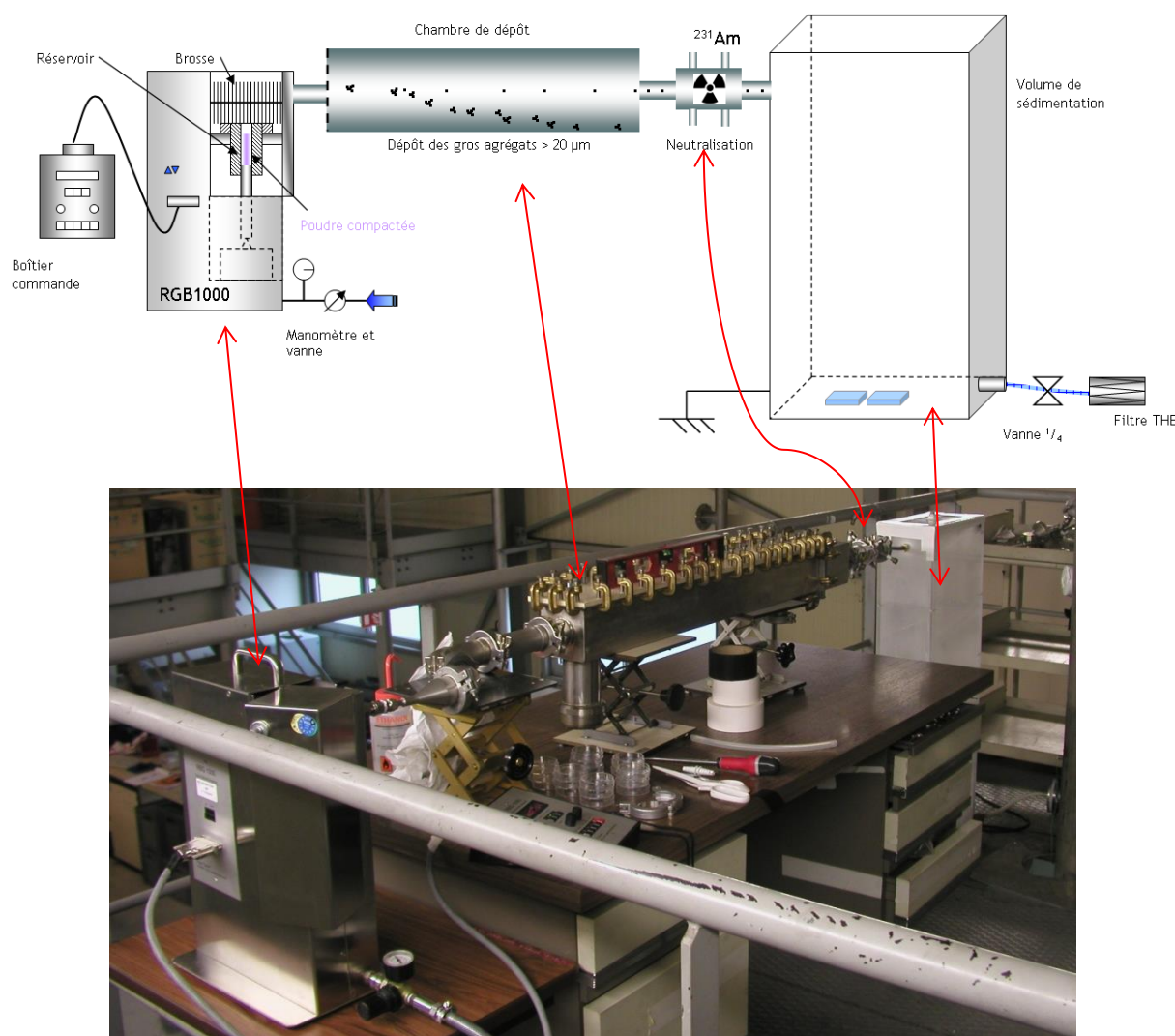


Figure I-5 : Appareillage de dépôt par sédimentation

Le système de dépôt par impaction présenté sur la figure I-6 (Fernandez & Burghoffer, 1995) présente l'avantage d'être rapide et de permettre un contrôle assez précis du diamètre aérodynamique des particules déposées sur le matériau. Le principal défaut identifié dans ce système est l'inhomogénéité du dépôt obtenu, présenté sur la figure I-7.

Ce système se compose tout d'abord d'un générateur d'aérosol à lit fluidisé, où la poudre est mélangée à des billes de verre dans un réservoir balayé par un écoulement d'air. Les particules sont ensuite entraînées vers un étage d'impacteur Andersen placé au-dessus d'une plaque de polymère. Ce principe, initialement conçu comme un outil de mesure granulométrique par inertie, est utilisé ici pour provoquer l'impaction des particules sur le polymère. Un étage d'impacteur est un disque métallique percé de plusieurs trous de diamètre calibré. Au passage dans l'un de ces orifices, le flux d'air et de particules est fortement accéléré puis violemment dévié par la présence de la plaque de polymère située

en dessous. Les particules les plus fines parviennent à suivre l'écoulement, alors que les plus grosses impactent la plaque. La plaque de polymère est placée sur un plateau rotatif afin de répartir les particules le mieux possible sur la surface.

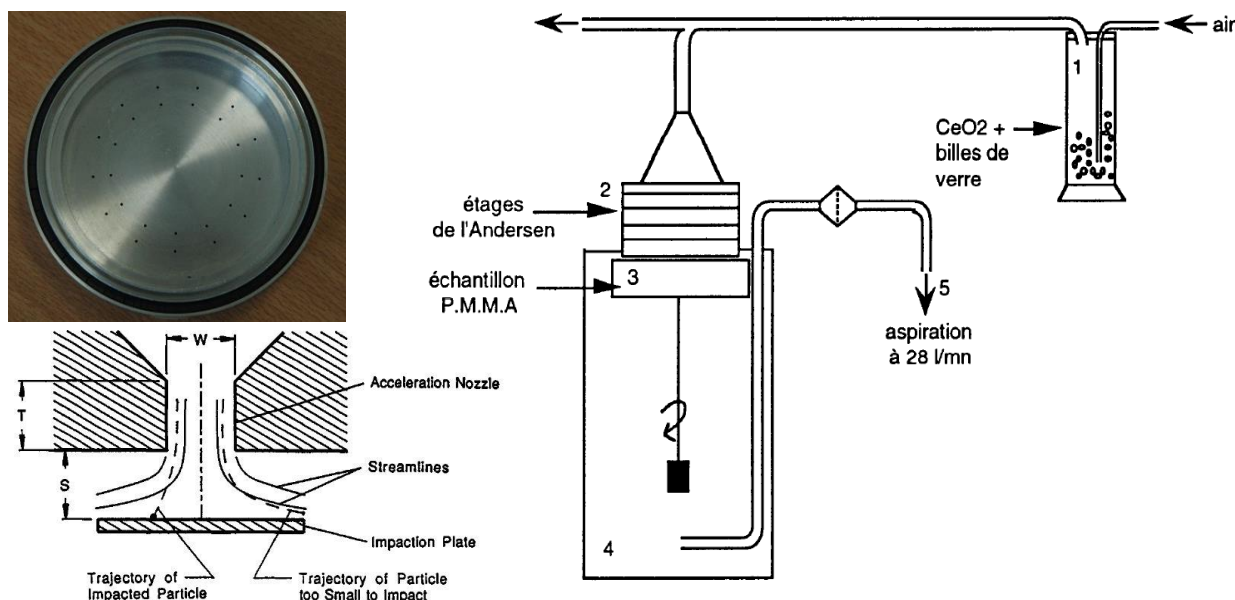


Figure I-6 : Appareillage de dépôt par impaction et principe de l'impaction inertielle

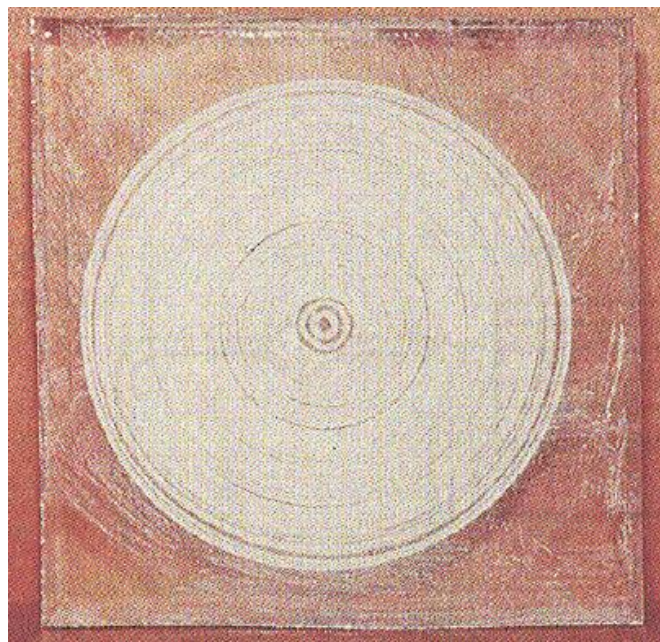


Figure I-7 : Dépôt obtenu par impaction

1.2.3.2 Dégradation thermique

Les différentes approches utilisées pour la dégradation thermique des échantillons sont listées dans le tableau 5, ainsi que les spécificités principales des installations utilisées. Les différences intrinsèques entre les installations utilisées rendent difficile l'analyse

comparative des résultats. Les dispositifs expérimentaux peuvent être classés en deux grandes catégories :

- Dispositifs de type cône, par analogie avec le cône calorimètre, qui sont utilisés pour les essais à petite échelle en pyrolyse ou en combustion.
- Dispositifs de type enceinte, pour les essais de combustion à grande échelle dans des locaux dimensionnés à cet effet.

Tableau 5 : conditions expérimentales de dégradation thermique

Référence	Masse et forme du combustible	Type de dispositif	Taille de l'enceinte (m ³)	Flux d'air (m ³ .h ⁻¹)	Type d'inflammation
Buijs & Chavane de Dalmassy (1988)	4,7 à 5,1 kg de PMMA 5 plaques de 320 cm ²	Enceinte	171	450 à 3000	Allumage à l'alcool
Pickering (1986, 1987, 1989)	3 g de PMMA 1 cylindre, 20 mm par 20 mm	Cône	0,005	0,72	Allumage à l'alcool
Halverson <i>et al.</i> (1987)	70 mg de PMMA 1 disque, ép. 13 mm, dia. 76 mm	Cône	0,02	46,8	Flux radiatif : 2,4 à 24 kW.m ⁻² (Combustion)
Fernandez (1993) Fernandez & Burghoffer (1995)	120 à 360 g de PMMA 1 plaque de 10x10x(1 à 3) cm ³ Position Verticale	Cône	0,085	4 et 13	Flux Radiatif : 23 à 43 kW.m ⁻² (Pyrolyse et combustion)
	3 kg de PMMA 1 plaque de 30x30x3 cm ³ Position Verticale	Enceinte	84	1000 (convection naturelle)	Flux Radiatif : 60 kW.m ⁻² (Combustion)
Ouf & Pontreau (2009a, 2009b)	94 g de PMMA 120 g de PC 1 plaque de 10x10x0,8 cm ³	Cône	N.A. (expérimentation à l'air libre)	50 et 100	Flux Radiatif : 25 et 45 kW.m ⁻² (Pyrolyse et combustion)

Dans ces travaux, nous ne nous attarderons pas sur les différences de comportement du feu entre les expériences à petite et à grande échelle. Nous nous contenterons d'observer les différences exprimées au niveau du phénomène de mise en suspension.

I.3 INSTALLATIONS À PETITE ÉCHELLE

I.3.1 Travaux d'Halverson, Ballinger et Dennis

L'étude d'Halverson *et al.* (1987) consiste à mesurer les fractions mises en suspension lors de la combustion de divers combustibles présents dans les boîtes à gants (voir figure I-9), et notamment du PMMA. Diverses formes de contamination à l'uranium appauvri ont été utilisées (particules solides, solution de nitrate d'uranyle hexa-hydrate, résidu séché de la solution d'UNH). Le système utilisé (voir figure I-8) est analogue à un dispositif de Tewarson (ISO 12136, 2011), avec des panneaux radiants qui imposent un flux thermique sur l'échantillon ($2,4$ à 24 kW.m^{-2}), l'inflammation étant provoquée par une flamme pilote au méthane.

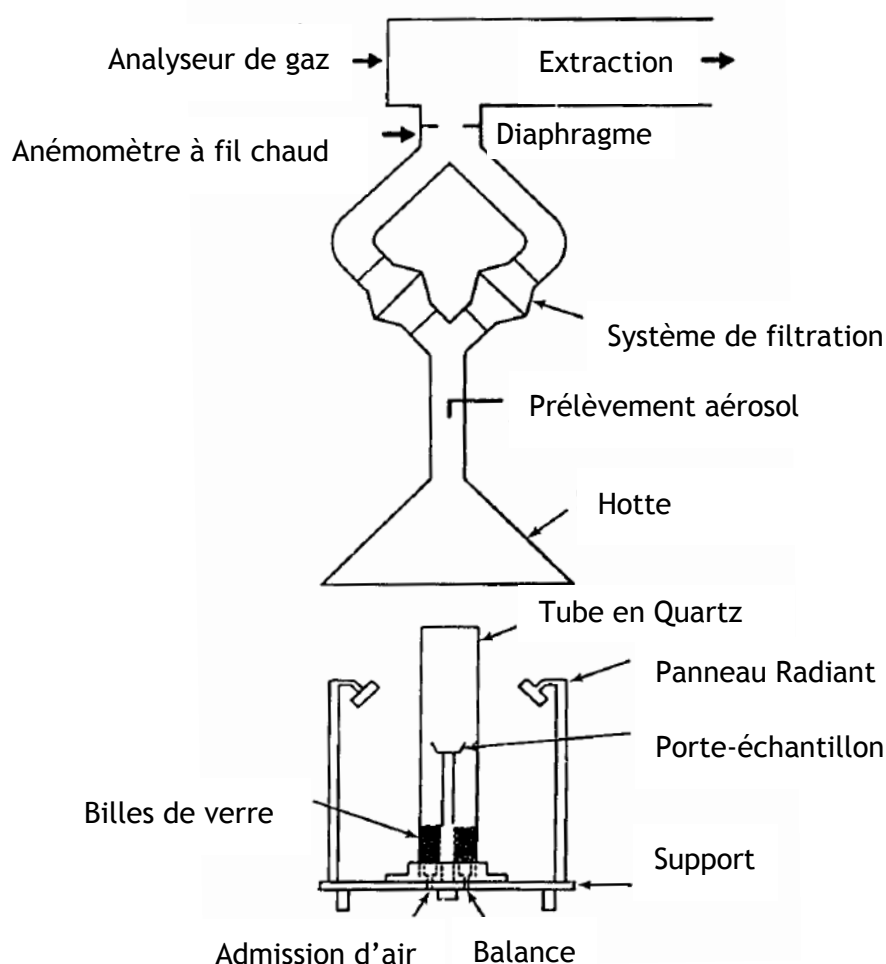


Figure I-8 : Appareillage de Halverson *et al.*

Les résultats de cette étude ont permis d'identifier le cas limite le plus favorable à la mise en suspension des contaminants. En termes de substrats, le matériau qui provoque le plus de mise en suspension est le PMMA (voir figure I-9), avec des résultats d'ARF comparables aux mélanges liquides TriButyl-Phosphate - TétraPropylène Hydrogéné (TBP-TPH), mélanges diphasiques utilisées lors du retraitement des combustibles usagés pour séparer

les produits de fission du combustible. En ce qui concerne la forme du contaminant, la contamination du PMMA par des particules solides est plus propice à la remise en suspension des matières radioactives que la contamination liquide (séchée ou non), comme précisé sur la figure I-10.

Un essai a été réalisé sans flux thermique afin de déterminer la fraction remise en suspension par le seul écoulement d'air. La valeur d'ARF obtenue est de 0,25 %.

Une analyse de la cinétique d'émission des particules d'oxyde d'uranium déposée sur du PMMA a permis aux auteurs d'identifier que 78 % de l'émission totale de contaminant avait lieu avant l'inflammation. Les auteurs attribuent cette cinétique particulière au phénomène de bullage du matériau.

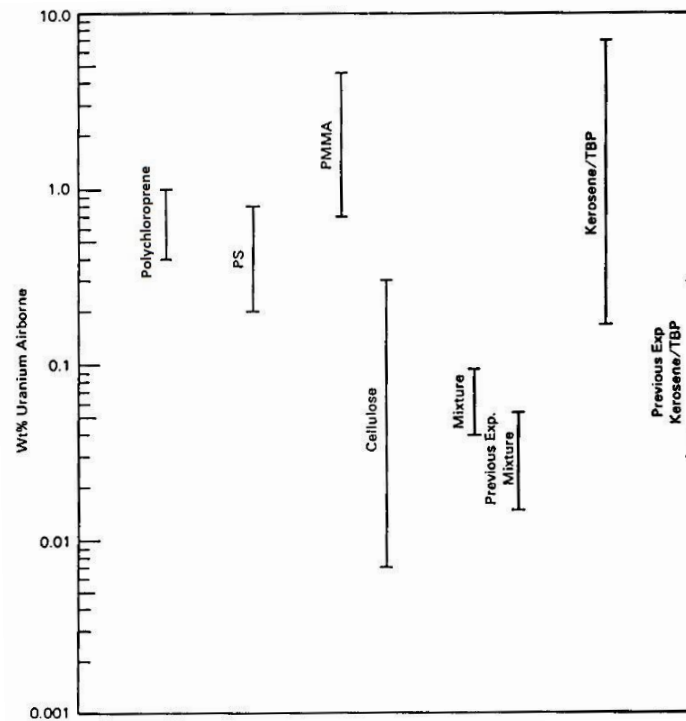


Figure I-9 : Fraction mise en suspension pour différents combustibles

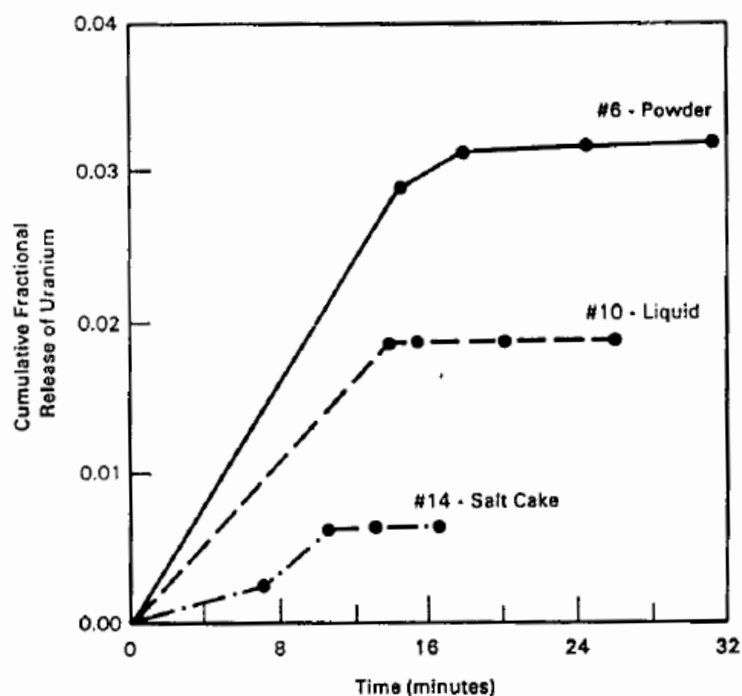


Figure I-10 : Fraction mise en suspension pour différents types de contamination sur du PMMA

I.3.2 Travaux de Pickering

Pickering (1986, 1987, 1989) a étudié la mise en suspension avec divers combustibles, et en particulier avec du PMMA. La petite taille du dispositif utilisé a permis d'utiliser directement de l'oxyde d'uranium (UO_2) appauvri comme contaminant. Le combustible, sous forme de cylindre, est allumé directement par une flamme pilote et se consume à vitesse constante (10 mg.s^{-1}) dans un flux d'air de $0,72 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$. Plusieurs prélèvements de l'aérosol ont été réalisés sur des filtres ainsi que sur des surfaces témoins (S1 à S5 sur la figure), pour déterminer la fraction déposée. La figure I-11 présente un schéma du dispositif expérimental ainsi que l'évolution des paramètres typiques de la combustion (température de la flamme, concentration en dioxygène et dioxyde de carbone et perte de masse de l'échantillon).

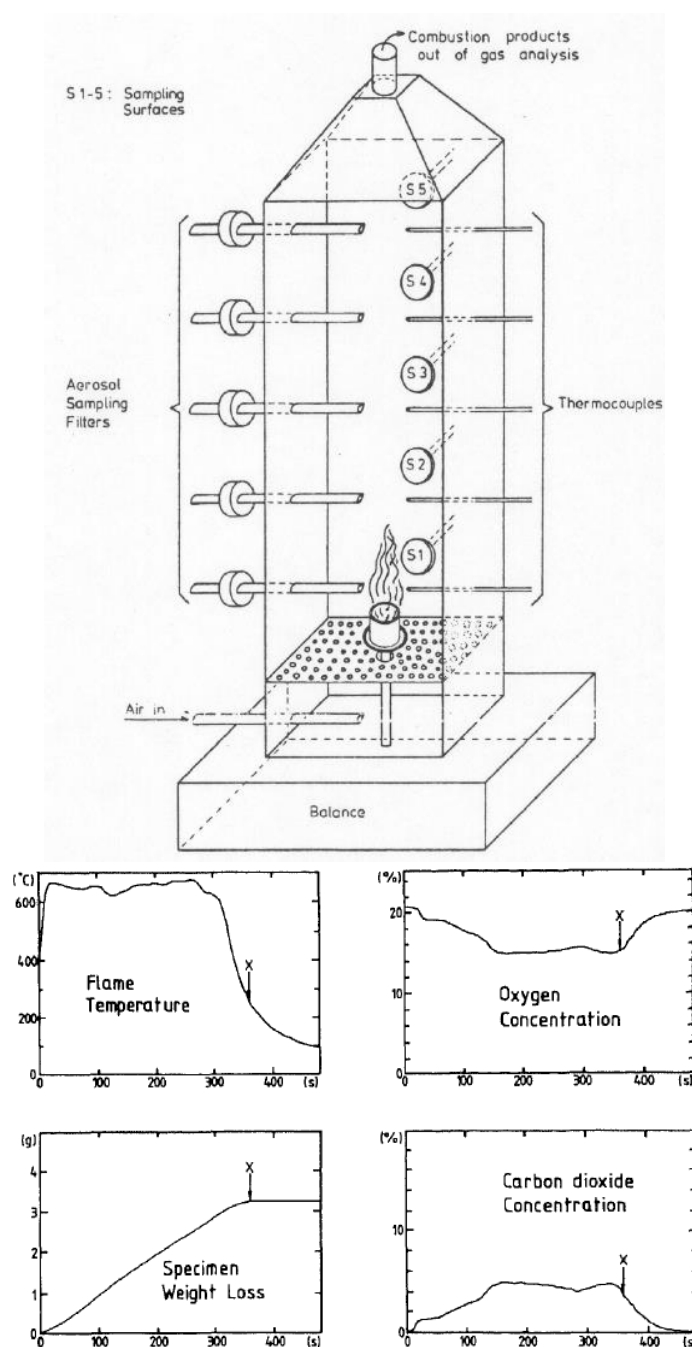


Figure I-11 : Appareillage expérimental de Pickering et évolution des paramètres typiques de combustion du PMMA

L'oxyde d'uranium utilisé comme contaminant a été mis en œuvre de deux manières :

- poudre brute (polydisperse),
- fraction de taille (monodisperse, obtenue au préalable avec un impacteur Andersen).

La répartition du contaminant après un essai est la suivante (poudre polydisperse) : 75 % dans le résidu, 5 % sur le fond de la colonne, 18,5 % sur les parois (évalué à partir des surface de prélèvement notées S1 à S5) et 1,5 % dans l'air. Le degré de fiabilité de ce bilan de masse est cependant difficile à évaluer. La figure I-12 présente les valeurs d'ARF obtenues sur les filtres en fonction du diamètre aérodynamique des particules déposées. L'absence de plages d'incertitudes associées à ces valeurs nous oblige à les prendre avec beaucoup de précautions. Néanmoins, il apparaît que l'ARF est assez fortement influencé par la granulométrie du contaminant déposé.

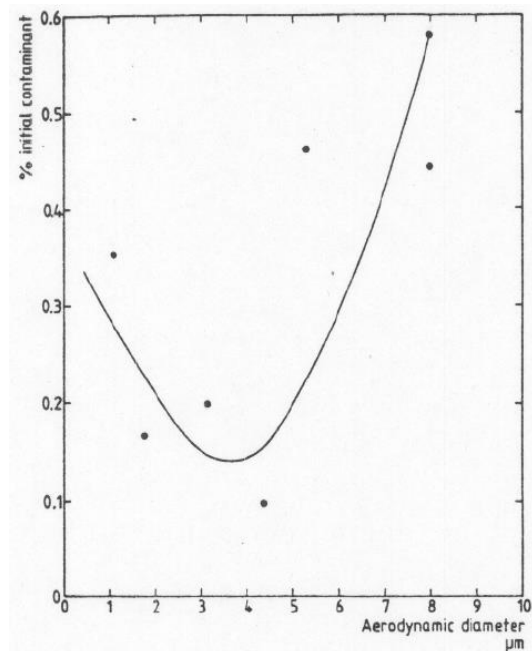


Figure I-12 : Fraction mise en suspension en fonction du diamètre aérodynamique des particules de contaminant

Dans ces études, l'auteur met en avant le comportement bullant du PMMA comme cause de la mise en suspension. La figure I-13 représente les bulles observées dans le matériau au cours de la dégradation thermique.

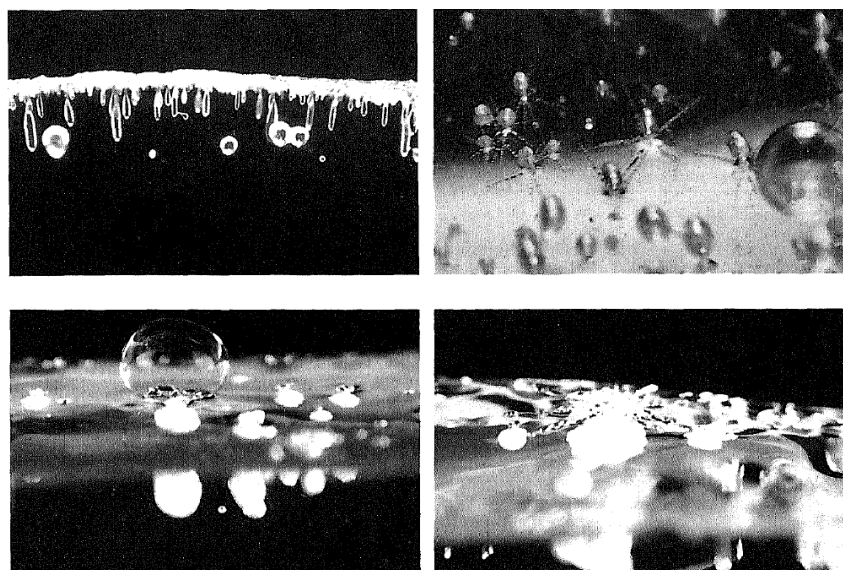


Figure I-13 : Observation des bulles dans le PMMA en situation de combustion (en haut) et de pyrolyse (en bas)

L'auteur a développé un procédé expérimental (représenté sur la figure I-14) pour déterminer la remise en suspension par bullage en fonction de deux paramètres :

- Nombre de bulles, corrélé par l'auteur à la vitesse de perte de masse par unité de surface (taux de pyrolyse).
- Efficacité de remise en suspension, caractérisée par la pression d'éclatement des bulles.

A partir de ce dispositif qui génère une bulle à pression contrôlée en injectant de l'air comprimé par la face arrière d'une plaque de polymère chauffée, l'auteur a déterminé la pression d'éclatement des bulles de gaz dans le matériau en cours de dégradation.

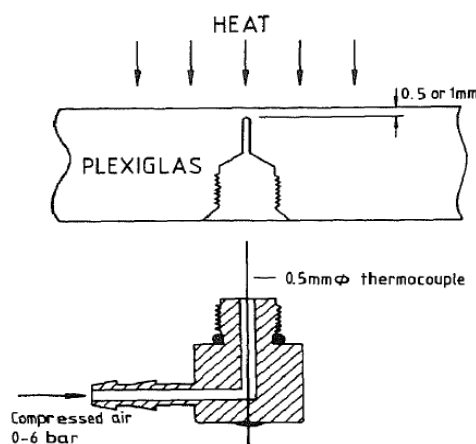


Figure I-14 : Appareillage expérimental de Pickering pour la détermination de la pression d'éclatement des bulles

La plage d'efficacité du bullage en tant que mécanisme de mise en suspension a ainsi pu être déterminée comme étant la zone où le produit de la pression d'éclatement par la vitesse de perte de masse n'est pas nul. Cette double dépendance est illustrée sur la figure I-15. L'auteur conclut que la remise en suspension n'est effective qu'entre 180 et 210°C en surface, ce qui correspond à une situation de tout début de dégradation thermique.

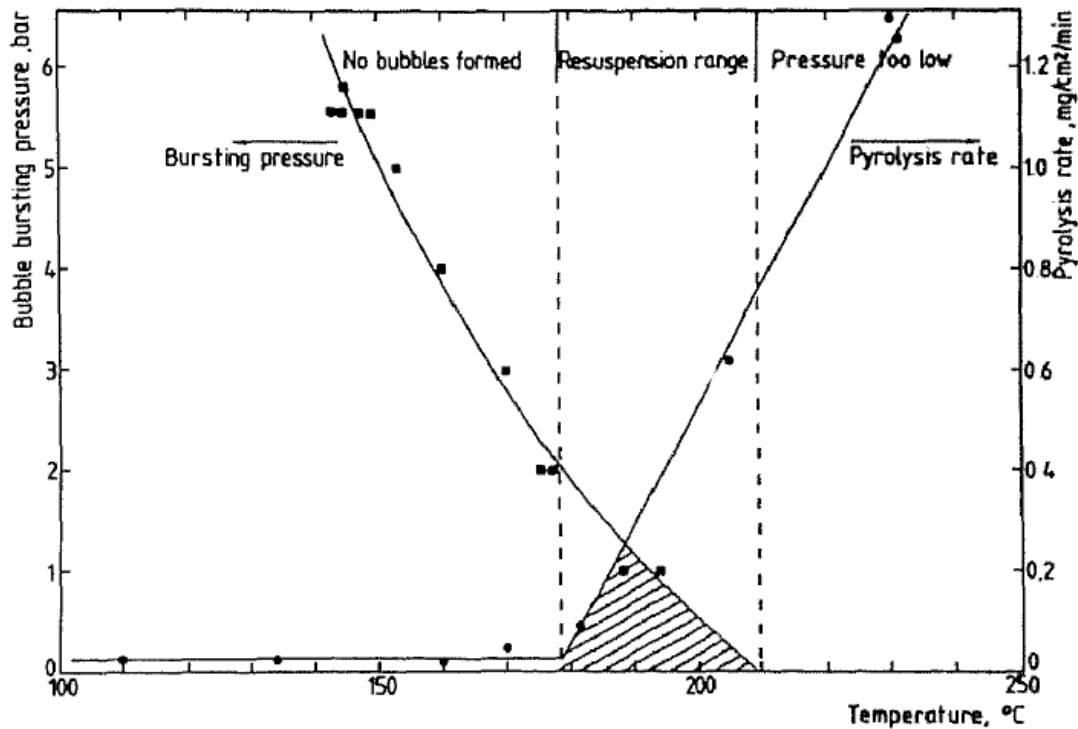


Figure I-15 : Relation température - pression d'éclatement - vitesse de perte de masse et zone de mise en suspension

I.3.3 Travaux de Fernandez

Ces travaux (Fernandez, 1993 ; Fernandez & Burghoffer, 1995)) constituent une référence pour beaucoup d'organismes travaillant sur la problématique de la mise en suspension en situation d'incendie. Ces travaux ont été réalisés avec de l'oxyde de cérium comme simulant inactif des oxydes d'uranium et de plutonium. Quelques essais ont également pu être réalisés avec de l'uranium appauvri. L'étude s'est focalisée sur le PMMA, placé en position verticale en face d'un panneau radiant. Cette configuration verticale est plus représentative de la géométrie réelle des boîtes à gants, mais introduit des difficultés, notamment l'effondrement progressif de l'échantillon au fur et à mesure de la dégradation thermique.

La configuration expérimentale comporte un panneau radiant électrique délivrant le flux thermique (flux utilisés : 23 kW.m^{-2} en pyrolyse, 43 kW.m^{-2} en combustion) placé dans une enceinte fermée et ventilée (débits d'air utilisés : 4 et $13 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$). Les échantillons utilisés

mesurent 10 x 10 cm, pour une épaisseur de 1 cm (essais de pyrolyse) ou 3 cm (essais de combustion). Les échantillons sont placés verticalement, en face du panneau radiant. La contamination a été réalisée à l'aide du système rotatif d'impaction précédemment présenté, avec deux poudres d'oxyde de cérium (CeO_2) monodisperses, de diamètre aérodynamique valant 1,75 et 7,5 μm . Les prélèvements sur filtres ou dans un impacteur ont été réalisés dans la veine d'extraction. L'ensemble du dispositif expérimental de dégradation et de prélèvement d'aérosols est représenté sur la figure I-16, avec pour référence :

- 1 : régulateur de débit massique d'air injecté
- 2 : balance pour mesure de la perte de masse de l'échantillon
- 3 : porte-échantillon
- 4 : panneau radiant électrique
- 5 : conduit d'extraction
- 6 : prélèvement aerosol
- 7 : filtre Très Haute Efficacité
- 8 : prélèvement gaz

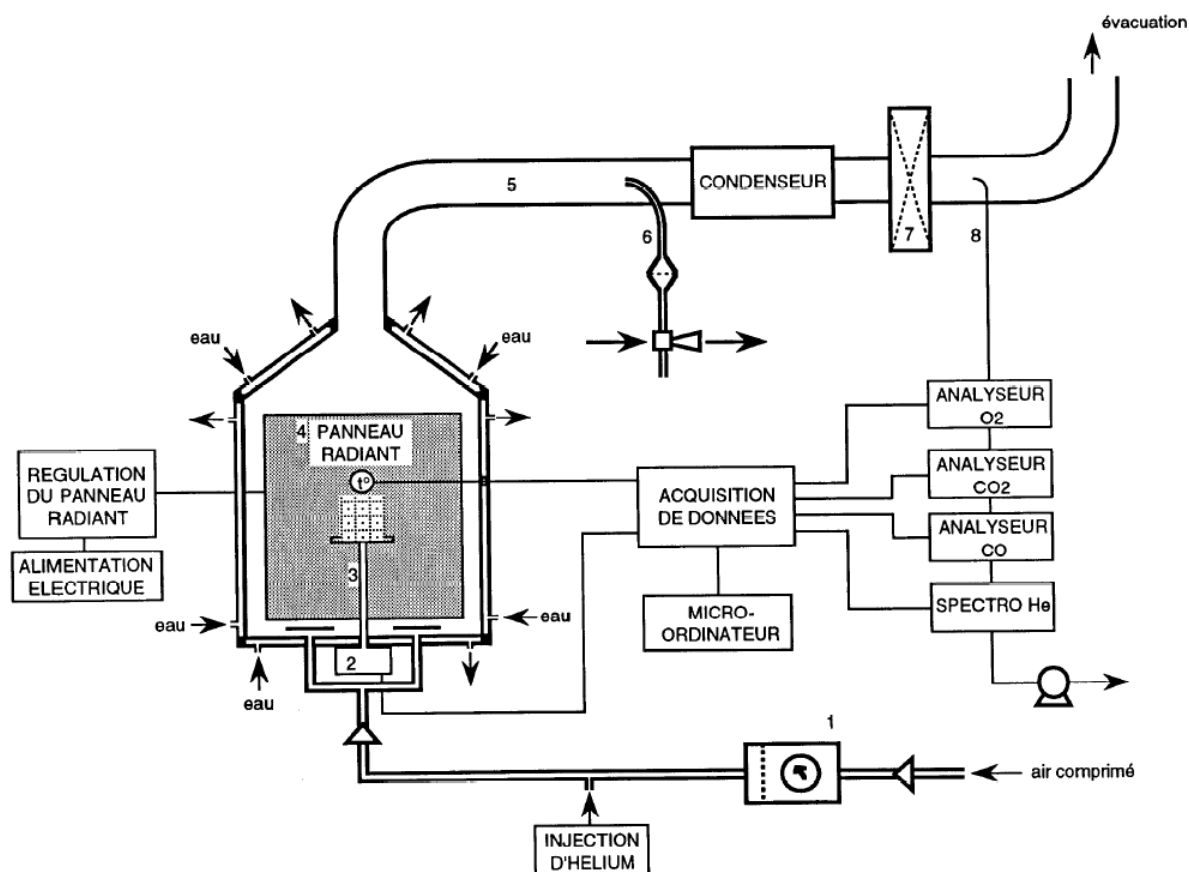


Figure I-16 : Système expérimental pour l'étude à petite échelle de Fernandez

Des bilans de masse du simulant ont été réalisés en faisant l'hypothèse que les particules ne sont pas altérées (en taille ou en composition chimie) par la dégradation thermique du polymère. Cette hypothèse n'est validée que pour une seule des deux granulométries étudiées. Pour la poudre de diamètre aérodynamique 1,75 μm , on retrouve un diamètre

aérodynamique de $1,75\ \mu\text{m}$ (mesure à l'impacteur Andersen) au point de prélèvement (point 6). Pour les particules de $7,5\ \mu\text{m}$, la même mesure montre des particules de diamètre aérodynamique médian de l'ordre de $2,5\ \mu\text{m}$.

Une explication envisagée dans cette étude pour expliquer cet écart est que les particules les plus grosses sont perdues par dépôts sur les parois de l'enceinte et de la veine d'extraction. Des mesures ont été réalisées en tapissant les parois avec des feuilles d'aluminium, qui ont par la suite été analysées par fluorescence X sans détecter de contamination (limite de détection : $5,8\ 10^{-5}\ \text{mg.cm}^{-2}$, équivalent à environ 330 particules de CeO_2 de diamètre géométrique $3,6\ \mu\text{m}$ par centimètre carré).

La figure I-17 représente les bilans de masse observés en situation de pyrolyse. Une observation intéressante est que la grande majorité du contaminant reste dans le résidu. Il apparaît néanmoins que les bilans globaux de masse ne sont pas satisfaisants (jusqu'à 132 % de la masse initialement déposée) à cause de difficultés dans l'analyse du résidu de dégradation.

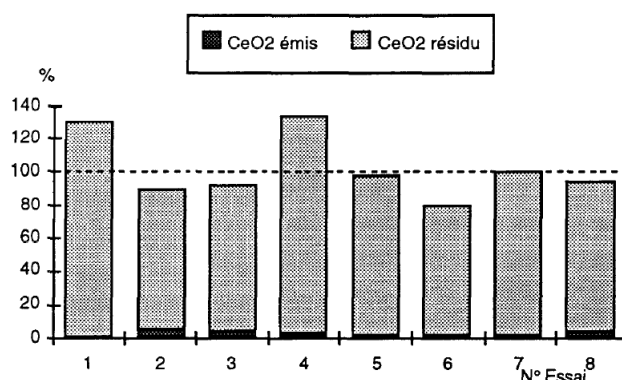


Figure I-17 : Bilan global en oxyde de cérium en pyrolyse

En plus des bilans globaux, Fernandez a réalisé une étude de la cinétique de l'émission par prélèvements séquentiels sur des filtres, suivis d'une analyse de ces filtres par spectrométrie de fluorescence X. Cette étude a permis de confirmer l'existence d'un flash d'émission d'aérosols dans les premiers instants de l'essai. La figure I-18 représente les débits massiques d'aérosols d'oxyde de cérium, à gauche en pyrolyse, à droite en combustion.

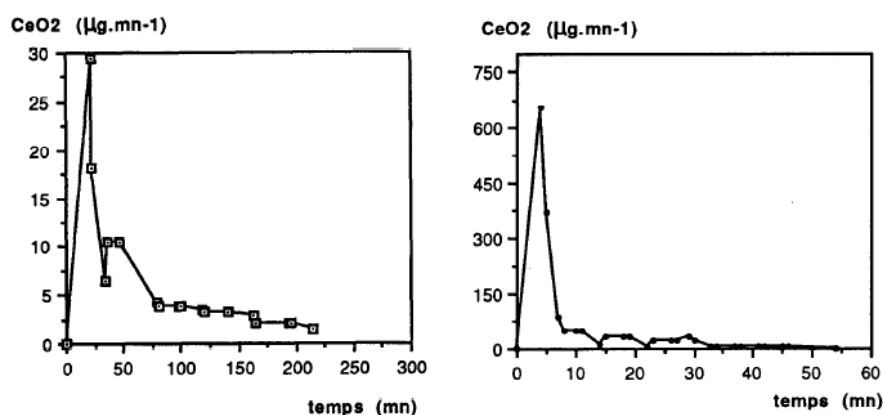


Figure I-18 : Cinétique d'émission de l'aérosol d'oxyde de cérium

Un des objectifs de ces études est de déterminer le lien phénoménologique entre la dégradation thermique du combustible et la mise en suspension. Une corrélation a été identifiée entre le taux moyen de mise en suspension et le taux moyen de perte de masse du combustible (voir figure I-19). Fernandez en conclut que la mise en suspension du contaminant est issue de la libération, par éclatement des bulles de gaz, de particules piégées dans le polymère dégradé. A des vitesses de perte de masse faibles, les particules piégées sédimentent, alors que des vitesses de perte de masse plus élevées provoquent une plus grande libération de particules par bullage.

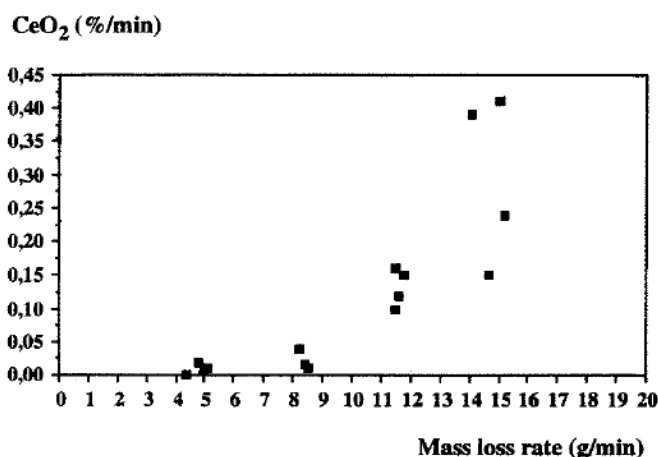


Figure I-19 : Corrélation apparente entre taux d'émission moyen d'aérosol et taux moyen de perte de masse

Une observation visuelle de l'échantillon après un essai interrompu a également permis d'identifier un phénomène de piégeage des particules dans la masse de combustible semi-fondu. La figure I-20 illustre ce phénomène. Le halo sombre est constitué de particules d'oxyde de cérium prises dans la masse. On peut noter que ces particules ont commencé à migrer vers le bas (pour rappel, l'échantillon est en position verticale dans cette étude). Il semble donc que les particules pénètrent dans le milieu et commencent à sédimenter au cours de la fluidification du polymère.

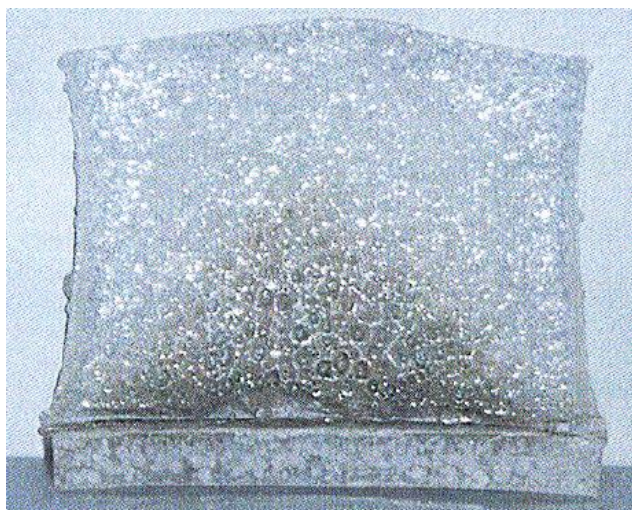


Figure I-20 : Exemple de piégeage des particules dans la masse de polymère dégradé

I.3.4 Travaux réalisés à l'IRSN

Ces travaux ont été réalisés au LPMA (Ouf *et al.*, 2009a, 2009b, 2013), sur un appareillage de type cône calorimètre, modifié pour le prélèvement et l'étude des aérosols (voir figure I-21). Cette étude a porté sur deux combustibles (PMMA et PC) et plusieurs types de contaminants : iodure de césium (solution saline pulvérisée), alumine (particules solides). Les flux thermiques retenus permettent de couvrir la pyrolyse seule (25 kW.m^{-2} pour le PMMA, 35 kW.m^{-2} pour le PC) et l'auto-inflammation (45 kW.m^{-2} pour le PMMA, 50 kW.m^{-2} pour le PC). Les débits d'extraction utilisés étaient de 50 et $100 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ dans la veine d'extraction.

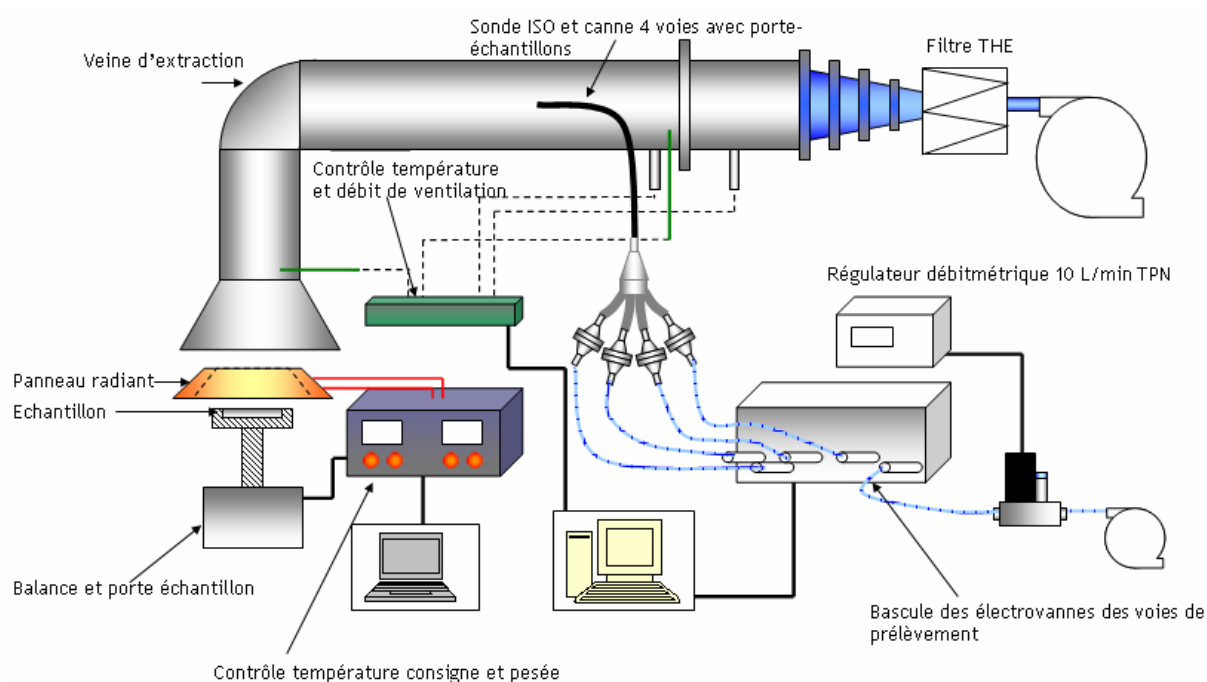


Figure I-21 : Cône calorimètre modifié du LPMA

En ce qui concerne la contamination particulaire, deux granulométries de particules d'alumine ont été employées ; ces granulométries ont été obtenues par des mesures à l'impacteur Andersen, présenté dans le tableau 6.

Tableau 6 : caractéristiques des poudres utilisées par Ouf et al.

Référence de la poudre	Diamètre Aérodynamique Médian en Masse (μm)	Diamètre équivalent en volume (μm)
MTU110	1,75	0,7
SPM102	7,5	3,6

Le dépôt a été réalisé par sédimentation avec l'appareillage représenté figure I-5. L'analyse de la fraction mise en suspension a été réalisée par prélèvement sur filtres à l'extraction, ainsi que par analyse du contenu en aluminium du résidu de dégradation (présenté figure I-22 pour les deux combustibles étudiés).

Il apparaît que l'analyse du résidu n'est pas fiable. En effet, les masses d'aluminium mesurées pour le PMMA sont infimes alors que des traces de dépôt d'alumine sont clairement visibles dans le porte-échantillon. Une explication possible réside dans un mauvais choix d'acide pour la mise en solution avant analyse (acide nitrique). Dans le cas du polycarbonate, le résidu est carbonisé au four avant dissolution. L'acide utilisé étant le même, les résultats obtenus sont eux aussi entachés d'erreurs.

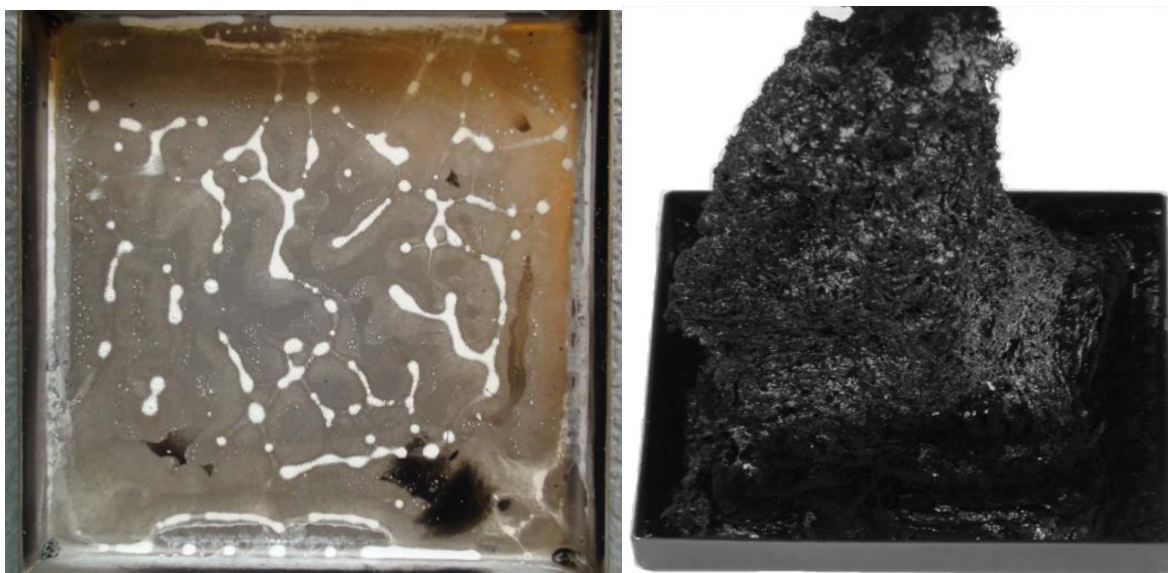
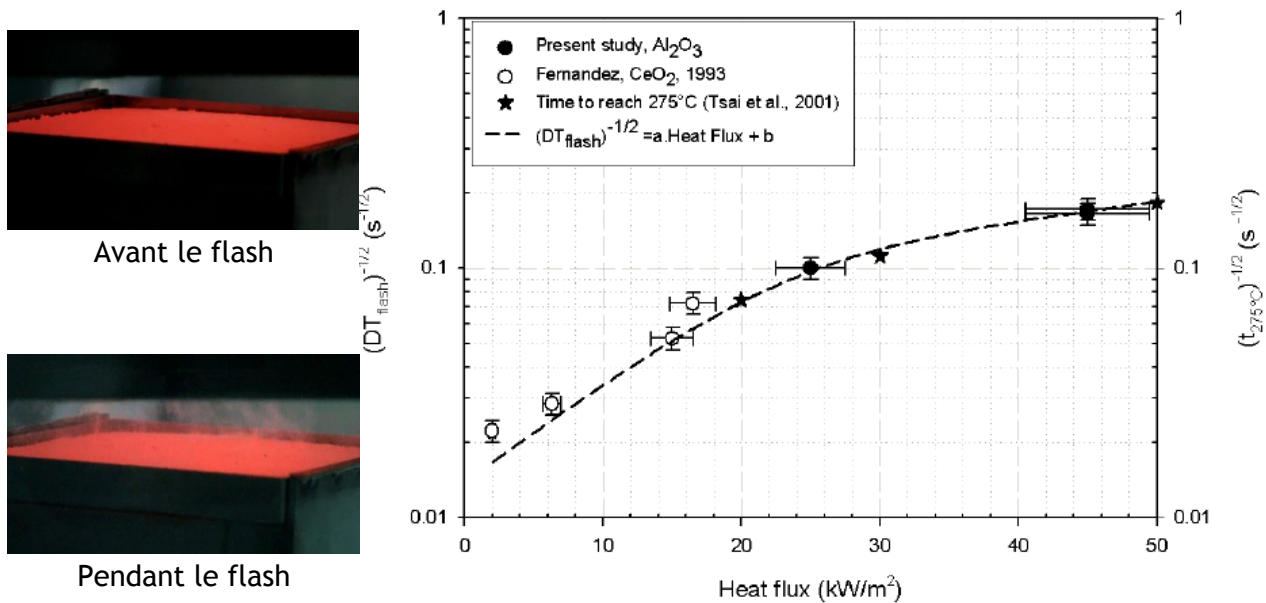


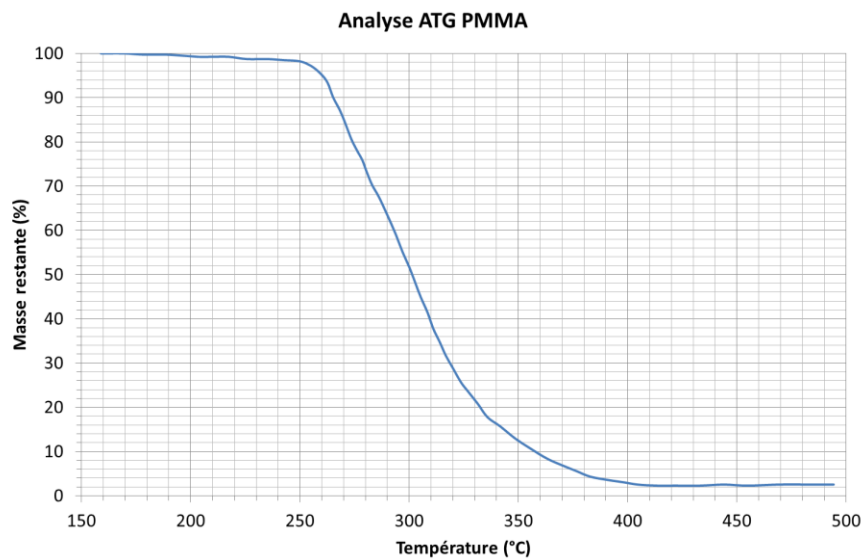
Figure I-22 : Résidu en fin de dégradation du PMMA (gauche) et du PC (droite)

De nombreuses observations ont été réalisées et ont permis d'identifier visuellement le flash d'émission de particules (apparition de volutes blanches au-dessus de l'échantillon), uniquement dans le cas du PMMA. Aucune observation ne permet d'identifier un flash d'émission pour le PC. Une corrélation a été établie entre le délai d'apparition du flash

d'émission et le flux incident, dans le cas du PMMA. La figure I-23 représente ces observations et la corrélation associée.



Il faut noter le lien fait avec la température de surface de 275°C, qui est la température de début de perte de masse d'un échantillon de PMMA lors d'une analyse thermogravimétrique (Laachachi *et al.*, 2005, données présentées figure I-24). L'échantillon ne commençant à perdre de la masse qu'au moment de l'éclatement des bulles, il semble plausible de considérer que le flash d'émission est corrélé en cinétique avec la perte de masse. On remarquera que cette température est plus élevée que celle de 180°C rapportée par Pickering (figure I-15). Cet écart peut s'expliquer par une différence dans le combustible (également du PMMA mais provenant d'un fabricant différent).



Une étude paramétrique a été menée afin d'identifier l'effet du flux thermique incident et de la granulométrie du simulant sur la fraction mise en suspension, pour les deux combustibles employés. La figure I-25 résume cette analyse.

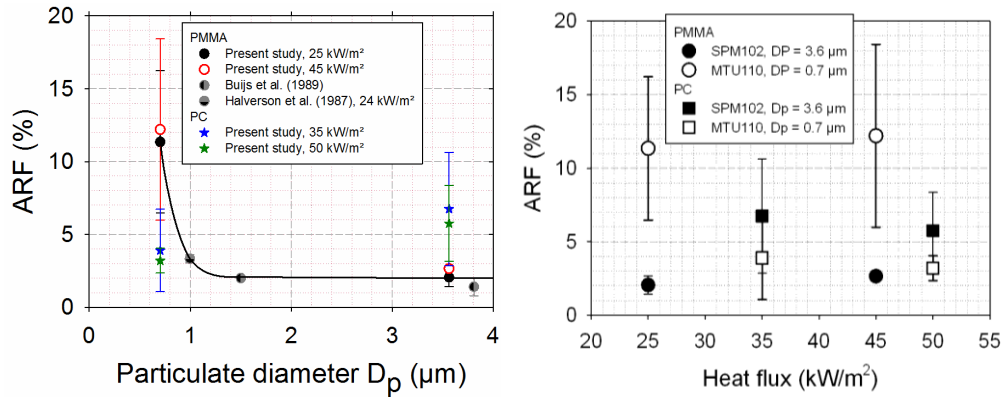


Figure I-25 : Evolution de l'ARF_{filtre} en fonction de différents paramètres expérimentaux

Il apparaît que la fraction mise en suspension diminue quand le diamètre équivalent en volume des particules augmente. Ce phénomène va à l'encontre des observations de mise en suspension par écoulement d'air (Biasi *et al.*, 2001). L'écoulement d'air n'est donc pas le seul paramètre impactant la mise en suspension en situation d'incendie. La tendance de la courbe (dans le cas du PMMA) semble indiquer un phénomène à seuil, mais le manque de données expérimentales ne permet pas de poser une conclusion fiable.

On remarquera également que les valeurs d'ARF obtenues sont peu sensibles au flux incident, qui n'a donc pas d'effet sur la fraction totale émise.

I.4 INSTALLATIONS À GRANDE ÉCHELLE

I.4.1 Travaux de Fernandez

Sur la base des travaux réalisés à petite échelle, Fernandez a réalisé des essais à grande échelle, toujours avec un combustible en position verticale. Ces essais sont réalisés dans une enceinte de 84 m^3 représentée figure I-26, en ventilation naturelle avec un débit d'air mesuré de $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, en auto-inflammation. Le flux thermique incident a été choisi afin d'avoir la même vitesse de perte de masse par unité de surface que pour l'essai de référence à petite échelle, soit $0,15 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Pour référence, sur la figure I-26 :

- 3 : porte-échantillon
- 4 : balance
- 5 : thermocouples

- 6 : panneau radiant à gaz
- 7 : point de prélèvement aérosol
- 8 : point de prélèvement gaz

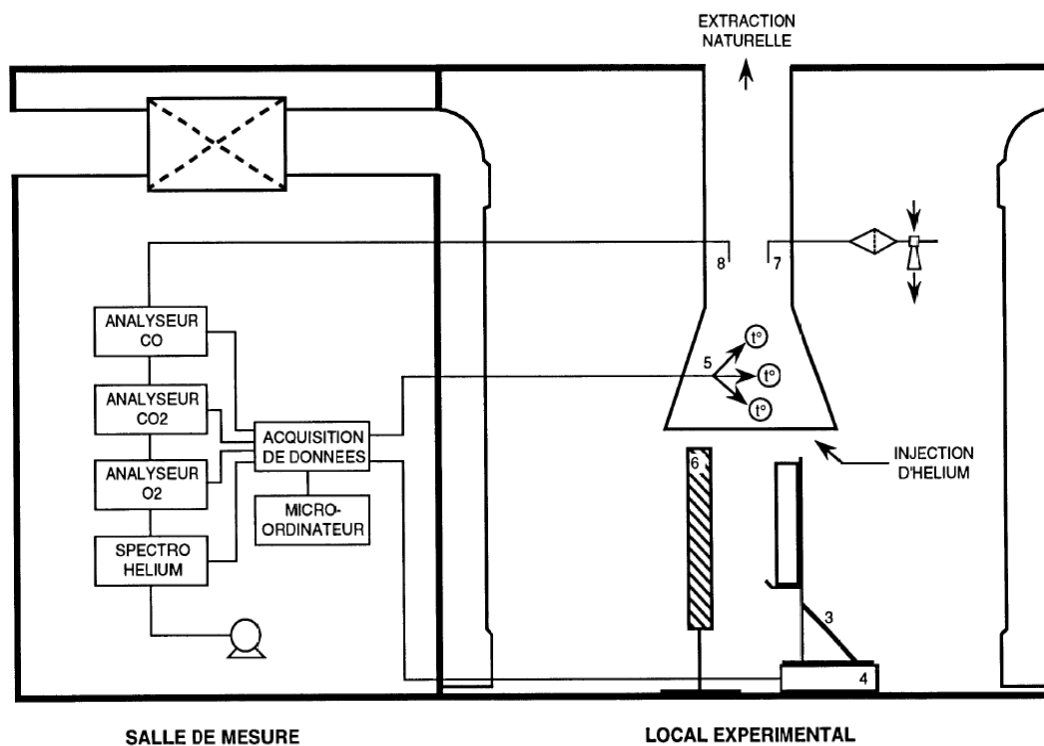


Figure I-26 : Système expérimental pour l'étude à grande échelle de Fernandez

La cinétique d'émission est conservée, avec un pic d'émission caractéristique au début de la dégradation thermique. Les valeurs d'ARF obtenues dans cette configuration expérimentale sont beaucoup plus élevées ($\approx 50\%$) que dans l'étude à petite échelle ($\approx 15\%$). Cette différence serait due à la vitesse de perte de masse (en g.min^{-1}) plus élevée (9 fois supérieure, voir figure I-27), bien que la perte de masse par unité de surface soit constante à $0,15 \text{ g.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. La figure I-27 résume les résultats des deux études de Fernandez à petite et grande échelle (là encore exprimé en moyenne temporelle).

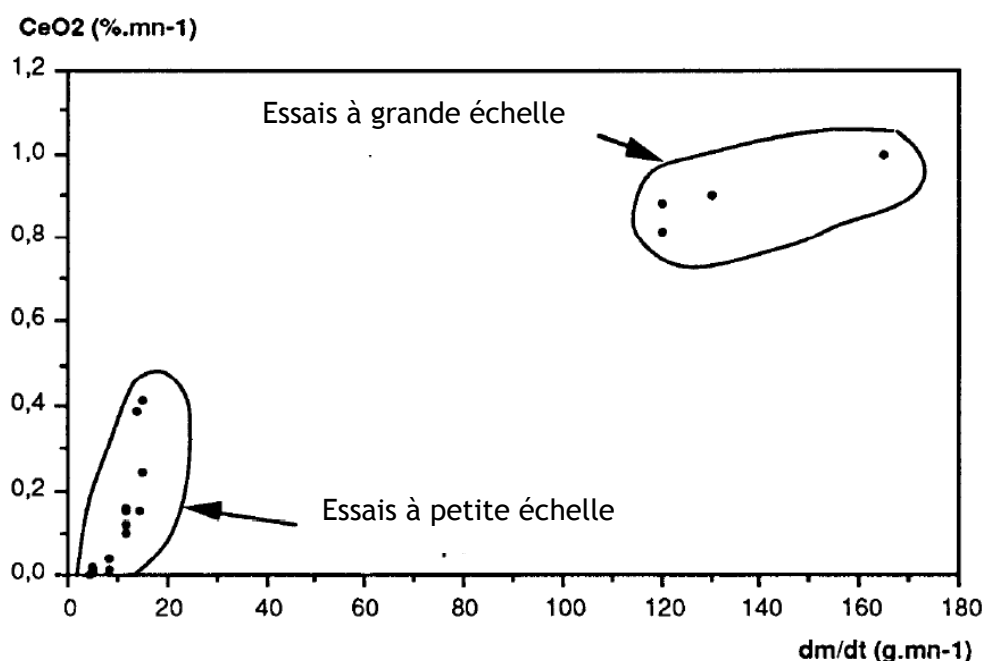


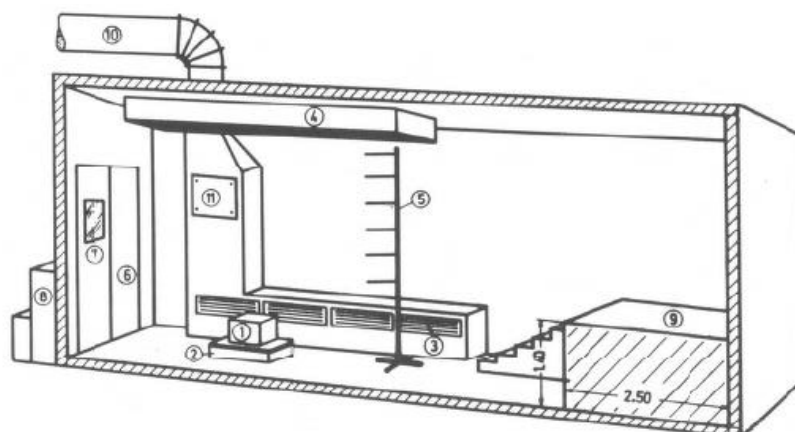
Figure I-27 : Débit moyen d'émission de l'aérosol en fonction du taux moyen de perte de masse de l'échantillon

Il semble que la relation entre le taux de mise en suspension et la vitesse de perte de masse soit de type logarithmique. Cependant, cette hypothèse n'a pas pu être confirmée par manque de données dans le domaine intermédiaire de perte de masse (20 - 100 g.min⁻¹). Il est néanmoins possible que la perte de masse ne soit pas le seul paramètre influant sur le taux de mise en suspension. La différence d'échelle entre les deux études (petite et grande échelle) entraîne des différences d'ordre aéraulique qui peuvent également être à l'origine de l'écart observé.

1.4.2 Travaux de Buijs & Chavanne de Dalmassy

Les auteurs (Buijs & Chavanne de Dalmassy, 1988) ont étudié plusieurs scénarios de remise en suspension à grande échelle. Leur installation est conçue pour réaliser de manière reproductible la combustion complète d'un ensemble de 5 plaques de PMMA horizontales, placées les unes au-dessus des autres (écart 100 mm). La chambre (présentée figure I-28) a un volume de 171 m³ et est ventilée mécaniquement avec un débit ajustable entre 450 et 3000 m³.h⁻¹.

L'objectif de cette étude est de déterminer des fractions mises en suspension à partir de différents substrats correspondants à des matériaux présents dans les BAG. La contamination n'est donc pas toujours directement réalisé sur le PMMA, mais dans certains essais les matières étudiées (acier, acier peint, polycarbonate, polyéthylène et néoprène), contaminées par le simulant (mélange d'oxyde de cérium et d'euprémium) sont placées au-dessus du combustible. La teneur en contaminant sur les filtres de prélèvement et dans le résidu est mesurée par activation neutronique de l'euprémium.



- | | |
|---------------------------|-----------------------------------|
| 1 : combustible | 7 : fenêtre |
| 2 : balance | 8 : poste de contrôle |
| 3 : soufflage | 9 : plateforme pour instruments |
| 4 : extraction | 10 : conduit de ventilation |
| 5 : support thermocouples | 11 : accès filtres de prélèvement |
| 6 : porte | |

Figure I-28 : Enceinte expérimentale de Buijs & Chavanne de Dalmassy

La puissance du feu obtenu est située de manière reproductible entre 0,55 et 0,65 MW, pour tous les débits de ventilation considérés. L'allumage est réalisé par un petit volume d'alcool et les paramètres typiques (perte de masse de l'échantillon, concentration de fumées et concentration de simulant) mesurés lors de l'expérience sont présentés sur la figure I-29.

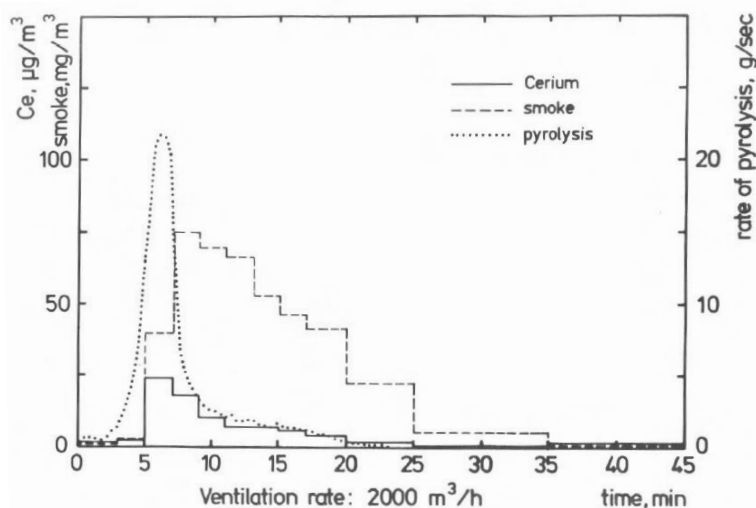


Figure I-29 : Débits typiques obtenus lors des essais de combustion de PMMA contaminé par l'oxyde de cérium

Les valeurs d' ARF_{filtre} mesurées dans ces expériences vont de 0,2 à 5,9 %, avec des valeurs d' ARF_{yield} comprises entre 37 et 87 %. Dans le cas où le simulant est déposé directement sur le PMMA, la cinétique d'émission de type flash est observée.

Des observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur les particules avant le dépôt (figure I-30, à gauche) et sur les filtres de prélèvement (figure I-30, à droite). Ces observations ont permis de prouver qu'il n'y avait pas d'interaction entre les particules simulantes et les particules de suie. De plus, la morphologie et la taille des particules n'ont pas été modifiées par la combustion et l'analyse EDX n'a montré aucune modification chimique.

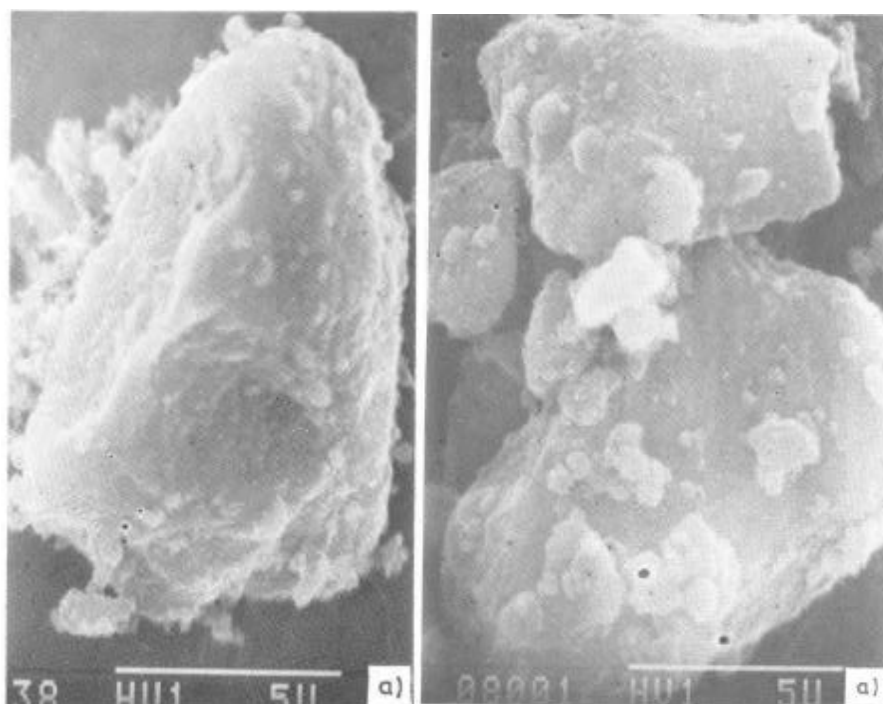


Figure I-30 : Particules de simulant (oxyde de cérium et d'euporium) avant et après combustion

I.5 ANALYSE COMPARATIVE DES DIFFÉRENTES ÉTUDES

I.5.1 Fraction mises en suspension

Le tableau 7 présente les résultats obtenus dans les différentes études citées. La différence entre les deux définitions de la fraction mise en suspension apparaît nettement dans ces résultats. Il apparaît assez clairement aussi que la mesure sur filtre à l'extraction n'est pas la meilleure manière de déterminer la fraction mise en suspension. Cette mesure est en effet très dépendante des conditions de transport et de dépôt des particules dans l'appareillage expérimental.

A l'inverse, l'analyse du résidu permet d'obtenir une valeur d'ARF beaucoup plus représentative du coefficient C1 tel que défini au I-1. Cependant, cette analyse peut être difficile à réaliser dans les cas où la dégradation du combustible génère un résidu volumineux (cas du PC). De plus, l'analyse du résidu ne peut être réalisée qu'en fin d'essai, et ne rend donc pas compte de la cinétique d'émission.

Tableau 7 : résultats expérimentaux de la littérature

Référence	Type de particules	ARF _{filtre}	ARF _{Yield}
Buijs & Chavane de Dalmassy (1988)	Oxyde de cérium et d'euporium	0,5 à 2 %	57 à 74 %
Pickering (1986, 1987, 1989)	Oxyde d'uranium et de plutonium	1,5 à 2 %	25 %
Halverson <i>et al.</i> (1987)	Oxyde d'uranium	0,25 à 4,5 %	-
Fernandez & Burghoffer (1995)	Oxyde de cérium	0,4 à 5,05 % (Pyrolyse) 0,46 à 16,7 % (Combustion)	1,3 à 21,3 % (Pyrolyse) 0,2 à 21,3 % (Combustion)
Fernandez (1993) (enceinte de 84 m ³)	Oxyde de cérium	38,3 à 56 %	44 à 58 %
Ouf <i>et al.</i> (2009a, 2009b, 2013)	Oxyde d'aluminium	PMMA : 2,1 à 11,4 % (Pyrolyse) 2,7 à 12,2 % (Combustion)	PMMA : 94,3 à 99,96 % (Pyrolyse) 96,2 à 99,95 % (Combustion)
		PC : 3,9 à 6,8 % (Pyrolyse) 3,2 à 5,8 % (Combustion)	PC : 1,3 à 79 % (Pyrolyse) 2,9 à 77,1 % (Combustion)

I.5.2 Cinétique d'émission

I.5.2.1 Cas du PMMA

Comme précisé précédemment, la mise en suspension d'un contaminant particulaire déposé sur du PMMA présente une cinétique d'émission particulière. Une très forte émission de particules a été observée par la totalité des auteurs au début de la dégradation thermique du substrat. Cette cinétique est présente en pyrolyse seule et durant la phase de pyrolyse avant auto-inflammation.

Il a été souligné que, dans les essais de Ouf *et al.* (2013), le flash d'émission correspond à la température de 275°C en surface (voir figure I-23). Cette valeur diffère sensiblement de la plage d'efficacité de Pickering (180 - 210°C). Cette différence est inexpliquée, mais il faut remarquer que, dans l'expérience de Pickering, la nucléation de la bulle est provoquée par un afflux d'air comprimé, ce qui ne correspond pas à une véritable nucléation homogène telle qu'elle a lieu dans la couche chauffée.

Dans l'étude de Fernandez (1993), le taux moyen de mise en suspension en situation de combustion apparaît relativement bien corrélé au débit massique moyen de combustible. Cette tendance est également présente dans les essais à grande échelle de Buijs *et al.* (1988). Il faut cependant noter que cette corrélation n'apparaît pas dans les essais de Ouf *et al.* (2013). La figure I-31 représente une comparaison des résultats de Fernandez (1993) et Ouf *et al.* (2013). L'origine de cette différence n'a pas encore été identifiée mais il est possible que la différence d'orientation joue un rôle dans l'écart observé.

Dans les travaux de Fernandez, l'échantillon est en position verticale, ce qui amplifie l'écoulement de convection sur la face exposée au flux (qui est également la face contaminée) et peut conduire à une part plus importante de l'aérodynamique au phénomène global de mise en suspension. De plus, les essais présentant un débit massique de combustible important correspondent à des situations de combustion, où la flamme va également augmenter la vitesse de l'écoulement d'air. Cette dépendance au débit de combustible serait en réalité une dépendance à l'écoulement induit par un flux thermique plus important et la présence de la flamme.

Cette différence de configuration expérimentale peut également expliquer pourquoi l'effet de seuil lié à la taille des particules identifié par Ouf *et al.* (2013) n'est pas présent dans les travaux de Fernandez.

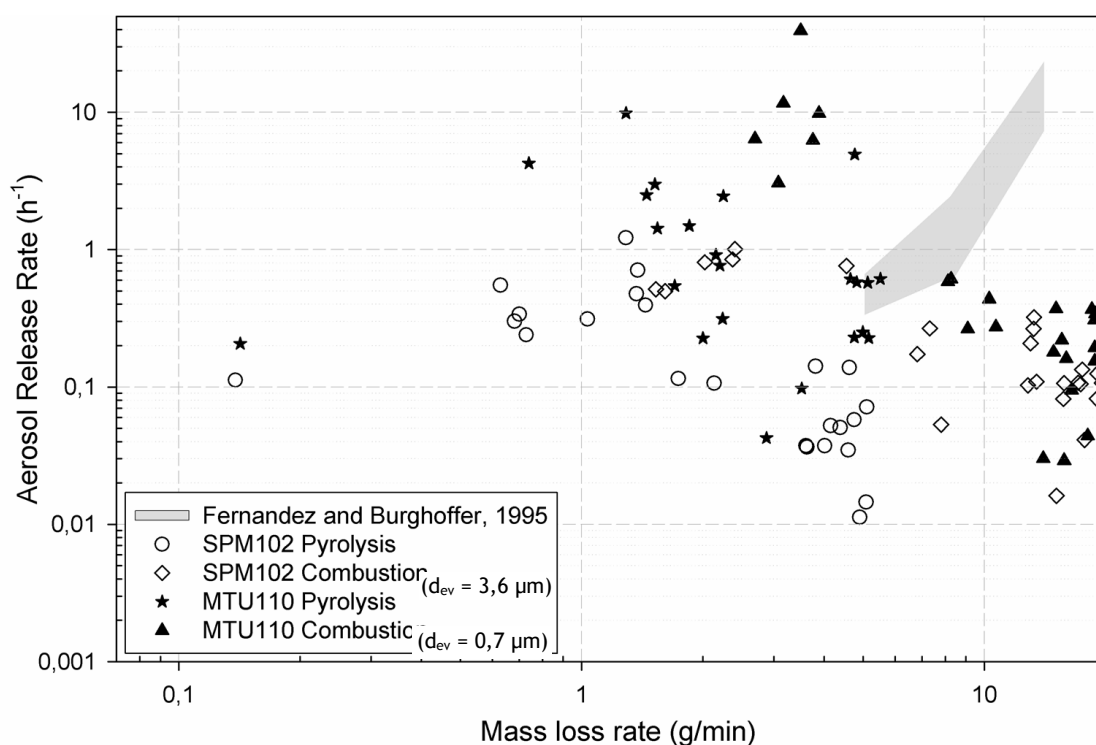


Figure I-31 : Evolution du taux de mise en suspension en fonction du débit massique de combustible (PMMA) (Ouf et al., 2013)

I.5.2.2 Cas du PC

Pour le PC, aucune cinétique particulière d'émission n'a été identifiée. Il existe très peu d'études de la mise en suspension avec ce combustible, à notre connaissance seules les études de Ouf *et al.* (2013) et Buijs *et al.* sont disponibles. La figure I-32 représente les résultats obtenus par Ouf *et al.* Aucune dépendance majeure de la fraction totale remise en suspension n'a pu être identifiée dans le cadre de ces essais.

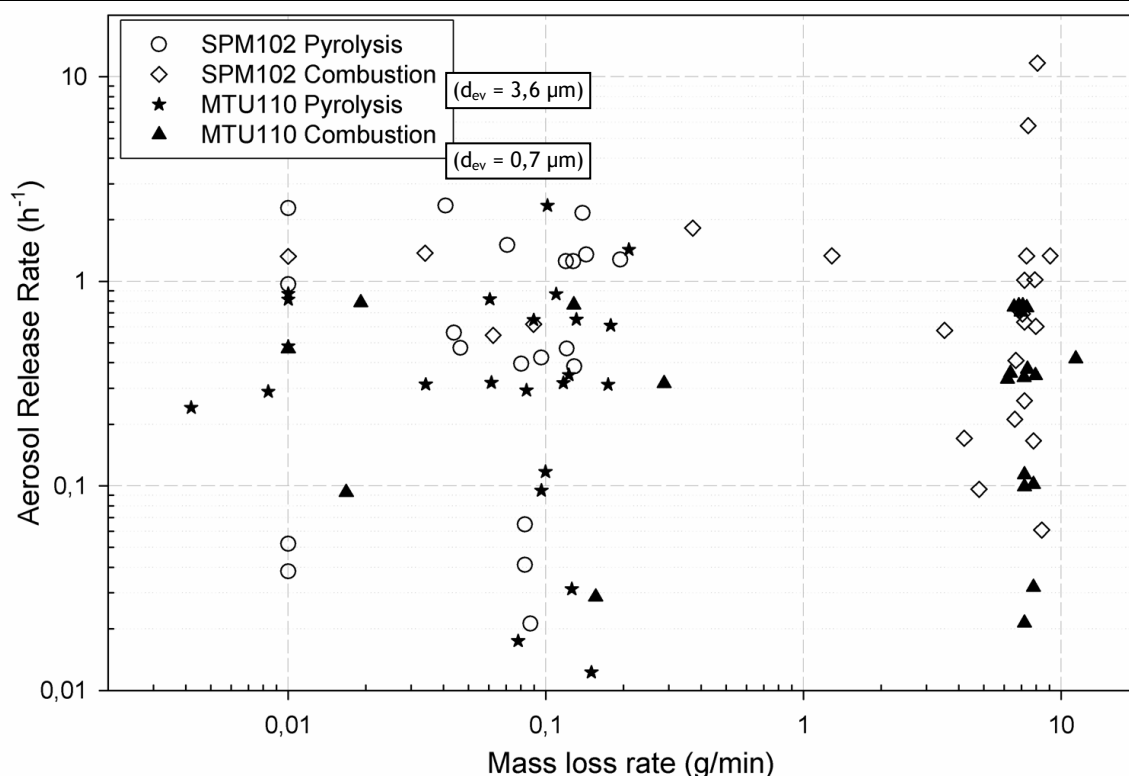


Figure I-32 : Evolution du taux de mise en suspension en fonction du débit massique de combustible (PC) (Ouf et al., 2013)

1.5.3 Analyse critique de l'état de l'art

En l'absence de technique expérimentale permettant de mesurer *in-situ* l'émission d'aérosols, il est difficile de quantifier précisément l'impact des différents paramètres et d'expliquer les différences observées entre les études présentées. Les méthodes employées pour analyser les filtres et les résidus de combustion manquent également de fiabilité, ceci est souligné par la forte dispersion des résultats expérimentaux (voir le tableau 7). Le manque de mesures cinétiques complique l'identification des relations entre les phénomènes liés à la dégradation thermique et l'émission des particules. L'utilisation de moyens métrologiques différents (notamment optiques) permettrait d'améliorer la qualité métrologique des résultats.

Les résultats présentés dans ce chapitre permettent d'identifier les phénomènes impactant la mise en suspension en situation d'incendie :

- aéraulique,
- bullage,
- piégeage.

D'autre part, nous pouvons identifier certains des paramètres influents, qu'il sera nécessaire de contrôler :

- ventilation,
- flux thermique incident,
- interactions particule-substrat (solide et fluidifié),
- caractéristiques physico-chimiques du combustible et du simulant (granulométrie dans la gamme 0,3 - 10 μm).

L'utilisation du débit de ventilation seul comme paramètre influant sur la mise en suspension des particules est discutable. Si l'on souhaite décrire les phénomènes provoquant la libération et le transport des particules, la vitesse et le régime de l'écoulement en paroi sont des paramètres plus pertinents.

Le phénomène de piégeage traduit une certaine forme d'affinité entre les particules et le milieu fondu. En effet, la gravité seule ne peut pas expliquer ce déplacement des particules dans la matrice polymère, l'origine est probablement une forme d'interaction de surface entre les particules et le polymère. Les phénomènes d'interactions capillaires entre le polymère dégradé et les particules sont à considérer.

Il est clair que le piégeage va agir en concurrence avec la mise en suspension, mais la cinétique du piégeage est probablement plus lente (d'où le flash d'émission). Il est possible que le piégeage soit lui aussi lié au phénomène de bullage, mais aucune étude n'a été identifiée sur cette problématique.

En l'absence d'étude similaire impliquant des contaminants actifs (seules les études de Pickering et Halverson *et al.* impliquent des particules actives), il est difficile de justifier rigoureusement le choix des simulants. Dans la plupart des cas, on considère que la représentativité en termes de granulométrie est suffisante. Aucun critère d'ordre physico-chimique de définition du simulant n'est retenu.

Concernant les propriétés du combustible, la plupart des études se bornent à donner le nom générique « PMMA », sans préciser le fabricant, la référence de produit, la nature des additifs et la méthode de polymérisation (ionique ou radicalaire). Chaque fabricant ayant sa propre formulation du polymère, des différences importantes peuvent apparaître dans les résultats pour des matériaux présumés identiques. Ceci est également vrai pour les propriétés physico-chimiques (tension de surface, viscosité, paramètres de la réaction de pyrolyse).

I.6 CONCLUSION

L'analyse des données existantes dans la littérature permet d'identifier les phénomènes prépondérants dans l'analyse de mise en suspension en situation d'incendie. Ces phénomènes incluent la turbulence, le bullage du PMMA et l'intumescence du PC, l'entraînement aérodynamique des particules et le piégeage des particules dans le polymère dégradé. Ces phénomènes devront être quantifiés indépendamment (autant que possible) avant d'être intégrés à un modèle.

L'accent doit être mis sur l'étude des interactions particules-substrat et des phénomènes physiques (bullage, piégeage) intervenant à l'interface entre le dépôt de particules et la couche de polymère dégradé. Cette phase d'analyse devra être extrêmement rigoureuse, afin de prendre en compte la totalité des phénomènes.

Le choix du simulant constitue également une phase critique de cette étape. En effet, le comportement physico-chimique du couple particule-polymère est dépendant de caractéristiques spécifiques des matériaux utilisés (masse volumique, conductivité et diffusivité thermique, surface spécifique).

La prochaine étape consiste à définir un processus expérimental permettant de maîtriser les paramètres influents qui ont été identifiés. Ce processus se décomposera en quatre grandes étapes :

- sélection des particules de simulant,
- préparation des dépôts de particules sur les échantillons,
- dégradation thermique contrôlée des échantillons,
- analyse des résidus et des prélèvements sur filtres.

L'appareillage expérimental à utiliser sera défini afin de réaliser ces étapes, et se décomposera en deux équipements expérimentaux, un pour le dépôt des particules et un pour la dégradation thermique. La conception de ces dispositifs devra permettre des améliorations sensibles sur le plan métrologique par rapport aux dispositifs existants.

II. MATÉRIAUX ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

II.1 MATÉRIAUX

II.1.1 *Caractéristiques du polymère*

Afin de disposer des grandeurs caractéristiques de la dégradation du polymère (POLICRIL, DELIRE S.A.), plusieurs systèmes métrologiques spécifiques ont été utilisés et sont détaillés dans les sections suivantes. Les données recueillies lors de ces mesures seront utilisées comme paramètres d'entrée du modèle théorique.

II.1.1.1 *Conductivité thermique*

La conductivité thermique du PMMA a été déterminée par la méthode flash (Parker *et al.*, 1961). Cette technique consiste à éclairer très brièvement la face avant d'un échantillon de matière (ici avec un laser pulsé) et de mesurer l'évolution de la température de la face arrière avec un pyromètre. A partir du thermogramme, on ajuste un modèle théorique en faisant varier la diffusivité thermique pour que le résultat de ce modèle corresponde à la mesure. Le résultat de cette inversion permet d'obtenir une valeur de diffusivité thermique, qui est une grandeur caractéristique définie par :

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \quad (5)$$

- a est la diffusivité thermique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- λ est la conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- ρ est la masse volumique ($\rho = 1190 - 0,6 \cdot T \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ - Stoliarov *et al.*, 2009)
- C_p est la capacité calorifique du matériau ($C_p = 1120 + 2,4 \cdot T \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ - Stoliarov *et al.*, 2009)

Toutes ces grandeurs pouvant être considérées comme dépendantes de la température, ces mesures ont été réalisées pour différentes températures. A partir de modélisation des valeurs de la masse volumique et de la capacité calorifique en fonction de la température (Stoliarov *et al.*, 2009), la conductivité thermique est calculée. La figure II-1 présente le résultat obtenu, la loi de variation qui sera utilisée dans le code de calcul, ainsi que des données issues de la littérature.

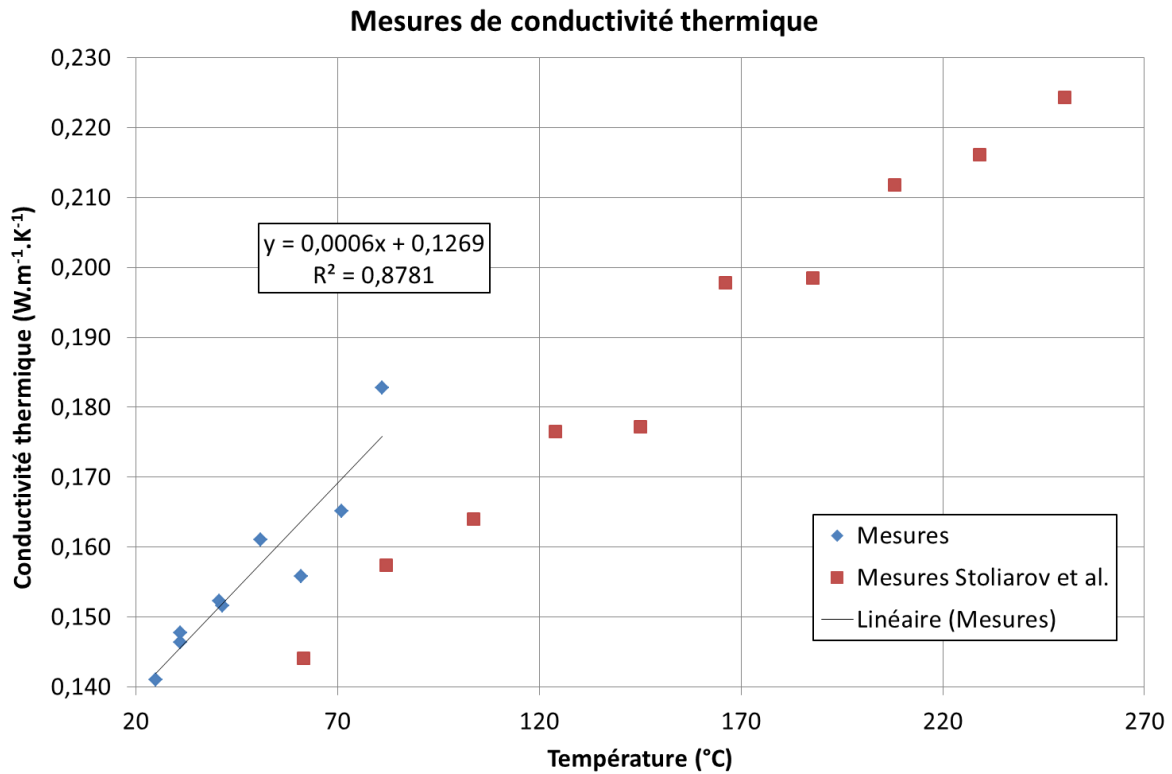


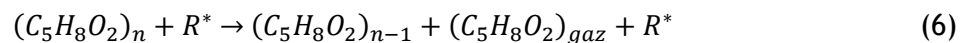
Figure II-1 : Mesures de conductivité thermique et corrélation associée

Dans la littérature (Stoliarov *et al.*, 2009), la conductivité thermique apparaît comme suivant une loi linéaire de la température jusqu'au démarrage de la dégradation thermique. Le dispositif de mesure utilisé ici ne permet pas de couvrir l'ensemble de la gamme de températures (jusqu'à 400 °C) rencontrée par le polymère lors de la pyrolyse ou de la combustion. A défaut, la corrélation présentée ici sera considérée valide sur toute la plage de température.

II.1.1.2 Paramètres de la loi d'Arrhenius

La modélisation de la réaction chimique de pyrolyse du polymère constitue une étape cruciale dans la représentation globale de la dégradation thermique. Il est donc important de s'assurer de la fiabilité des paramètres intervenant dans cette réaction.

Dans la littérature, la pyrolyse du PMMA est considérée comme une réaction de dépolymérisation, qui est initiée par un radical qui va arracher le dernier maillon de la chaîne macromoléculaire. Cette réaction est généralement modélisée comme une réaction endothermique du premier ordre, pouvant être représentée par une loi d'Arrhenius :



$$k_D = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (7)$$

- k_D est la constante de réaction (s^{-1})
- A est le facteur pré-exponentiel (s^{-1})

- E_a est l'énergie d'activation de la réaction (J.mol^{-1})
- R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- T est la température (K)

Dans la littérature, on trouve beaucoup des données très diversifiées sur les deux paramètres A et E_a . Généralement, les valeurs de E_a sont assez proches les unes des autres entre les différents auteurs. En revanche, les valeurs de A varient énormément d'une publication à l'autre (plusieurs ordres de grandeurs). De plus, les résultats peuvent dépendre de la méthode utilisée (Kissinger, 1957).

Afin de modéliser fidèlement le comportement du polymère, des mesures de ces paramètres de dégradation ont été réalisées. L'appareil utilisé est un microcalorimètre à flux de combustion par pyrolyse (PCFC - Lyon & Walters, 2004), qui permet de réaliser la pyrolyse d'une faible masse (quelques mg) de polymère dans un four dont la rampe de température est contrôlée, le tout en atmosphère inerte. Un schéma de principe de cet appareil est présenté sur la figure II-2. Le gaz de pyrolyse est ensuite emmené dans un second four, dit de combustion, où une injection d'oxygène est réalisée. Suivant la technique de la calorimétrie par consommation d'oxygène (Huggett, 1980), l'analyse de la fraction d'oxygène restante en aval permet de remonter au taux de dégagement de chaleur de la combustion. En effet, pour la plupart des combustibles, la consommation d'un gramme d'oxygène par combustion dégage environ 13kJ d'énergie thermique.

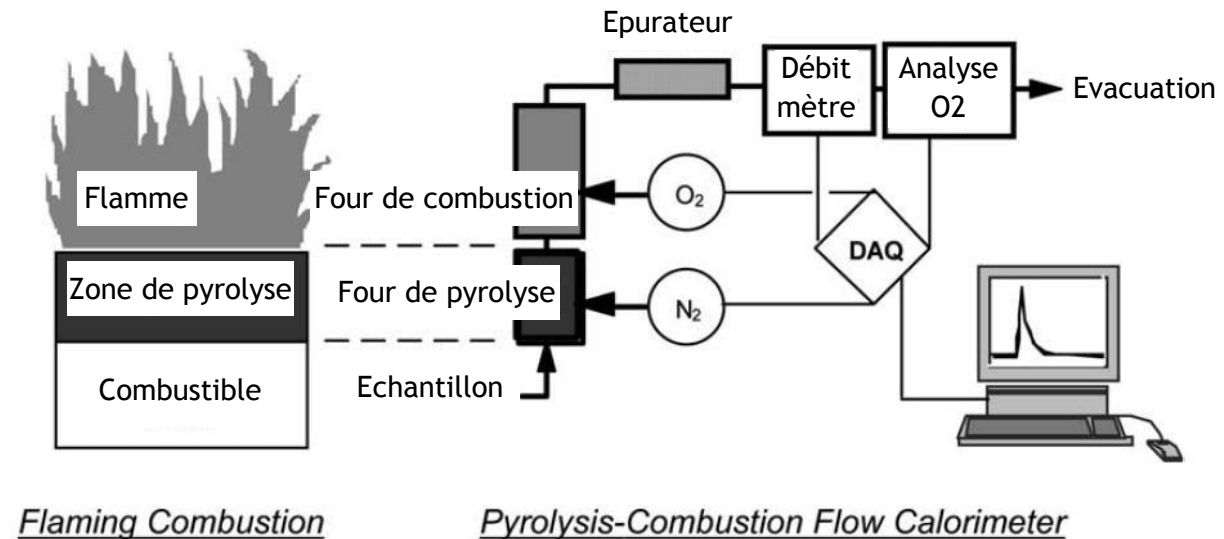


Figure II-2 : Schéma de principe du PCFC

A partir de ces mesures de taux de dégagement de chaleur, il est possible de remonter à la constante de réaction, en faisant une hypothèse sur la valeur de la chaleur de combustion du polymère (Walters *et al.*, 2000). La figure II-3 résume les résultats obtenus avec le PCFC, en termes de logarithme de la constante de réaction k_D , en fonction de l'inverse de la température, pour différentes vitesses de chauffe. Dans cette représentation, une loi d'Arrhenius est représentée par une droite.

On remarque que la courbe correspondant à une vitesse de chauffe de 5 K.s^{-1} s'écarte de l'ensemble des autres courbes. Ceci s'explique par le fait que la vitesse de chauffe de 5 K.s^{-1} est trop importante pour assurer une bonne homogénéité de la température dans l'échantillon. En conséquence, la cinétique décrite par cette courbe est à la fois une cinétique thermique et une cinétique chimique, et il n'est pas possible dans ce cas de décorréliser l'une de l'autre

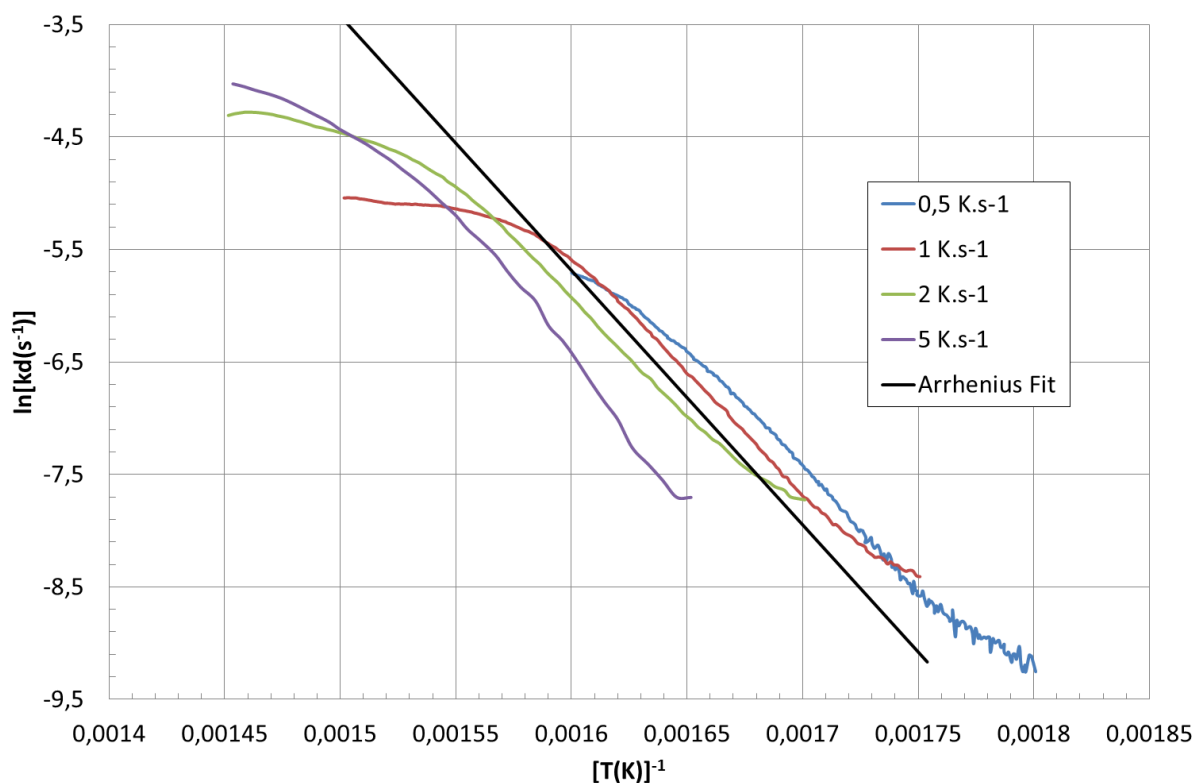


Figure II-3 : Mesures des paramètres de la réaction de pyrolyse et corrélation associée

La droite noire représente l'approximation de cette réaction par une loi d'Arrhenius du 1^{er} ordre, dont les paramètres A (ordonnée à l'origine) et E_a (pente) sont présentés dans le tableau 7, avec d'autres valeurs de ces paramètres, issues de la littérature. Pour les raisons précisées ci-dessus, les données obtenues à 5 K.s^{-1} ont été exclues de l'ajustement.

Tableau 8 : paramètres de la réaction de pyrolyse

	Facteur pré-exponentiel A (s^{-1})	Energie d'activation E_a (J.mol^{-1})
Résultats PCFC	$1,75.10^{13}$	188000
Stoliarov <i>et al.</i> , 2009	$8,5.10^{12}$	188000
Ferriol <i>et al.</i> , 2003	$4,18.10^{21}$	186250
Brescianini <i>et al.</i> , 1997	$2,82.10^9$	130000

La valeur obtenue pour l'énergie d'activation est très proche de la plupart des résultats de la littérature, généralement obtenus par analyse thermogravimétrique. En revanche, on remarque la forte dispersion des valeurs du facteur pré-exponentiel.

II.1.2 *Caractéristiques physiques et granulaires des particules*

Dans cette étude, deux matériaux ont été retenus comme de possibles simulants du PuO_2 . Le premier est l'alumine (Al_2O_3), qui a déjà été utilisé dans de précédentes études (Ouf *et al.*, 2013). Afin de pouvoir comparer les résultats, les deux références utilisées dans cette étude (SPM102 et MTU 110) seront réutilisées dans les présents travaux. Deux autres références d'alumine, issues du même fournisseur, seront également utilisées (UCV22 et UCV36). Ces deux autres références sont issues d'un mode de fabrication (évaporation-condensation) différent de celui des deux premières (broyage). Ceci a un impact sur la morphologie des particules, qui sont plus sphériques pour la série UCV.

Le second matériau utilisé comme simulant est le carbure de tungstène (WC). Ce matériau a été retenu pour sa masse volumique très élevée (14700 kg.m^{-3}), qui est supérieure à celle du PuO_2 (11470 kg.m^{-3}). De plus, ce matériau présente, comme l'alumine, un caractère de stabilité en température qui permet de garantir qu'il ne sera pas altéré par les hautes températures présentes dans l'installation expérimentale.

II.1.2.1 *Techniques d'analyses utilisées*

L'analyse granulométrique des particules utilisées dans cette étude a été réalisée principalement avec deux appareils de mesures. Le premier appareil utilisé est un Multisizer 4 (Beckman Coulter), basé sur le principe de comptage à variation de résistance. Cet appareil et son principe de fonctionnement sont détaillés sur la figure II-4.

L'idée de base est d'utiliser le déséquilibre électrique créé localement par la présence d'une particule dans un électrolyte (ISOTON II). En faisant passer cette solution contenant des particules dans un intervalle entre deux électrodes, le changement d'impédance provoqué par le passage de la particule est détecté par une chute de courant entre les deux électrodes. Cette variation de courant est proportionnelle au volume de la particule. L'intérêt de cette technique réside dans le fait qu'elle mesure directement le volume de la particule, sans nécessité d'hypothèse préalable sur la forme de la particule et sans avoir à connaître les propriétés optiques de la particule (à la différence des méthodes basées sur la diffraction ou la diffusion par exemple).

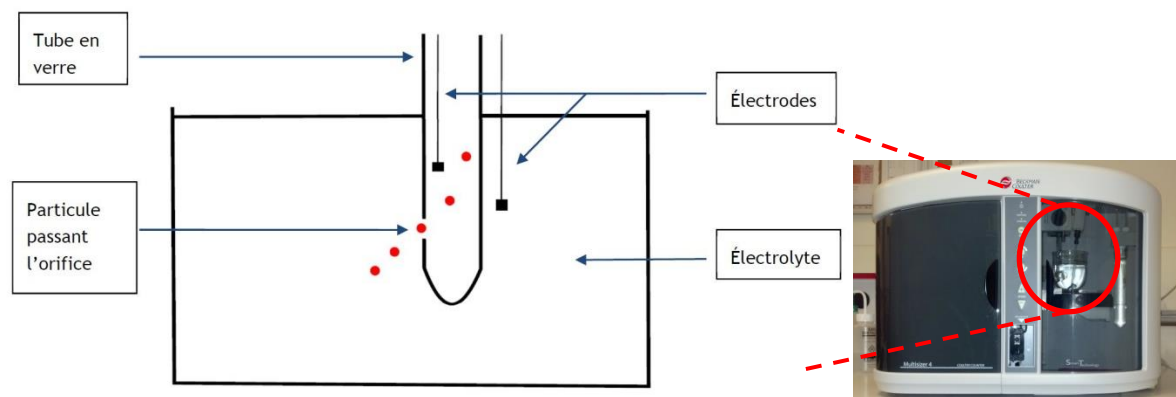


Figure II-4 : Principe de fonctionnement du système Coulter

Cet appareil présente l'avantage d'avoir une excellente résolution en taille (jusqu'à 400 classes) mais son inconvénient est qu'il dispose d'une gamme de mesure étroite, dépendante du diamètre de l'orifice de passage dans le tube de verre. Il est donc difficile de réaliser des mesures granulométriques sur des poudres présentant des dispersions très importantes (souvent le résultat de phénomènes d'agglomération des particules). De plus, la limite inférieure de mesure en taille n'est que de $0,4 \mu\text{m}$, ce qui pose des problèmes pour certaines poudres envisagées dans cette étude.

Le second équipement de mesure granulométrique utilisé est un granulomètre par diffraction laser (LS 13320, Beckman Coulter), dont le principe de mesure est présenté sur la figure II-5. Ce système est basé sur la mesure de l'intensité lumineuse diffractée à différents angles par une particule soumise à un faisceau laser incident. A partir de l'analyse de la figure de diffraction, il est possible de remonter au diamètre de la particule en appliquant la théorie de Fraunhofer (pour des particules de taille supérieure à quelques μm). Il est possible de diminuer cette limite basse en utilisant la théorie de Mie, nécessitant la connaissance des indices de réfraction (parties réelle et imaginaire), qui intègre les phénomènes de réfraction et d'absorption.

Ce système de mesure est couplé avec un système d'éclairage à polarisation et longueur d'onde variable (PIDS) qui permet, en complétant l'analyse en diffraction par celle en diffusion, de mesurer des particules de dimension submicronique jusqu'à 17 nm . Au final, la gamme de mesure de cet appareil s'étend de $0,017$ à $1800 \mu\text{m}$, mais il fournit un diamètre basé sur une approximation de sphéricité des particules. Cet appareil peut travailler en voie sèche ou en voie liquide. Les paramètres du modèle optique sont résumés dans le tableau 9.

Tableau 9 : paramètres du modèle optique de diffraction laser

	Alumine		Tungstène		Fluide (eau)
Longueur d'onde (nm)	Indice de réfraction (partie réelle)	Indice de réfraction (partie imaginaire)	Indice de réfraction (partie réelle)	Indice de réfraction (partie imaginaire)	Indice de réfraction (partie réelle)
450	1,768	0,1	3,31	-	1,332
600	1,768	0,1	3,54	-	1,332
750 (Laser)	1,768	0,1	3,84	-	1,332
900	1,768	0,1	3,29	-	1,332

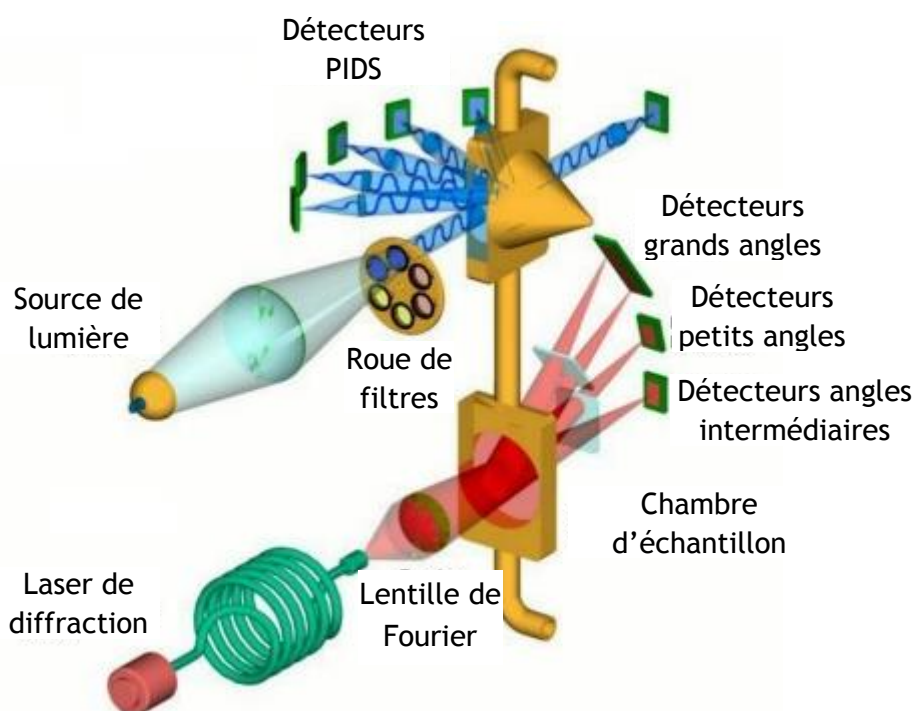


Figure II-5 : Principe de fonctionnement du granulomètre à diffraction laser

Les deux systèmes de mesure granulométrique opérant avec des particules en suspension dans un liquide, les poudres sont préparées par mise en suspension 15 à 30 minutes avant la mesure. Le mélange est agité régulièrement afin d'éviter la sédimentation et est ensuite introduit dans le système avec une pipette souple.

En plus de ces mesures granulométriques, des mesures de surface spécifique des poudres ont été réalisées, par la méthode dite BET (Brunauer-Emmet-Teller). Cette technique expérimentale permet de déterminer la surface spécifique d'une poudre en mesurant

l'adsorption d'un gaz à basse température (généralement de l'azote à 77K) sur un échantillon de poudre (BET QA3100, Beckmann Coulter).

II.1.2.2 Alumine

Les résultats des analyses granulométriques réalisées sur les poudres d'alumine utilisées dans cette étude sont présentés sur les figures II-6 et II-7. Les poudres UCV22 et SPM102 ont été étudiées avec les deux appareils de mesure granulométrique. Les poudres UCV36 et MTU110, non adaptées au Multisizer (forte présence de particules submicroniques), ont été étudiées avec le granulomètre à diffraction laser. Toutes les mesures réalisées avec le granulomètre laser l'ont été via la voie liquide, en employant des ultrasons pour séparer autant que possible les agglomérats de particules.

En complément de ces mesures de granulométrie, des observations en microscopie électronique à balayage ont également été réalisées et sont présentées sur les figures II-8 à II-11.

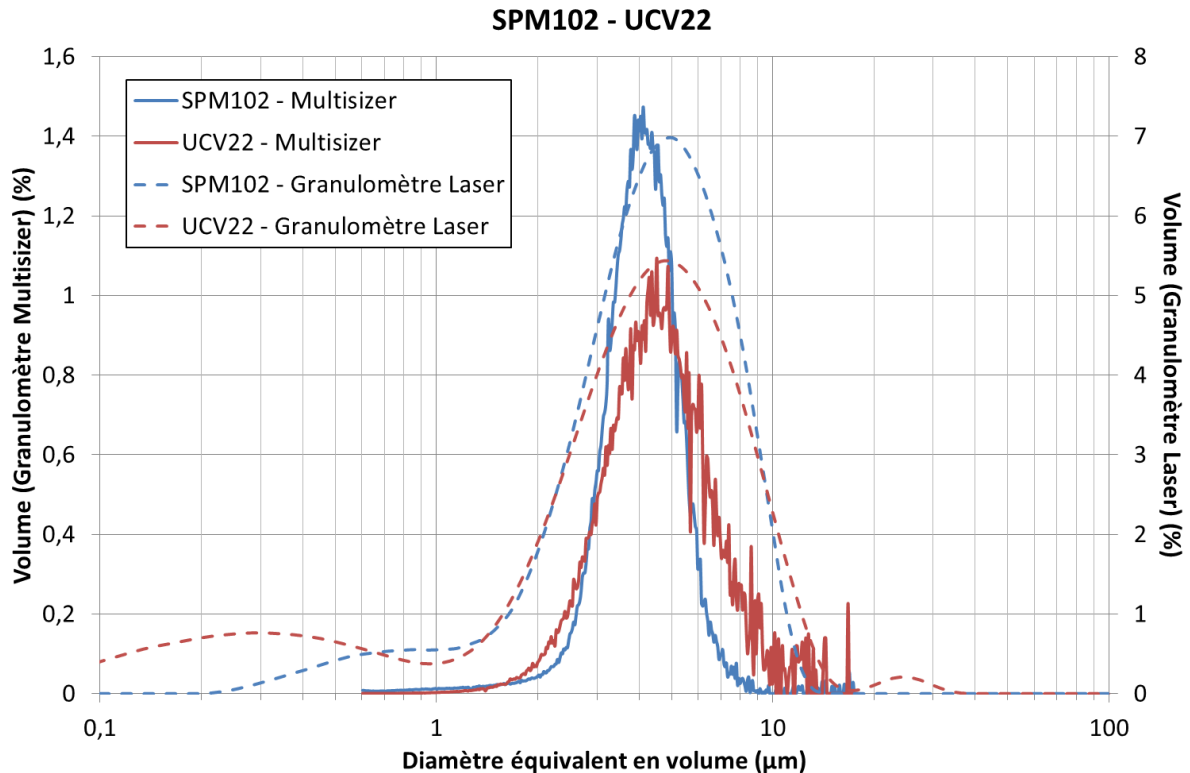


Figure II-6 : Distribution granulométrique des poudres SPM102 et UCV22

On remarquera que les distributions granulométriques obtenues par le Multisizer et par le granulomètre laser sont similaires pour chacune des poudres. Dans la suite de cette étude, on utilisera donc indifféremment l'une ou l'autre de ces granulométries.

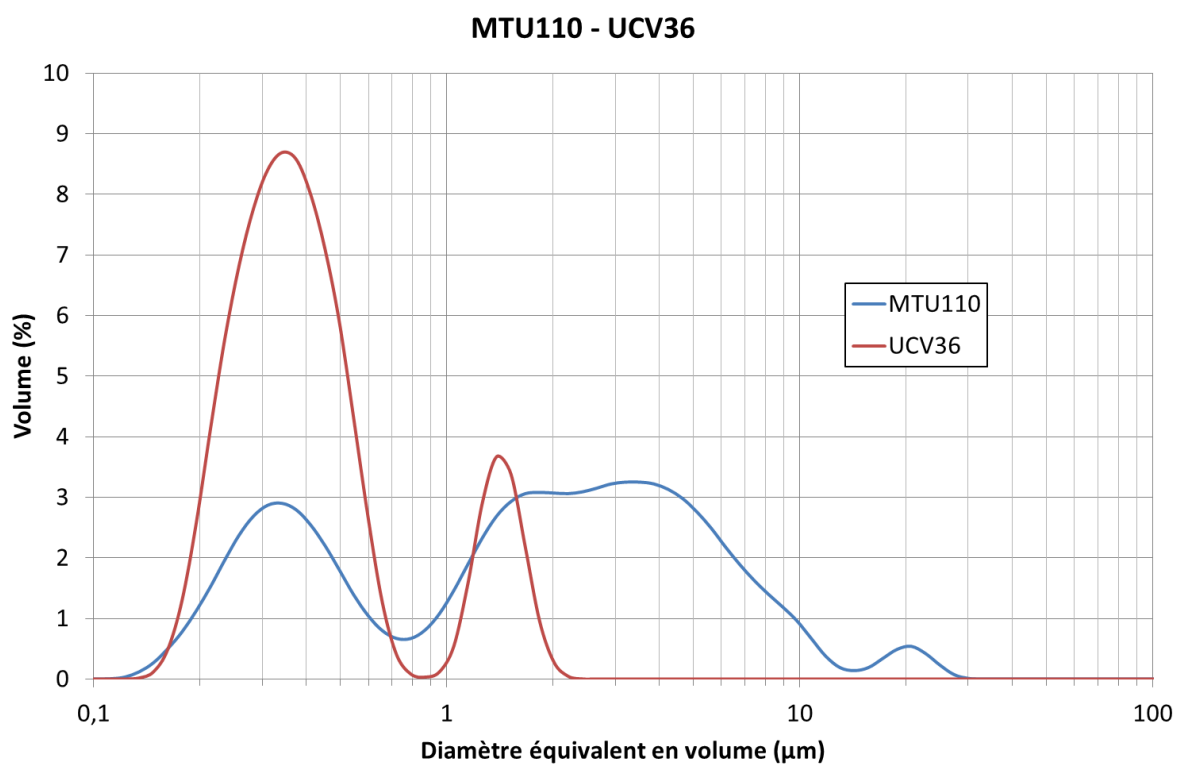


Figure II-7 : Distribution granulométrique des poudres MTU110 et UCV36

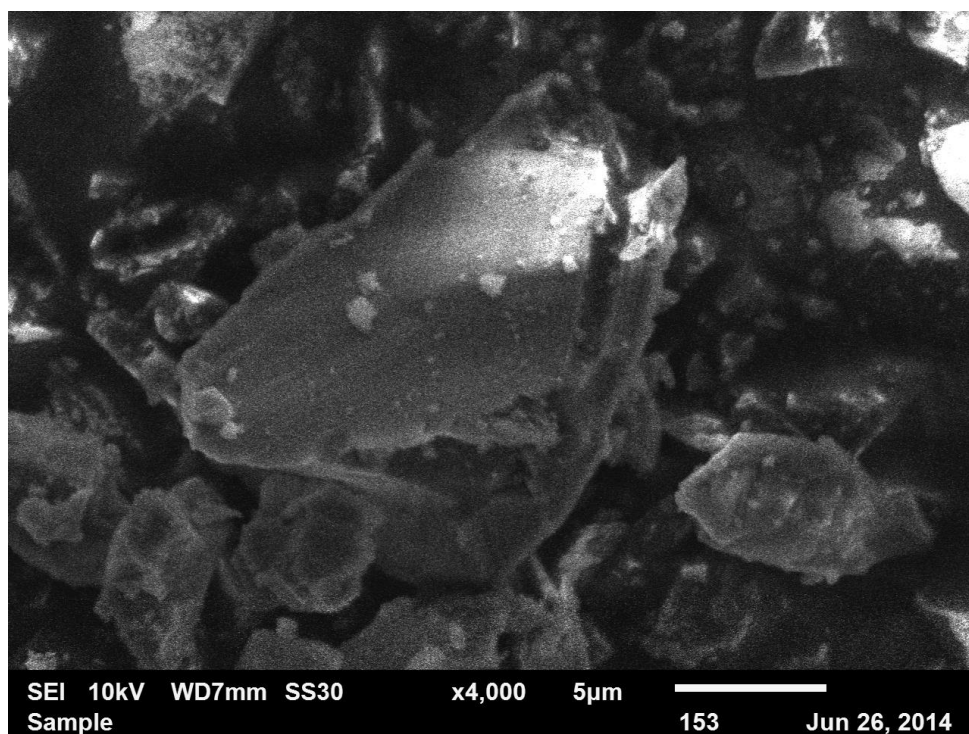


Figure II-8 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre SPM102

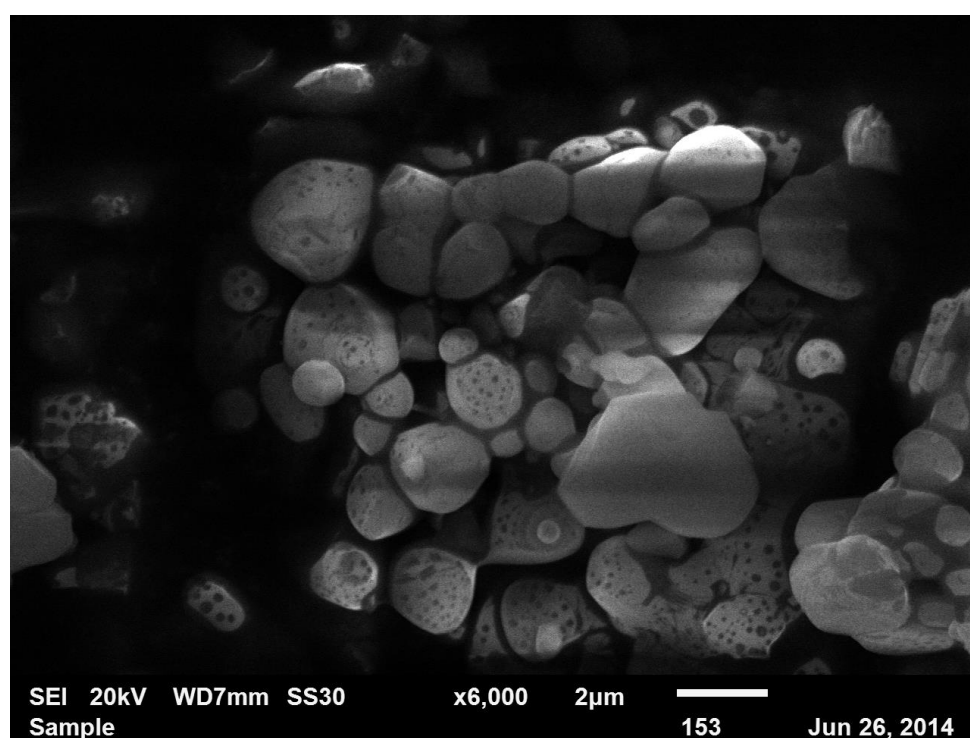


Figure II-9 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre UCV22

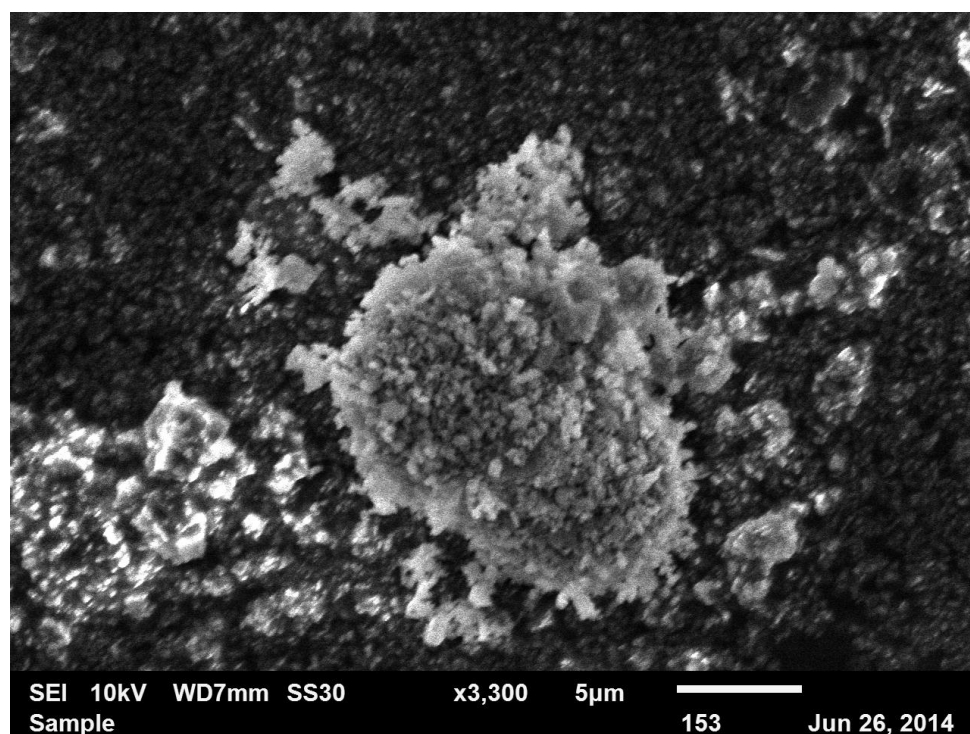


Figure II-10 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre MTU110

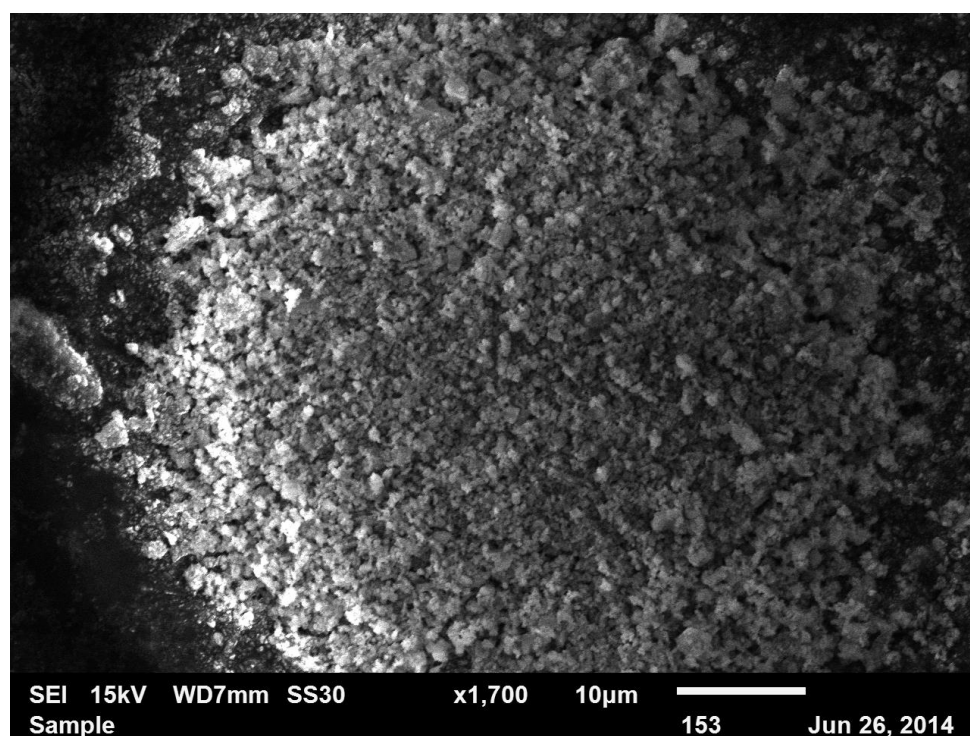


Figure II-11 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre UCV36

Les poudres SPM102 et UCV22 présentent des granulométries similaires, UCV22 étant légèrement plus étalée. La principale différence entre ces deux poudres réside dans la morphologie. Les particules de SPM102, fabriquées par broyage, présentent des arêtes vives, alors que celles d'UCV22, élaborées par évaporation-condensation, sont sphéroïdes avec des porosités en surface. Cette différence se retrouve dans les valeurs de surface spécifique, plus élevée pour SPM102 que pour UCV22. L'aspect bruité de la granulométrie obtenue par le Multisizer est probablement liée à la méthode de mesure (méthode électrique).

Les poudres UCV36 et MTU110 présentent un caractère multimodal. L'analyse microscopique démontre que ces modes multiples sont en réalité un assemblage d'agglomérats de particules submicroniques et microniques, correspondant aux deux premiers modes de la distribution (0,34 et 1,4 µm).

On notera que le caractère multimodal de la poudre MTU110 n'avait pas été remarqué dans l'étude de Ouf *et al.* (2013), car le système de mesure granulométrique employé (impacteur Andersen) n'est pas suffisamment sensible pour différencier les modes, trop proches les uns des autres.

II.1.2.3 Carbure de tungstène

Les poudres de carbure de tungstène ont été analysées avec le granulomètre à diffraction laser, car leur densité élevée (14800 kg.m^{-3}) provoquait des phénomènes de sédimentation

dans le Multisizer. La figure II-12 présente le résultat de cette analyse et les figures II-13 à II-15 montrent l'aspect des particules, observées au MEB.

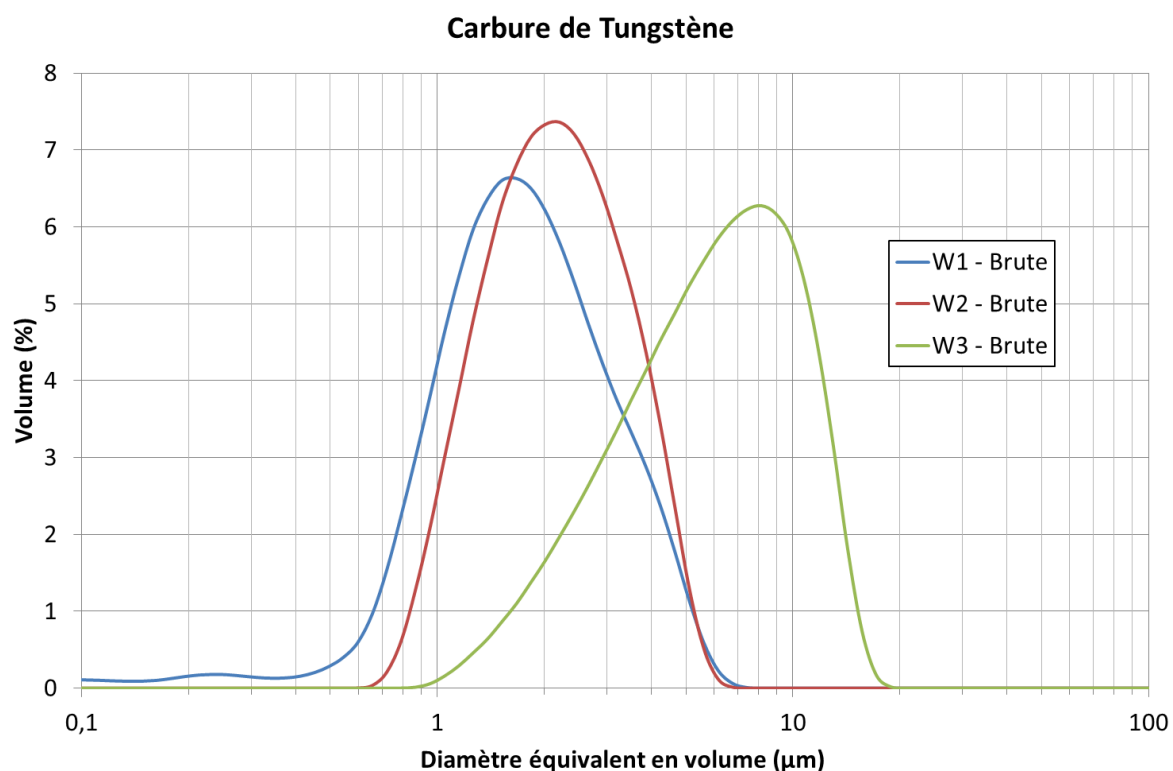


Figure II-12 : Distribution granulométrique des poudres de carbure de tungstène

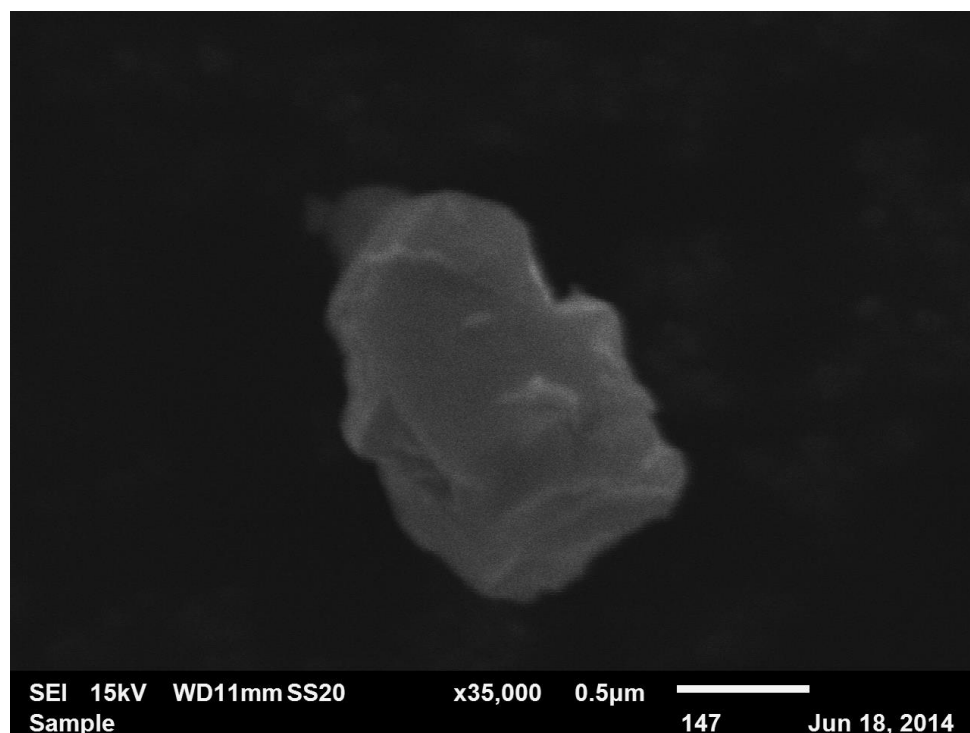


Figure II-13 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre W1

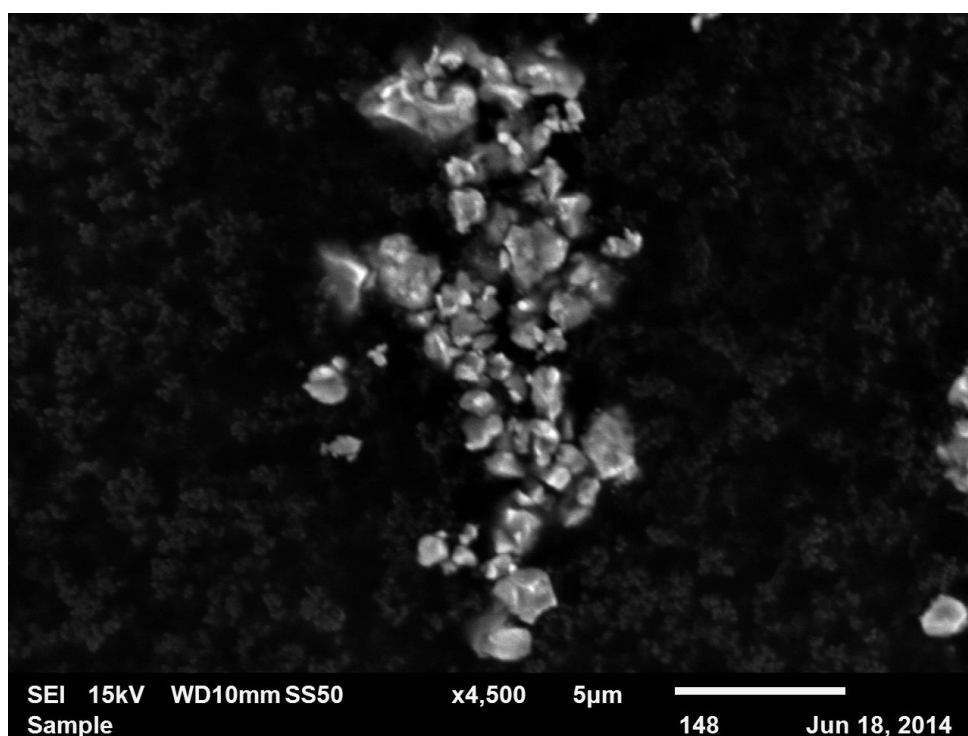


Figure II-14 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre W2

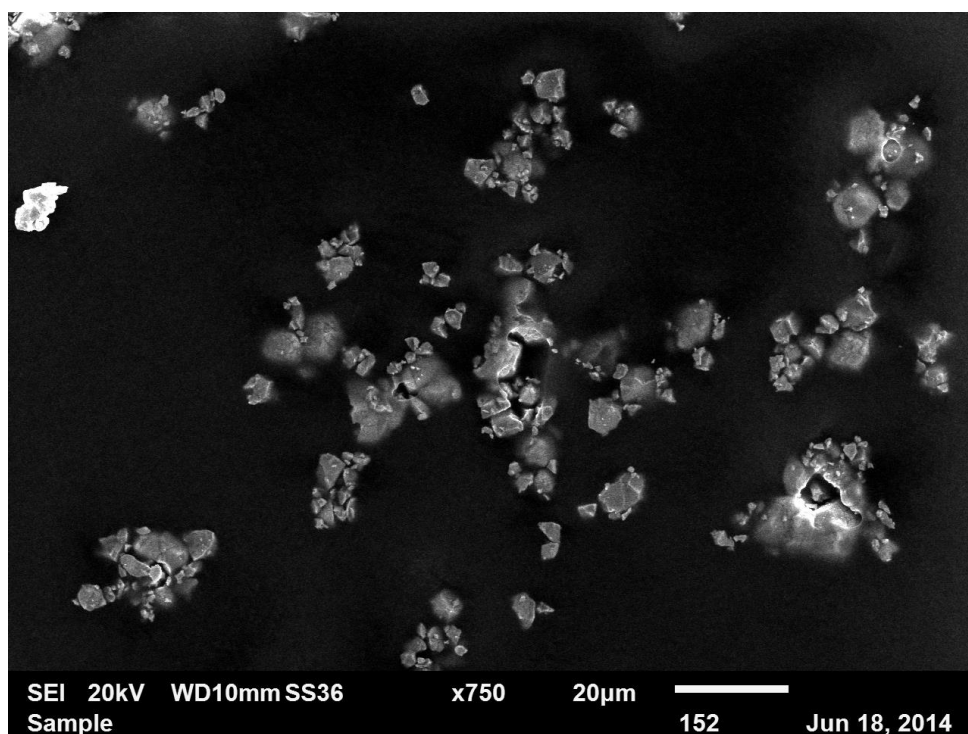


Figure II-15 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre W3

Les trois poudres de carbure de tungstène présentent une granulométrie monomodale, ainsi qu'une morphologie assez anguleuse. Ces poudres ont une faible tendance à l'agglomération.

Le tableau 10 résume les caractéristiques physiques et granulaires des poudres qui seront utilisées comme simulant dans cette étude.

Tableau 10 : propriétés des poudres utilisées

Poudre	Matériau	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Type de granulométrie	Mode(s) (µm)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
SPM102	Al ₂ O ₃ (Alumines DURMAX)	3950	Monomodale	4,2	1,7
UCV22	Al ₂ O ₃ (Alumines DURMAX)	3950	Monomodale	4,4	0,87
MTU110	Al ₂ O ₃ (Alumines DURMAX)	3950	Multimodale	0,34 - 1,4	6,95
UCV36	Al ₂ O ₃ (Alumines DURMAX)	3950	Multimodale	0,34 - 1,4	7,17
W1	WC (EuroTungstène)	14700	Monomodale	1,66	1,30
W2	WC (EuroTungstène)	14700	Monomodale	2,2	0,79
W3	WC (EuroTungstène)	14700	Monomodale	8,1	0,14

II.2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II.2.1 Dispositif de dépôt

La réalisation des dépôts de particules sur les échantillons est une phase importante de la procédure expérimentale. Seules les études de Fernandez (1993) et de Ouf *et al.* (2013) ont mis en œuvre des dispositifs permettant de maîtriser le dépôt. Les trois points qu'il est nécessaire de contrôler sont la granulométrie des particules déposées, la densité surfacique du dépôt et l'homogénéité. Le dispositif d'impaction de Fernandez permet de contrôler précisément le diamètre aérodynamique des particules déposées, mais a pour défaut de générer un dépôt non-homogène. Le dispositif de sédimentation (Ouf *et al.*, 2013) permet de réaliser des dépôts pseudo-homogènes : 22 % de variation au maximum (Aftis, 2005) ; il présente l'inconvénient d'être difficile à mettre en œuvre pour les particules les plus fines ($< 1\mu\text{m}$), qui sédimentent difficilement. En conséquence, les opérations de réalisation de dépôts peuvent être très longues, jusqu'à plusieurs heures pour réaliser un ou deux échantillons.

II.2.1.1 Principe général

La technique retenue pour la réalisation des dépôts est celui de l'impaction inertielle, dont le principe de base est présenté sur la figure II-16. Un écoulement contenant des particules est accéléré par un passage étroit, immédiatement suivi d'une déviation par une plaque dite plaque d'impaction. Les particules ayant une masse suffisamment faible suivent l'écoulement, les particules ayant une masse trop importante dévient à cause de leur inertie et viennent se déposer sur la plaque d'impaction.

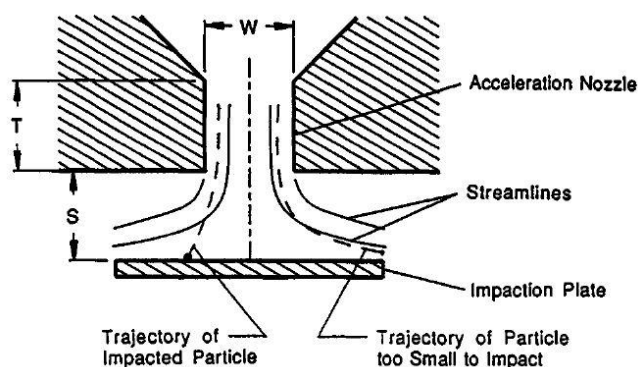


Figure II-16 : Principe de l'impaction inertielle (Baron & Willeke, 2001)

Cette séparation en termes de masse (d'inertie) peut également être qualifiée en termes de diamètre aérodynamique des particules, pour s'affranchir de la nature des particules. On qualifie cette séparation par un diamètre de coupure (d_{50}), désignant le diamètre où 50% des particules (en masse) impactent la plaque. Historiquement, ce type de système est utilisé depuis longtemps dans le domaine des aérosols pour réaliser des mesures de granulométrie en masse (impacteur Andersen).

Le dispositif que nous mettons en œuvre (présenté sur la figure II-17) a été dimensionné d'après les travaux de Marple & Willeke (1976). Le principe de sélection de taille par impaction y est revisité, en faisant passer les particules à travers une fente de dimensions calibrées. La plaque de polymère est positionnée sous la fente, dans un chariot monté sur un rail motorisé. La plaque peut être déplacée en translation sous le jet d'aérosol avec une vitesse contrôlée, afin de réaliser un dépôt homogène à la densité surfacique désirée (on vise une densité de 1 mg.cm^{-2}).

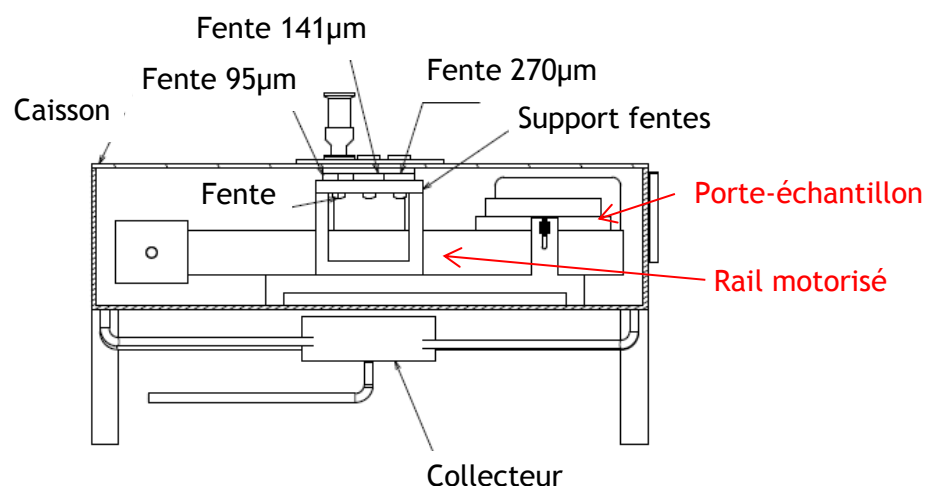


Figure II-17 : Dispositif de dépôt homogène par impaction

Ce dispositif présente une importante évolution par rapport aux précédentes études, car il permet de contrôler tous les paramètres du dépôt. Ceci élimine une importante source d'incertitudes, tout en permettant d'être plus représentatif des niveaux de contamination réellement rencontrés dans les installations nucléaires.

L'ensemble du banc expérimental de dépôt de particules est présenté sur la figure II-18. Le banc comprend un générateur d'aérosols (RBG-1000, Palas GmbH), le dispositif de dépôt en lui-même ainsi qu'une pompe et un système de filtration.



Figure II-18 : Banc expérimental de dépôt par impaction

II.2.1.2 Mode opératoire du banc d'impaction

La réalisation d'un dépôt sur une (ou plusieurs) plaque(s) de polymère se déroule comme suit :

- Séchage de la poudre à l'étuve (1 heure à 120°C minimum).
- Chargement du piston du générateur et réglage des paramètres (pression à l'entrée 2 bar, vitesse de rotation de la brosse 1200 tr.min⁻¹, vitesse d'avance piston variable entre 50 et 120 mm.h⁻¹).
- Nettoyage à l'éthanol et pesée de la plaque à recouvrir.
- Mise en place de la plaque dans le chariot.
- Positionnement du chariot (point de départ) et réglage de la vitesse d'avance du chariot.
- Démarrage de la génération et déclenchement de la pompe pour un débit de 42 L.min⁻¹.
- Déclenchement du déplacement du chariot et réalisation du dépôt.
- Récupération de l'échantillon et pesée.

Les paramètres de réalisation du dépôt sont déterminés en réalisant des dépôts dits de « réglages » qui permettent d'ajuster les paramètres du générateur, ainsi que la vitesse d'avance du chariot dans la plage 30 - 100 mm.min⁻¹.

II.2.1.3 Résultats du banc d'impaction

Le bon fonctionnement du dispositif a été testé avec des particules d'alumine (SPM102) sur des plaques de PMMA de 100x100x8 mm³. La masse déposée, et par conséquent la densité surfacique moyenne du dépôt, ont été déterminées par pesée des plaques avant et après dépôt. Sur 24 dépôts réalisés, la moyenne de masse déposée est de 87,5 mg, avec un écart-type de 7,7 mg. Des dépôts réalisés avec les mêmes paramètres, mais en utilisant une poudre non-séchée ont montré que la présence d'humidité dans la poudre tend à accroître la masse déposée (moyenne sur 6 plaques de 121 mg avec un écart-type de 8,3 mg). La faible dispersion des résultats montre la bonne reproductibilité de la réalisation des dépôts.

La granulométrie des particules déposées a été vérifiée par lessivage à l'eau distillée des plaques contaminées. Cette eau de lessivage est ensuite analysée pour mesurer la granulométrie des particules déposées, soit avec le Multisizer (SPM102 et UCV22), soit avec le granulomètre à diffraction laser (MTU110, UCV36 et les poudres de carbure de tungstène). Le résultat obtenu est comparé à la granulométrie de la poudre brute, comme présenté sur les figures II-19 à II-25.

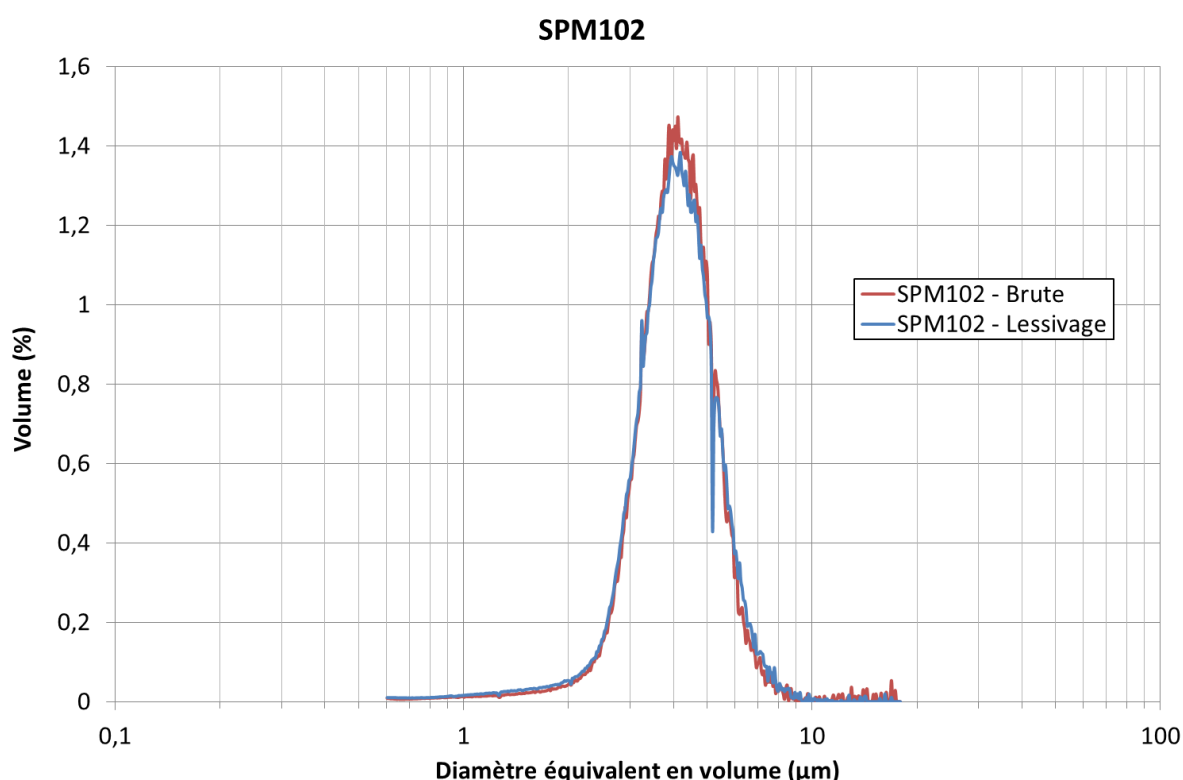


Figure II-19 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (SPM102)

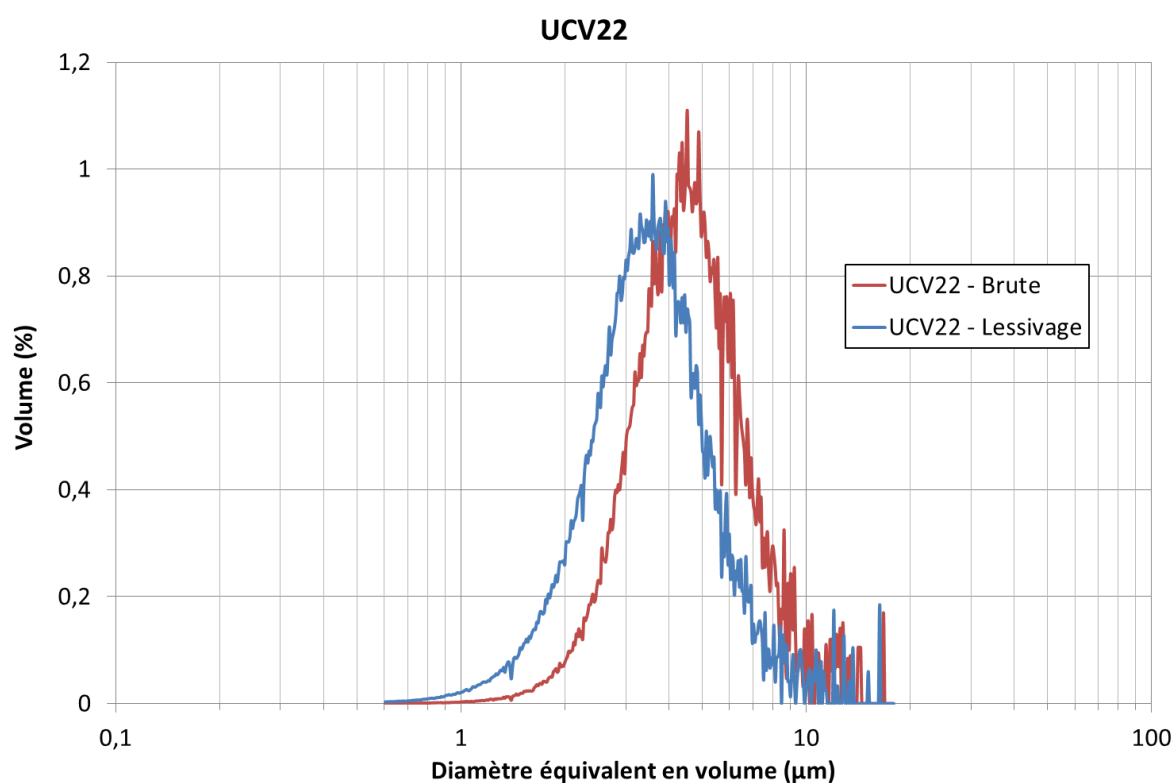


Figure II-20 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (UCV22)

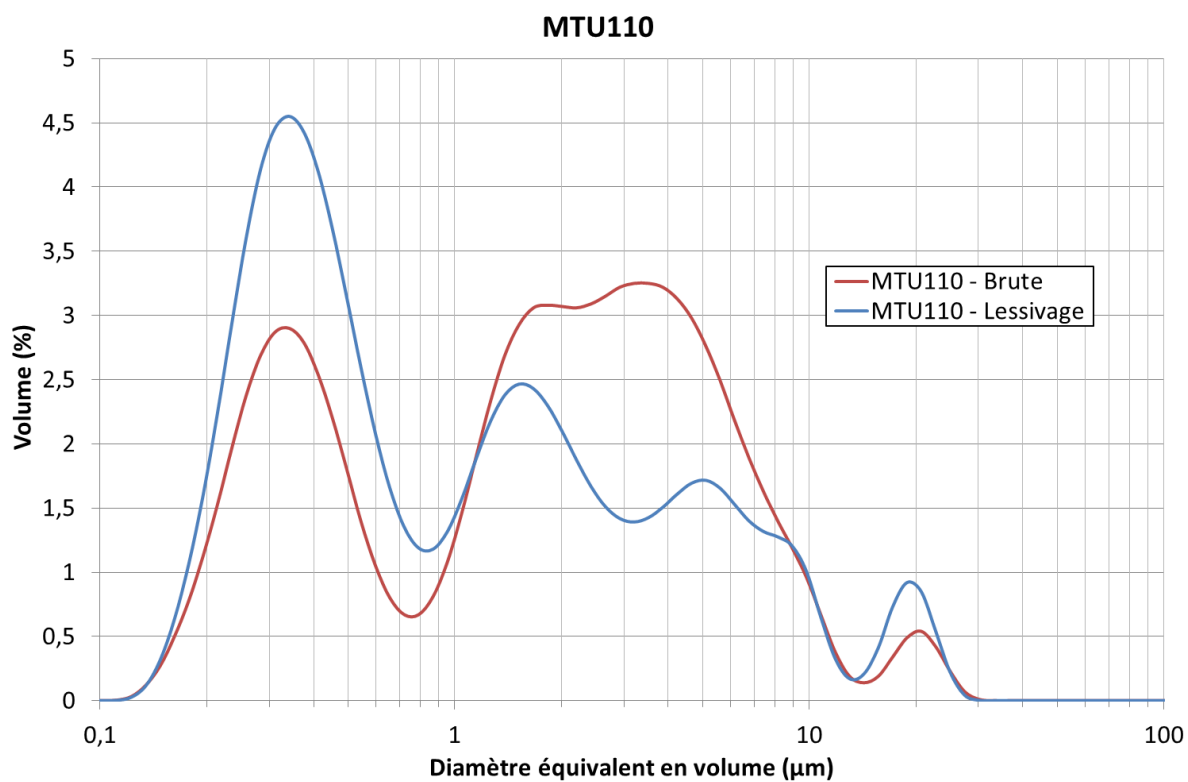


Figure II-21 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (MTU110)

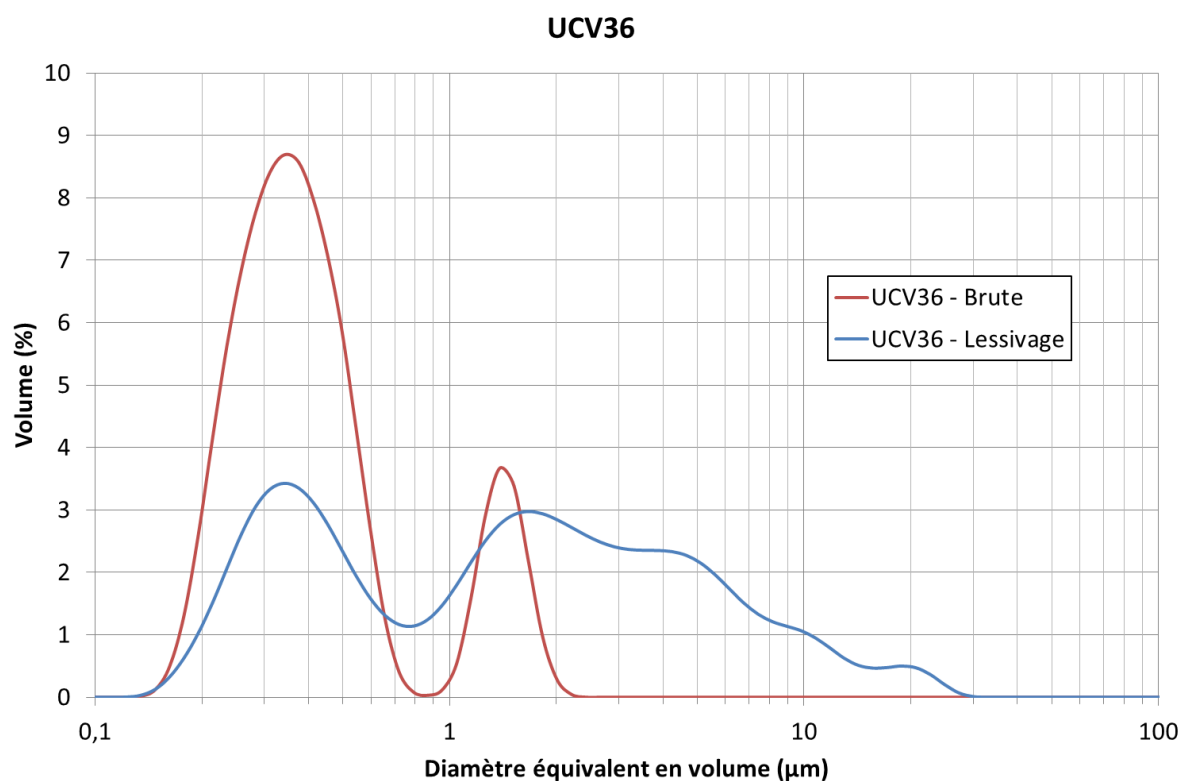


Figure II-22 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (UCV36)

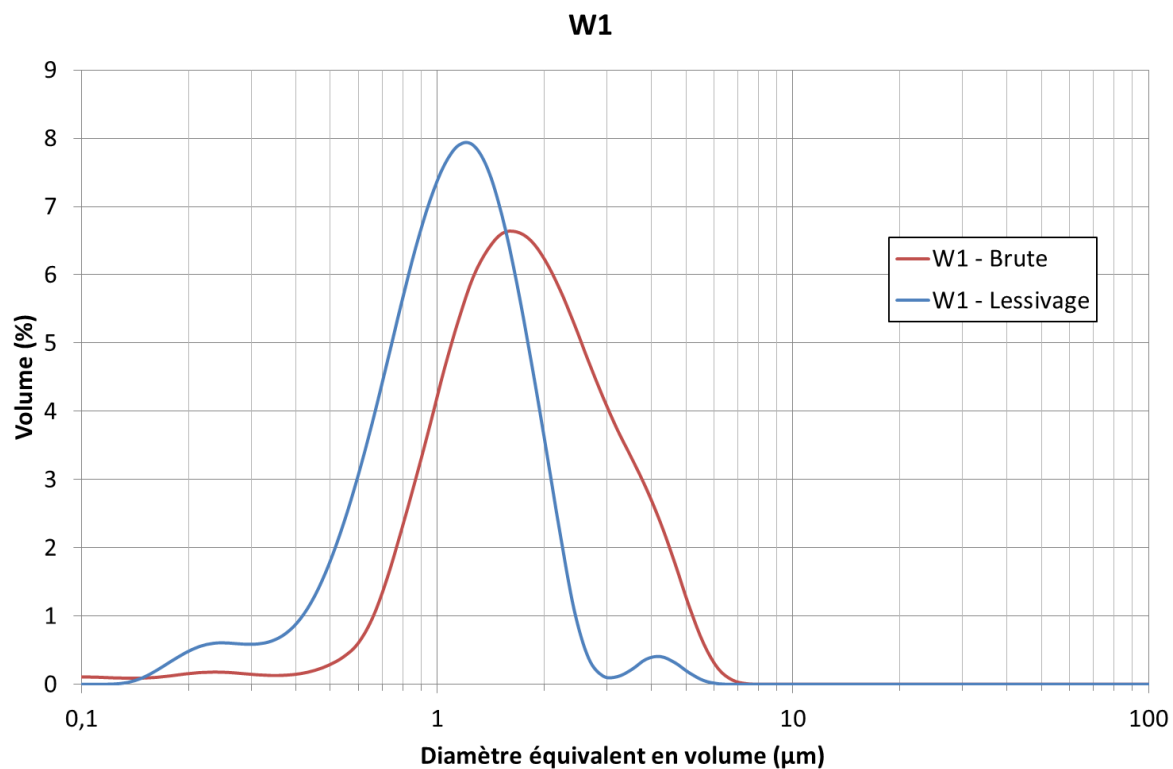


Figure II-23 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (W1)

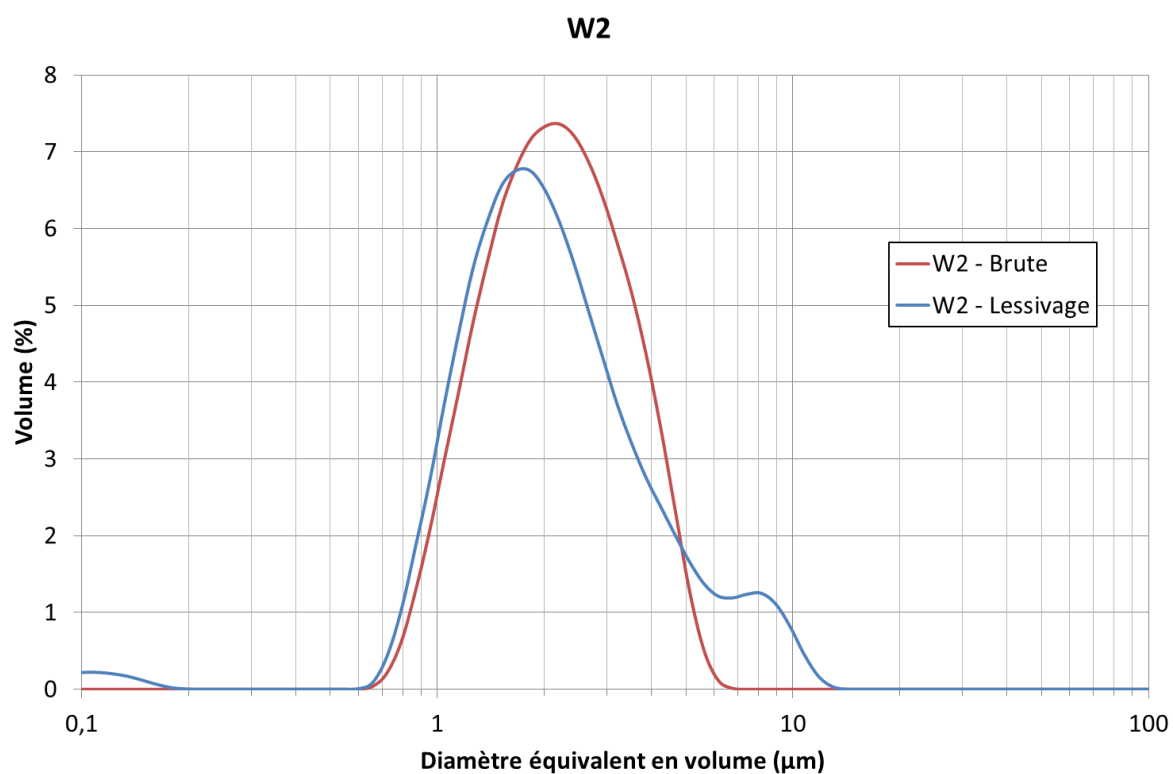


Figure II-24 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (W2)

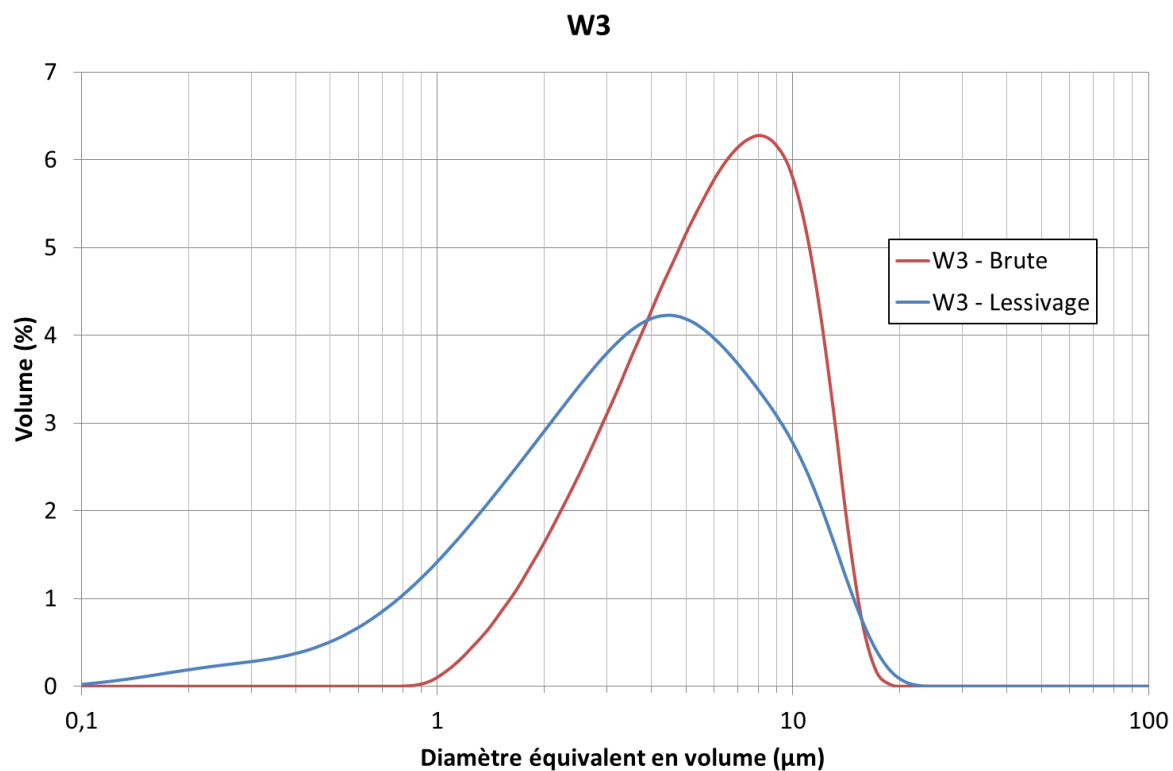


Figure II-25 : Comparaison des granulométries brutes et déposées (W3)

On remarquera que, pour l'alumine, les granulométries des particules déposées se superposent presque parfaitement pour la poudre SPM102. La poudre UCV22 présente un décalage vers les petits diamètres.

Pour les poudres MTU110 et UCV36, nous observons un comportement assez erratique. Ceci peut être expliqué par le comportement labile de ces poudres qui forment très facilement des agglomérats qui sont très difficiles à séparer lors de la mesure granulométrique. De plus, l'efficacité de la technique de dépôt utilisée augmente avec le diamètre des particules. Ceci permet d'expliquer la diminution de la contribution du premier pic (submicronique) dans la granulométrie déposée pour UCV36, mais pas l'augmentation de la contribution du premier pic pour MTU110. Néanmoins, la position des modes dans la granulométrie des particules reste globalement identique avant et après dépôt.

Concernant les particules de carbure de tungstène, un étalement de la distribution granulométrique vers les petits diamètres peut être observé. Ce phénomène peut être causé par des effets de rebond des particules les plus grosses sur la surface du polymère.

L'homogénéité du dépôt a été vérifiée aux échelles macroscopiques et microscopiques. On remarquera tout d'abord qu'à l'échelle macroscopique (figure II-26), deux « bandes claires », d'une largeur de 5 mm, apparaissent aux extrémités de la plaque. Ces bandes où le dépôt semble moins dense sont probablement causées par un effet de bord aérodynamique, similaire au phénomène de décrochage au bout d'une aile d'avion.

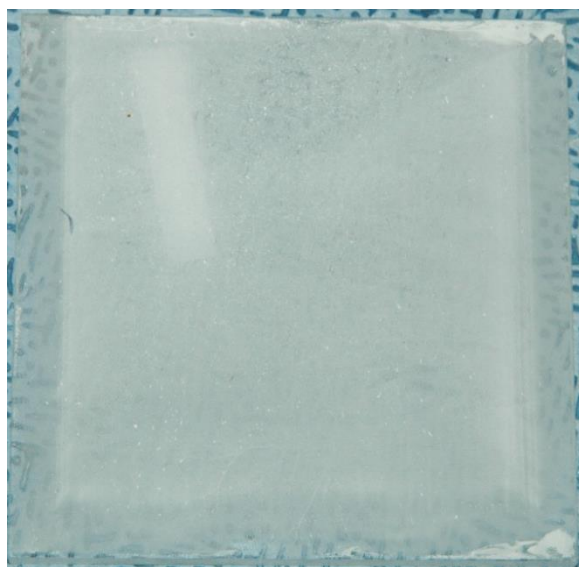


Figure II-26 : Plaque de PMMA (100x100 mm²) avec dépôt de particules d'alumine

A l'échelle microscopique, l'homogénéité du dépôt a été mesurée par analyse de la couverture de surface. La procédure consiste à prendre des images sur différents champs dispersés sur la surface de la plaque, puis chaque image est seuillée et une analyse des phases est réalisée par un logiciel d'analyse d'images. Un exemple de dépôt observé au

microscope optique est présenté sur la figure II-27, la figure II-28 présentant une observation de dépôt au microscope électronique.

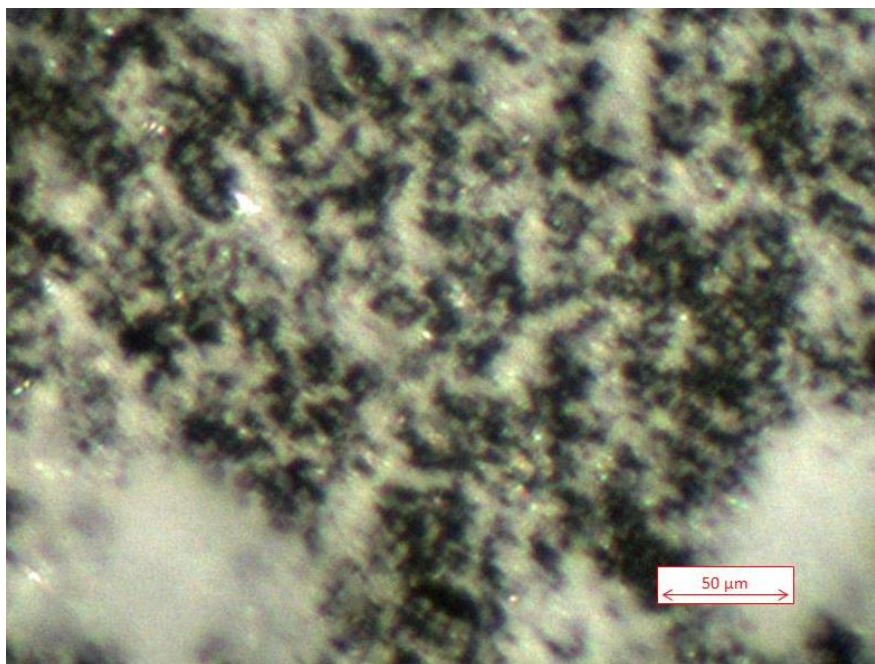


Figure II-27 : Plaque de PMMA avec dépôt de particules d'alumine, observée au microscope optique

L'analyse des phases nous donne une couverture moyenne de la surface de 85 % (écart-type 2% sur 10 champs) hors des « bandes claires ». Aux extrémités de la plaque, la couverture en surface est de 69 %. Il apparaît donc que les dépôts réalisés par ce dispositif présentent une bonne homogénéité aux échelles macroscopiques et microscopiques. Néanmoins, ces observations sont à nuancer car on peut observer sur les micrographies que le dépôt est multicouche.

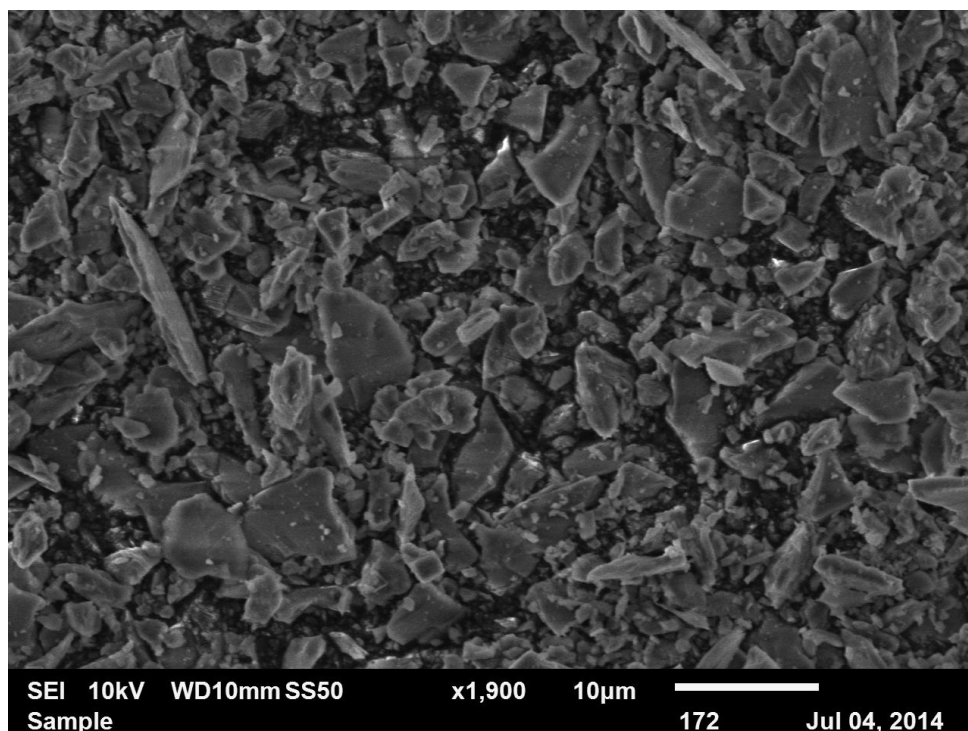


Figure II-28 : Plaque de PMMA avec dépôt de particules d'alumine (SPM102), observée au microscope électronique à balayage

II.2.2 Dispositif de dégradation thermique

La dégradation thermique des échantillons est la phase cruciale de l'étude expérimentale. Dans les études précédentes, la plupart des dispositifs n'étaient pas optimisés pour réduire les pertes par dépôt sur les parois ; ceci peut expliquer les difficultés rencontrées pour obtenir un bilan de masse valide. Il est important de réaliser un appareillage expérimental qui permette de réduire ces pertes et d'assurer la représentativité et la fiabilité des mesures, tout en autorisant les comparaisons avec les autres études. Ce paragraphe décrit la conception et la réalisation de l'installation expérimentale ARTEMIS (Appareil de dégradation Thermique pour l'Etude de la Mise en Suspension).

II.2.2.1 Principe général et critères de dimensionnement

L'appareil de dégradation thermique doit réaliser, dans des conditions maîtrisées, les trois scénarios de dégradation thermique présentés sur la figure II-29. Le cas horizontal est un cas fondamental qui servira notamment à valider la modélisation. Les deux cas verticaux représentent des situations réelles pouvant être rencontrées dans les installations nucléaires (feux à l'intérieur ou à l'extérieur de la boîte à gants).

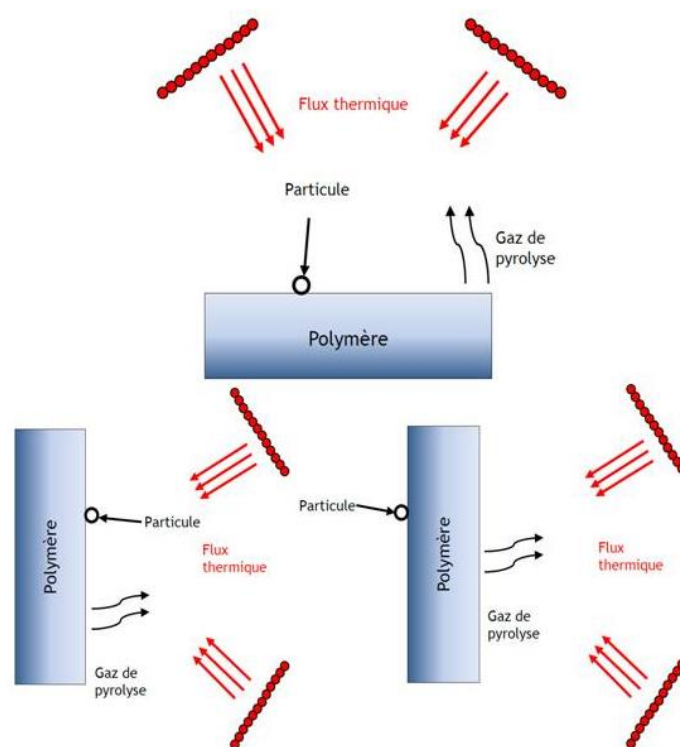


Figure II-29 : Scénarii de dégradation thermique

L'une des principales difficultés rencontrées par les auteurs ayant étudié cette problématique est celui de l'évaluation des pertes de particules, conduisant à des bilans de masse de contaminant très incertains. Le cône calorimètre utilisé par Ouf *et al.* (2013) est un parfait exemple de cette situation. Cet appareil est conçu pour réaliser des essais de dégradation thermique, mais n'est pas adapté pour l'étude des aérosols. En effet, il s'agit d'une installation ouverte où l'on ne maîtrise pas les vitesses d'écoulement au niveau de l'échantillon ; en conséquence, il n'y a aucune certitude quant à l'entraînement des particules et il est même quasi-certain que des particules ne seront pas entraînées et sédimenteront au pied de l'appareil. Pour éviter cela, il est indispensable de réaliser un appareil expérimental permettant de garantir le bon entraînement des particules et de contrer la sédimentation.

Toujours dans l'idée de minimiser les pertes en particules, une seconde contrainte est de garantir une concentration homogène en particules au point de prélèvement. Dans la littérature sur la science des aérosols (Baron & Willeke, 2001), il est souvent recommandé de positionner le point de prélèvement à une distance minimale de 10 fois le diamètre de la conduite, en aval d'un élément perturbateur provoquant l'homogénéisation. Dans la littérature, l'élément perturbateur classique est un coude de la tuyauterie, comme sur le cône calorimètre de Ouf *et al.* (figure I-21 - 2013) ou le dispositif de Fernandez (figure I-16 - 1993).

L'utilisation d'un élément perturbateur présente néanmoins un problème. En effet ce type d'élément est intrusif et engendre systématiquement des pertes de particules par dépôt. L'utilisation d'un coude est spécifiquement problématique pour des particules de taille supérieure au micromètre, pour lesquelles l'inertie est un phénomène majeur causant les dépôts de particules (Nérisson, 2009).

Au vu de cette observation, nous avons fait le choix de ne pas intégrer d'élément perturbateur dans la veine aéraulique. Pour réaliser le mélange homogène, nous nous reposons donc uniquement sur la turbulence. Ce choix implique que la distance entre le point de prélèvement et la source de particules doit être supérieure à 30 fois le diamètre de la conduite (Alengry, 2014). Ceci ne pose pas de problème particulier car dans la gamme de taille envisagée, les phénomènes de diffusion sont négligeables et la sédimentation est annulée par le débit d'entraînement de la veine.

Un autre phénomène pouvant causer des dépôts est la thermophorèse. Ce phénomène tend à faire migrer les particules des zones chaudes vers les zones froides de l'écoulement, et croît linéairement avec le gradient thermique. Dans un dispositif prévu pour réaliser des opérations de combustion, les gradients thermiques peuvent devenir très importants (de l'ordre de 7000 K.m^{-1}), et par conséquent, la force de thermophorèse associée peut devenir prépondérante ; et ce même si les particules considérées ici ne sont pas spécifiquement sensibles au phénomène thermophorétique.

Pour contrer ce phénomène thermophorétique, les parois du dispositif seront chauffées afin de réduire autant que possible le gradient thermique, et donc la force de thermophorèse.

La figure II-30 résume les principales caractéristiques retenues pour l'appareil de dégradation. La géométrie générale du système est une colonne aéraulique à débit contrôlé (section 1), incluant un système de dégradation thermique par panneau radiant et une mesure de la perte de masse de l'échantillon (section 2). Une zone d'établissement de la flamme est prévue (section 3), ainsi qu'une section d'établissement de la concentration homogène (section 4-5) avant prélèvement par sonde. L'effluent est ensuite filtré avant le rejet à l'atmosphère.

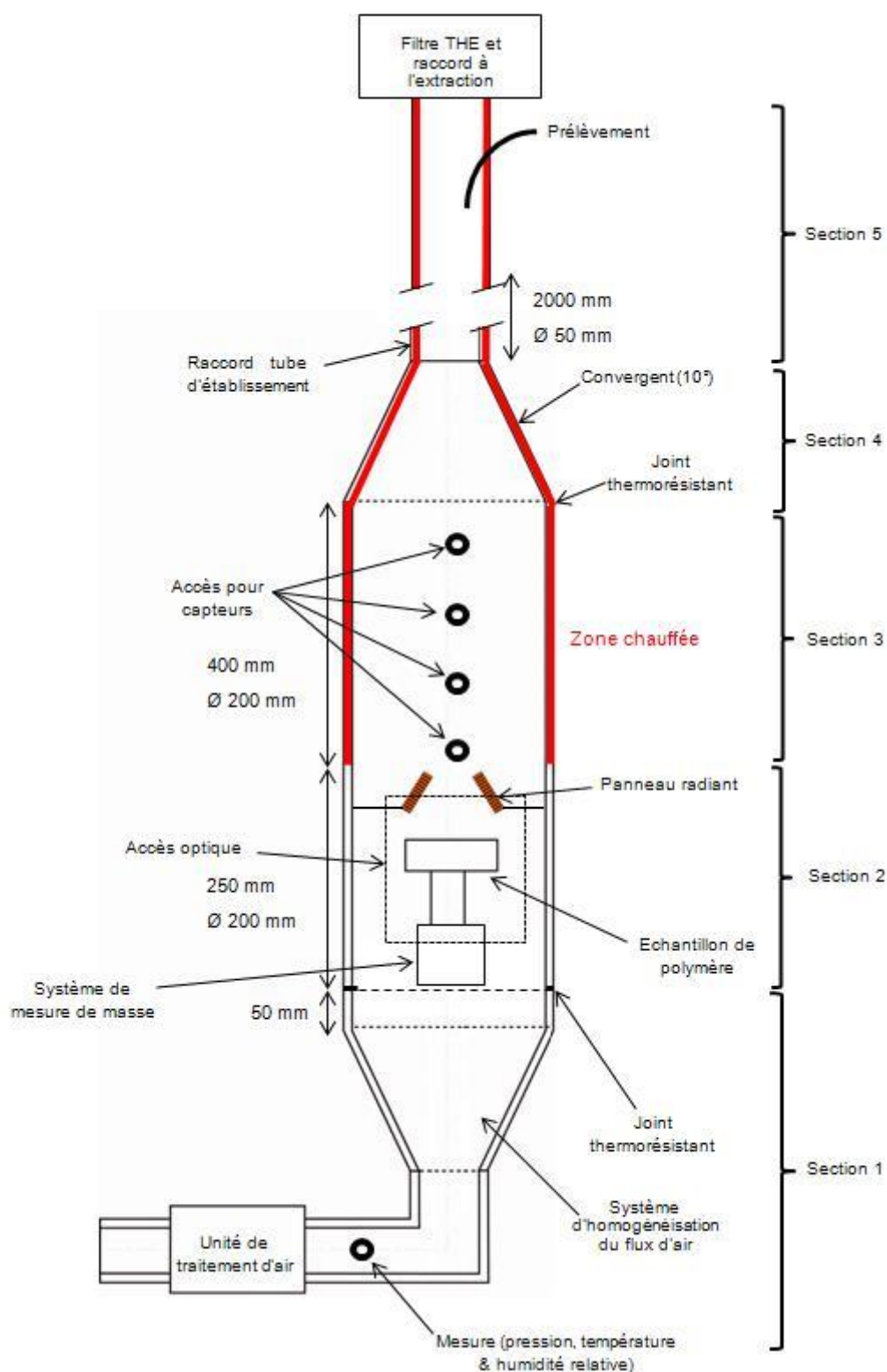


Figure II-30 : schéma de principe de l'appareil de dégradation thermique

Des accès optiques sont prévus au niveau de la zone de dégradation thermique, afin de réaliser des mesures in-situ. Ceci nous a permis notamment de visualiser précisément le

flash d'émission du PMMA. Le système est prévu pour pouvoir travailler à une distance panneau-échantillon de 25 mm (distance standard ISO 5660), mais permet également d'augmenter cette distance jusqu'à 60 mm, afin d'éviter que l'intumescence du PC pose des problèmes (notamment des contacts avec le panneau radiant).

Le système panneau-échantillon permet de travailler avec le couple panneau radiant-échantillon en position horizontale ou verticale. En orientation verticale, le flux thermique peut être imposé du côté du dépôt de particules (feu à l'intérieur de la BAG) ou du côté opposé au dépôt (propagation à la BAG d'un feu d'origine extérieure).

II.2.2.2 Réalisation de l'installation

Pour simplifier la présentation, la réalisation de l'installation sera détaillée dans l'ordre des sections de la figure II-30, soit de l'amont vers l'aval.

II.2.2.2.1 Section 1: Admission, conditionnement et contrôle du débit d'air.

Cette section, représentée sur la figure II-31, se compose d'un ventilateur (Elektror), d'un filtre plissé (CAMFIL), d'un réchauffeur d'air (pour éliminer les variations de température ambiante). Un capteur de température et d'humidité relative (TH100, KIMO) est positionné avant un diaphragme réglable avec prises de pression statique. Ce diaphragme, associé à un capteur de pression différentielle (CP200, KIMO), permet après étalonnage de mesurer le débit d'air dans la veine. Le ventilateur est contrôlé par l'opérateur via un variateur de fréquence.



Figure II-31 : Ventilateur, caisson de filtration amont, réchauffeur, capteur de température et diaphragme

II.2.2.2.2 Section 2: Dégradation thermique.

Cette section comporte le panneau radiant de 1200W, ainsi que la balance (AD-4212C, A&D), placés dans un tube de diamètre 200mm. La technologie retenue pour le panneau radiant est en fait celle d'un cône radiant et est identique à celle du cône calorimètre (ISO 5660), à savoir un câble blindé enroulé sur un cône tronqué. Cette technologie permet de réaliser un éclairage radiatif qui soit proche du rayonnement du corps noir (Boulet *et*

al., 2012). La température du cône radiant est fixée par l'utilisateur via un régulateur (Statop 48, Chauvin-Arnoux).

La balance est isolée du flux thermique par un double système de protection. Au-dessus de la balance, un ensemble de pièces en céramique assurent une protection passive en restreignant le transfert de chaleur vers le bas. La balance en elle-même est insérée dans un carter de refroidissement métallique, comprenant des canaux dans lesquels une circulation d'eau est établie. Ce double système permet d'assurer une bonne protection thermique de la balance.

Au niveau du panneau radiant, un déflecteur circulaire a été mis en place pour assurer un écoulement d'air passant majoritairement par la zone de dégradation et au centre du panneau radiant. Ceci permet d'assurer un bon entraînement des particules émises. La contrepartie impliquée par la mise en place de ce déflecteur est que le gaz de pyrolyse produit par la dégradation thermique est très rapidement dilué dans l'écoulement d'air et évacué vers l'aval. En conséquence, l'inflammation est très fortement retardée, voire même annulée, car la concentration en gaz combustible n'est jamais suffisante pour obtenir l'inflammation. La figure II-32 présente la zone de dégradation thermique, avec le panneau radiant, le déflecteur et le porte-échantillon (de haut en bas).

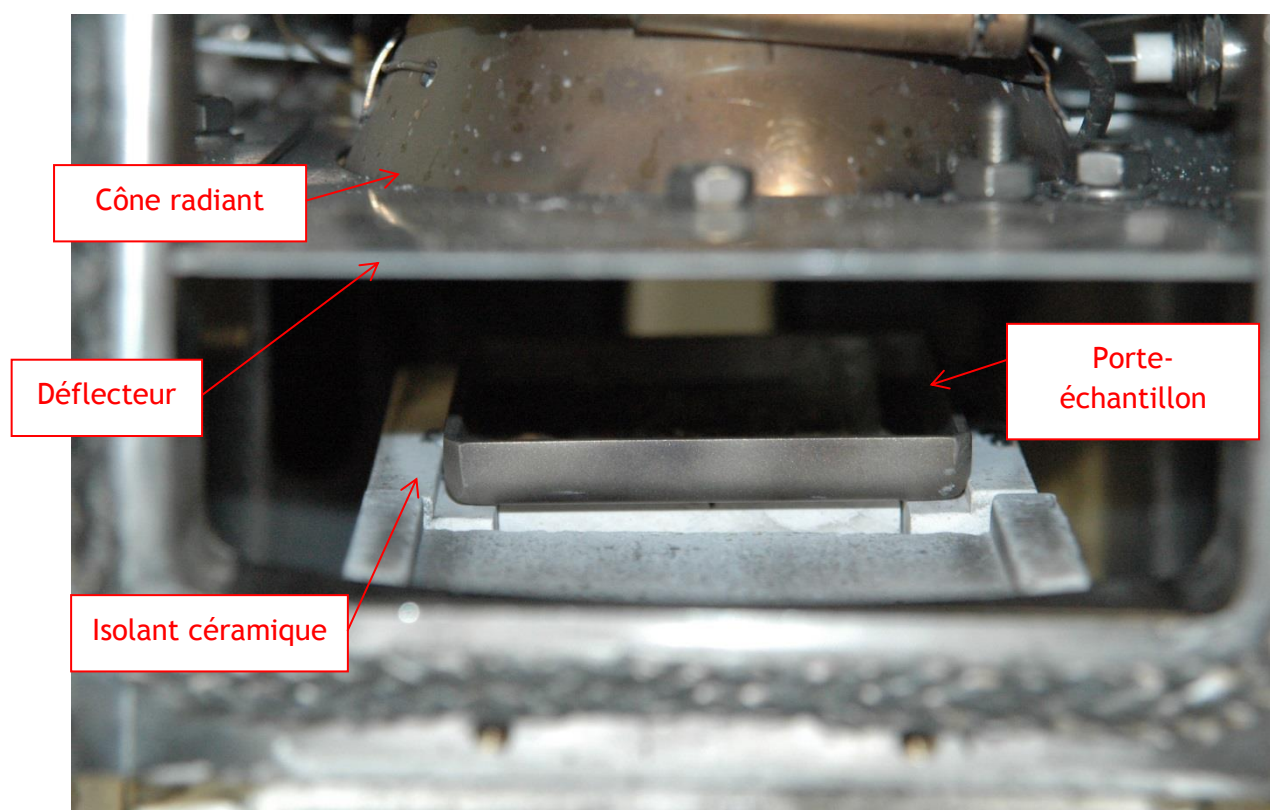


Figure II-32 : Zone de dégradation thermique de l'installation ARTEMIS

Un masque de protection composé d'un assemblage d'acier et de céramique peut être inséré entre le panneau radiant et l'échantillon. Ce masque permet d'isoler l'échantillon

de la source de chaleur, le temps que celle-ci atteigne la température souhaitée, le début réel de l'essai étant marqué par le retrait du masque. Trois accès optique sont prévus dans cette section, afin de pouvoir observer le flash d'émission. Un système de bougie d'allumage à commande manuelle (piézoélectrique) est également inclus.

Le débit de fonctionnement nominal de l'installation est de $40 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$ (débit aux conditions normales de température et de pression), ce qui correspond à un débit réel de $57 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ en aval de la zone de dégradation. Cette valeur a été identifiée comme un bon compromis entre l'entraînement des particules (pour éviter les pertes par sédimentation), le brassage turbulent (pour atteindre la concentration homogène) et le refroidissement convectif des parois et du panneau radiant.

II.2.2.2.3 Section 3 et 4: Développement de la flamme et transport des particules.

Cette section se compose d'un tube en acier de diamètre 200 mm, d'une longueur de 400 mm. Au-dessus de ce tube un convergent permet de passer à un diamètre de 50 mm, avec un angle doux (10°) afin de limiter les pertes de particules par inertie. Cette section est dotée de quatre thermocouples (type K), pour suivre la température et la hauteur de la flamme. Cette section est chauffée en paroi jusqu'à 150°C et calorifugée, pour réduire les gradients thermiques. Le pilotage des températures de parois est assuré par des régulateurs.

II.2.2.2.4 Section 5: Transport et prélèvement des particules.

La section de transport des aérosols est composée d'un tube en en acier de diamètre 50 mm, d'une longueur de 2 m. L'ensemble du tube est chauffé, calorifugé et instrumenté comme les deux sections précédentes. Le prélèvement des aérosols est réalisé via une canne de prélèvement (présentée sur la figure II-33, la vue est dans le sens de l'écoulement) placée dans un tube DN50, fixé par des raccords Pneurop sur la section de transport. Ceci permet le remplacement de la section de prélèvement pour tester dans le futur des configurations métrologiques diverses.



Figure II-33 : Sonde de prélèvement - la sonde est hors de l'axe pour tester l'homogénéité de la concentration

Une fois le prélèvement effectué, l'effluent est filtré par un filtre THE (CAMFIL), avant rejet en toiture. L'ensemble des acquisitions de données (températures, masse, et débit d'air) sont regroupées dans une centrale d'acquisition (CML100, LOREME) et enregistrées dans un programme dédié.

II.2.2.3 Métrologies associées au prélèvement

La question de la mesure des particules émises dans l'effluent vient naturellement ensuite. Derrière cette question apparemment simple se cache une problématique complexe, intrinsèquement liée à l'origine de l'émission de particules, à savoir la dégradation thermique. La seconde partie de cette problématique est de déterminer ce que l'on souhaite mesurer. En effet, il serait intéressant de disposer d'une mesure résolue en temps, donnée qui serait complémentaire de la mesure de la fraction mise en suspension (intégrée sur la durée d'un essai).

La dégradation thermique d'un polymère génère systématiquement des composés organiques qui peuvent condenser pour former des gouttelettes, voire des particules solides, et ce même sans atteindre l'inflammation. Ces phénomènes de condensation rendent inapplicables les procédures « classiques » de prélèvement sur filtres et pesées. Il est clair que la métrologie à employer ici doit être capable de différencier les particules de simulant au milieu d'un ensemble de particules diverses (et généralement beaucoup plus nombreuses que les particules de simulant).

La méthode classique consiste à réaliser un prélèvement séquentiel sur un certain nombre de filtres, en utilisant un système qui permet de basculer d'un filtre à un autre (électrovanne, voir Ouf *et al.*, 2013). Ces filtres sont ensuite dissous dans un acide et la solution produite est analysée chimiquement (généralement par ICP-AES ou ICP-MS). La difficulté intrinsèque de cette méthode est la résolution temporelle, souvent assez faible (4 filtres sur un essai durant plusieurs minutes). Il est possible d'augmenter cette résolution en augmentant le nombre de filtres de prélèvement, mais on rencontrerait alors un problème de limite de détection de la technique d'analyse utilisée (plus de filtres implique moins de masse déposée sur chaque filtre).

Il apparaît que la technique de prélèvement sur filtre ne permet pas de bien rendre compte de la cinétique d'émission des particules. Néanmoins cette technique sera utilisée pour l'analyse de la fraction totale mise en suspension, en réalisant un prélèvement tout au long de l'essai. Pour la mesure de la cinétique, un appareil de type compteur optique de particules a été employé (Aerodynamic Particle Sizer - APS, TSI 3321). Ce type d'appareil mesure le diamètre aérodynamique des particules en mesurant le temps que prend une particule pour intercepter deux faisceaux lasers séparés d'une distance connue (mesure du temps de vol). En parallèle, l'APS réalise également un comptage des particules interceptant les faisceaux laser. La figure II-34 résume le fonctionnement de l'APS.

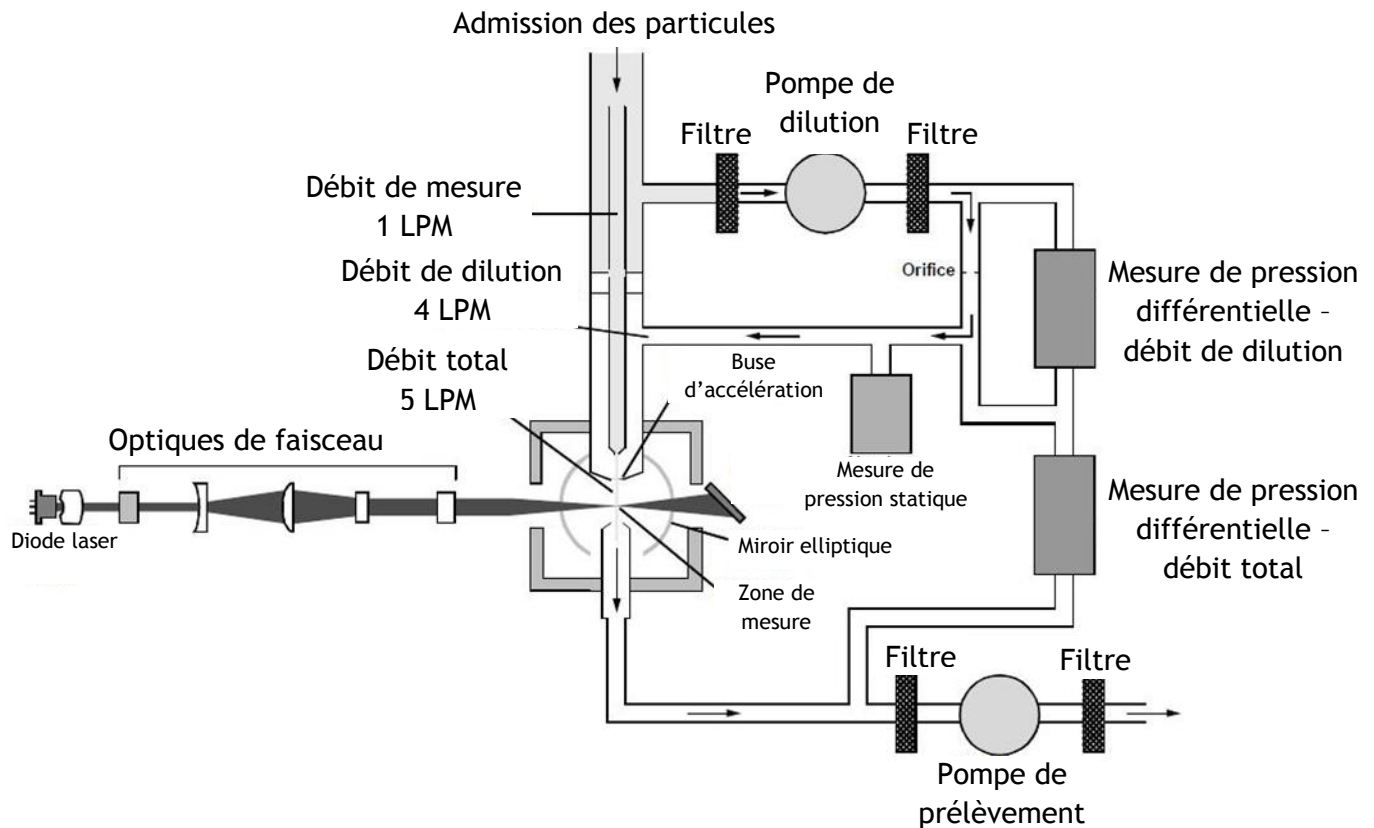


Figure II-34 : Schéma de fonctionnement de l'Aerodynamic Particle Sizer

Un des problèmes liés à l'utilisation de l'APS est la température de l'air passant dans le système. En effet, la température limite d'utilisation de l'APS est de 40°C, et la température minimale de l'air prélevé est de 120°C. Il est donc nécessaire de refroidir l'air prélevé en le diluant avec de l'air frais (VKL10, PALAS). Ceci génère un autre problème, la condensation des vapeurs organiques. L'APS étant basé sur un principe de comptage par interception de faisceau, il ne peut pas différencier une particule de simulant d'une gouttelette de vapeur organique condensée. Il est donc nécessaire d'éliminer un maximum de composés organiques en amont. Pour cela, un thermodénudeur (Thermodenuder, TSI 3065) a été employé. Cet appareil permet de capter, par adsorption sur un charbon actif, les composés organiques susceptibles de condenser dans le diluteur. Le principe de fonctionnement du thermodénudeur, détaillé sur la figure II-35, est le suivant. L'air passe tout d'abord dans une zone chauffée à une température fixée par l'utilisateur, via un régulateur, afin de vaporiser les composés organiques volatils. Ensuite, l'air chaud circule dans un tuyau poreux, lui-même entouré par des grains de charbon actif. Ce charbon va capter par adsorption les composés organiques présents dans l'effluent.

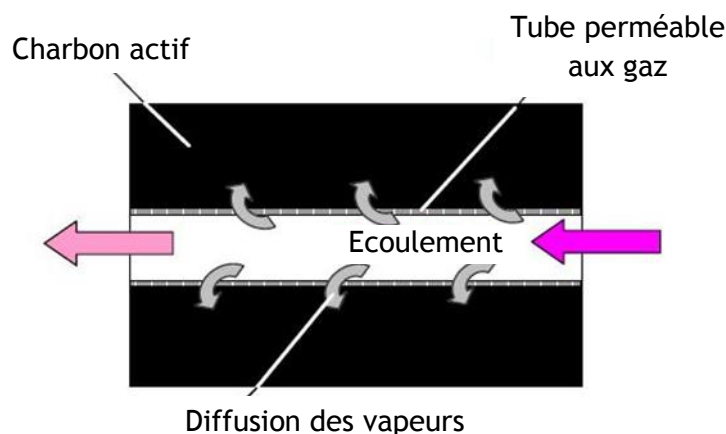


Figure II-35 : Principe de fonctionnement du thermodénudeur

La figure II-36 résume l'ensemble des éléments composant la ligne de métrologie présentée. Cette ligne se décompose en deux sections. La section dénommée ARF permet de mesurer la fraction mise en suspension, par prélèvement sur une membrane en acétate de cellulose (Sartorius Stedim Biotech). Le débit de prélèvement est assuré par une pompe (RV-8, Edwards) associée à un régulateur de débit massique (Delta II, Brooks). La canne de prélèvement et le porte-filtre sont chauffés pour éviter les phénomènes de colmatage par condensation de vapeurs sur la membrane. En aval de la membrane, l'air est refroidi et séché par passage dans un barboteur rempli de gel de silice, lui-même immergé dans un grand volume d'eau. Ceci permet à la fois de protéger le régulateur des températures élevées, mais aussi de s'affranchir de la température de l'air au point de prélèvement. Avec ce système, le débit de prélèvement (et donc l'iso-cinétisme de ce prélèvement) ne dépend que de la température ambiante et du diamètre de la buse de prélèvement (7 mm ici). In fine, la fraction échantillonnée est égale à 2%.

La section de mesure cinétique regroupe le thermodénudeur, le diluteur et l'APS. Le temps d'intégration de l'APS a été fixé à 5 secondes, mais sera ajusté au cas par cas en fonction de la cinétique de l'émission de particules observée.

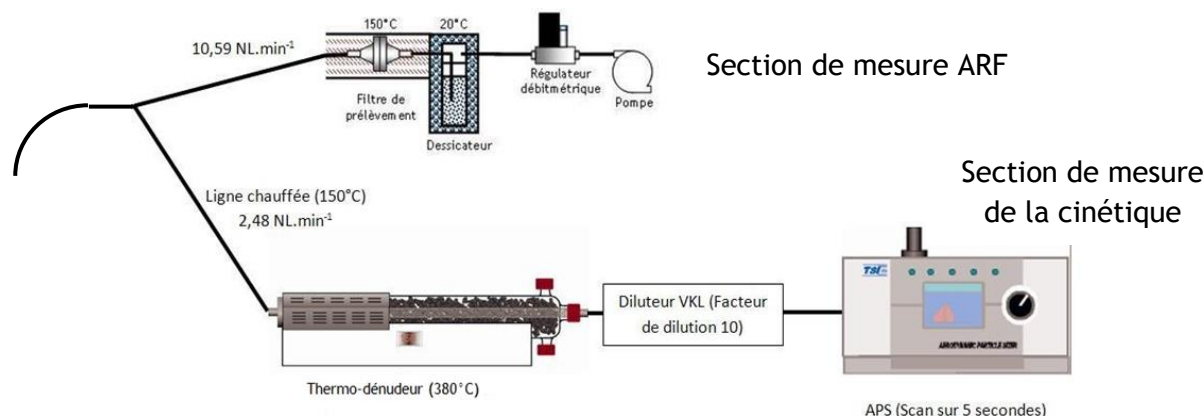


Figure II-36 : Ligne de prélèvement et de mesure

Des essais préliminaires ont montré que les éléments de la ligne de mesure de cinétique causaient des pertes de particules difficilement quantifiables (en particulier le diluteur). De ce fait, les mesures de cinétiques ne seront pas considérées comme quantitatives. Un ajustement sera réalisé pour obtenir des valeurs de flux massique.

II.2.2.4 Mesure de cinétique d'émission et ajustements

Des mesures de concentration en particules lors de la dégradation d'une plaque de PMMA sans dépôt de particules ont été réalisées et comparées à des mesures de concentration lors de la dégradation d'une plaque contaminée à l'alumine. L'évolution temporelle de la concentration brute mesurée par l'APS est présentée sur la figure II-37.

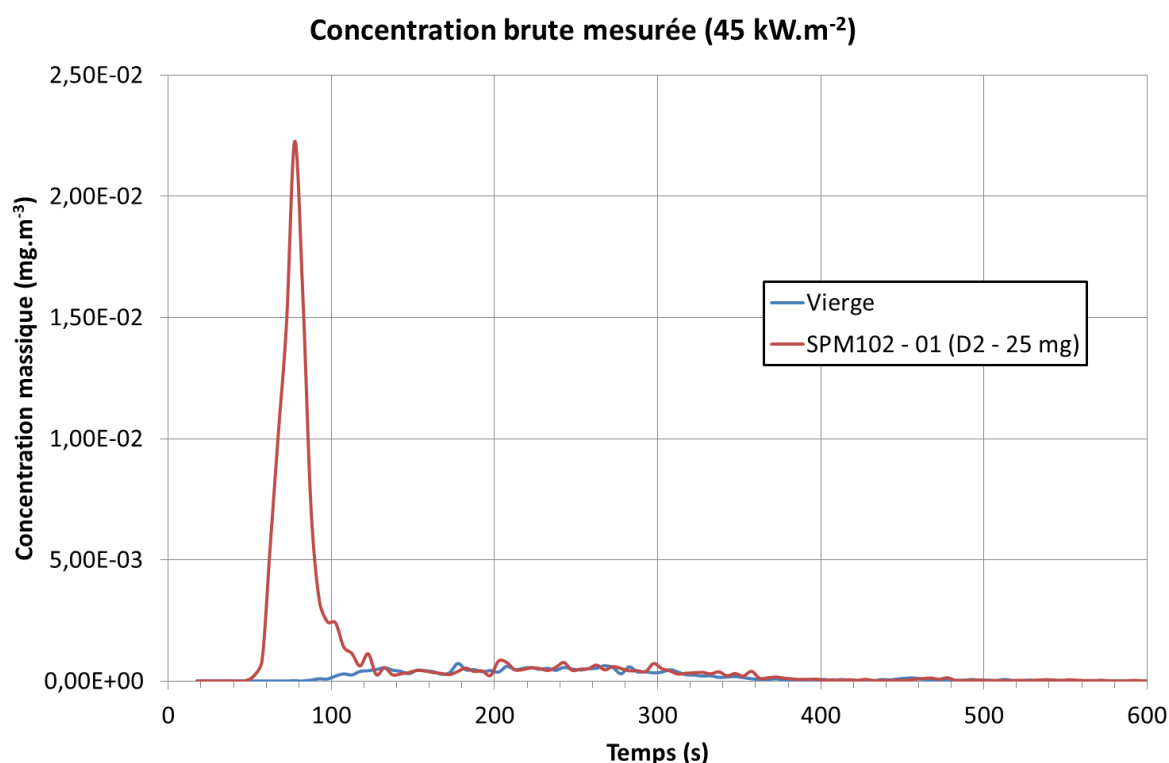


Figure II-37 : Concentration brute mesurée par l'APS lors de la dégradation thermique

On observe qu'en l'absence de particules déposées, la concentration massique mesurée par l'APS est faible. Les particules mesurées lors de la dégradation d'une plaque vierge sont des gouttelettes de composés organiques (méthacrylate de méthyle) qui se condensent dans le diluteur ; ces gouttelettes ont été identifiées expérimentalement par MEB (voir figure II-38). On remarque que les gouttelettes n'interfèrent pas significativement avec le signal lié aux particules dans la zone temporelle correspondant au flash d'émission (jusqu'à $t_0 + 120$ secondes pour ce flux thermique). Au-delà du flash d'émission, il est impossible, avec ce montage, de savoir si les particules détectées sont des particules de contaminant ou des gouttes.

Néanmoins, on remarque que la majorité de l'émission de particules est concentrée dans le flash d'émission et on peut raisonnablement considérer que l'émission de particules après le flash est négligeable en termes de masse totale mise en suspension.

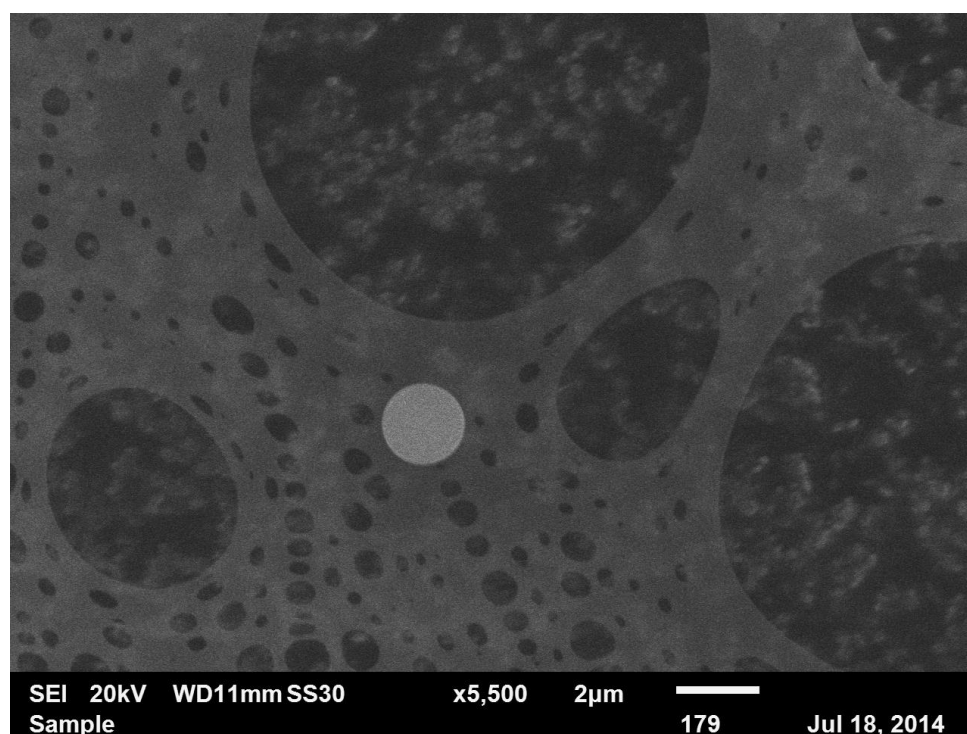


Figure II-38 : Micrographie MEB d'une gouttelette de monomère prélevée à la sortie du diluteur

La mesure de la cinétique d'émission est réalisée à partir des mesures de concentration massique obtenues par l'APS. L'utilisation du système de dilution en amont de l'APS causant des pertes difficilement quantifiables, les mesures obtenues via l'APS sont considérées comme qualitatives. Afin de se ramener à une mesure quantitative, on fait tout d'abord l'hypothèse que la totalité de l'émission de particules a lieu pendant le flash d'émission.

Nous calculons ensuite le débit massique au point de mesure à partir des concentrations mesurées par l'APS, puis nous intégrons ce débit massique pour obtenir une masse mise en suspension. Cette masse est ensuite multipliée par un coefficient pour retrouver la fraction mise en suspension mesurée via la membrane de prélèvement. L'ensemble de la procédure est résumée sur la figure II-39, avec en bleu la masse mise en suspension issue des mesures APS, en vert la masse mise en suspension mesurée via la membrane de prélèvement et en rouge la masse corrigée.

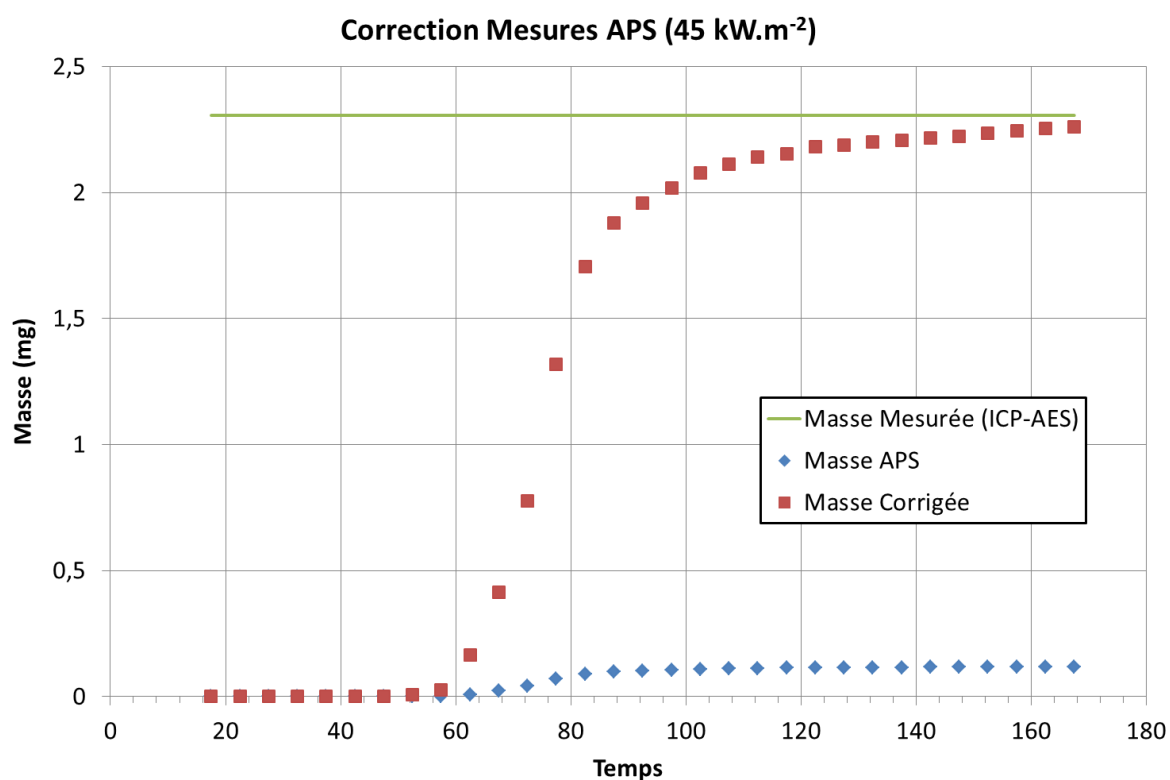


Figure II-39 : Illustration de la procédure de correction des mesures de cinétique

III. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MISE EN SUSPENSION

III.1 ETUDE MACROSCOPIQUE

III.1.1 Qualification de l'installation ARTEMIS

La qualification de l'installation ARTEMIS est une étape fondamentale dans le but de garantir le bon fonctionnement de l'ensemble des éléments, ainsi que pour s'assurer du bon dimensionnement de l'installation.

III.1.1.1 Flux thermique et débit d'air

La mesure du flux thermique imposé par le panneau radiant sur l'échantillon a été réalisée via un fluxmètre (Medtherm), positionné à une distance fixée du panneau radiant. Pour différentes distances panneau-échantillon, la température de consigne du panneau radiant est fixée au régulateur, et le signal du fluxmètre est enregistré pour chaque palier de température. Cette opération est réalisée en montée et en descente, pour vérifier l'absence d'hystérésis. La figure III-1 présente les courbes reliant la température de consigne et le flux thermique reçu, pour différentes distances.

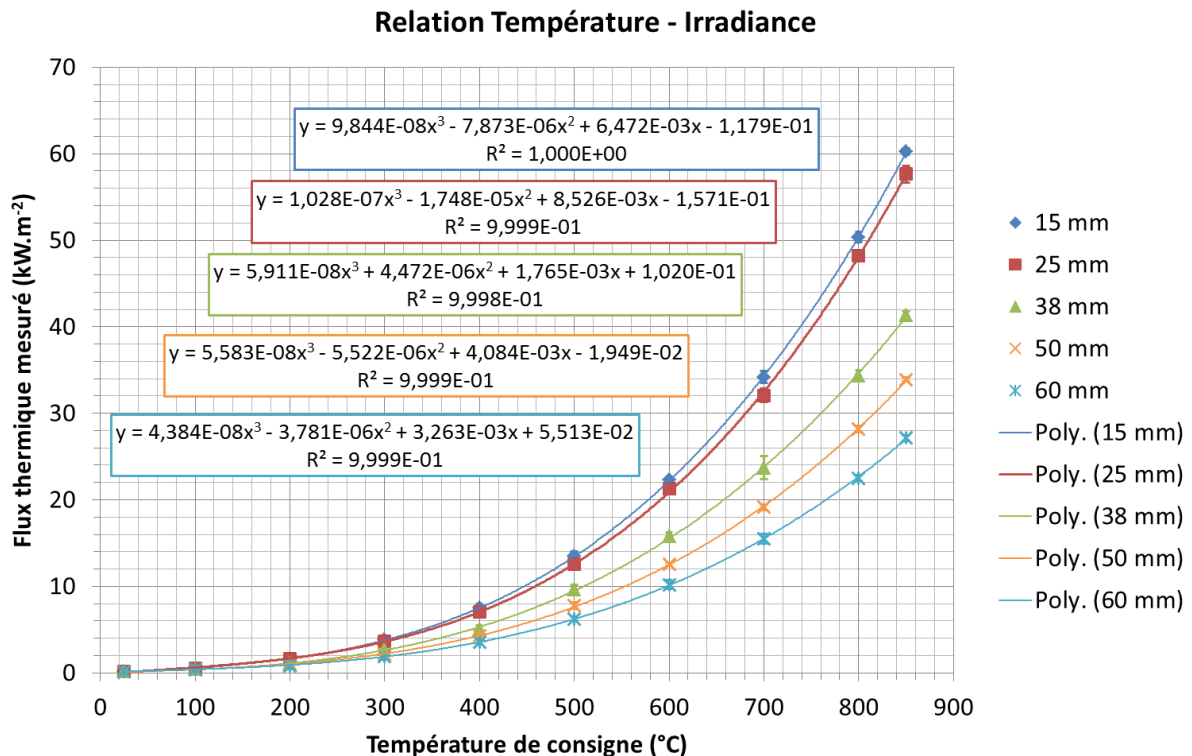


Figure III-1 : Courbes d'étalonnage du panneau radiant de l'installation ARTEMIS, basées sur des régressions polynomiales

Pour chaque série de données correspondant à une distance panneau-échantillon, une courbe d'étalonnage (polynôme d'ordre trois) est tracée. En fonction de la distance panneau-échantillon choisie pour un essai, la température de consigne est choisie via la

courbe d'étalonnage correspondante. Cette procédure est analogue à celle recommandée par la norme du cône calorimètre (ISO 5660), dont la technologie de panneau radiant est similaire. Grâce à cet étalonnage, il apparaît que la distance nominale panneau-échantillon (25 mm) permet d'obtenir des flux thermiques supérieurs à 50 kW.m^{-2} , notre objectif de dimensionnement.

La mesure du débit d'air dans l'installation est réalisée par la technique du traçage hélium en ligne (ISO 4053). Le principe de base est de mesurer, via un spectromètre préalablement calibré, une concentration en hélium en aval de la ligne. Ensuite, en connaissant le débit d'injection d'hélium, on en déduit un taux de dilution. Le débit réel est alors calculé à partir de ce taux de dilution, pour chaque point de consigne (fixée via le variateur de fréquence du ventilateur). La figure III-2 détaille le résultat de la mesure et la corrélation retenue pour le débit en fonction de la perte de charge aux bornes du diaphragme.

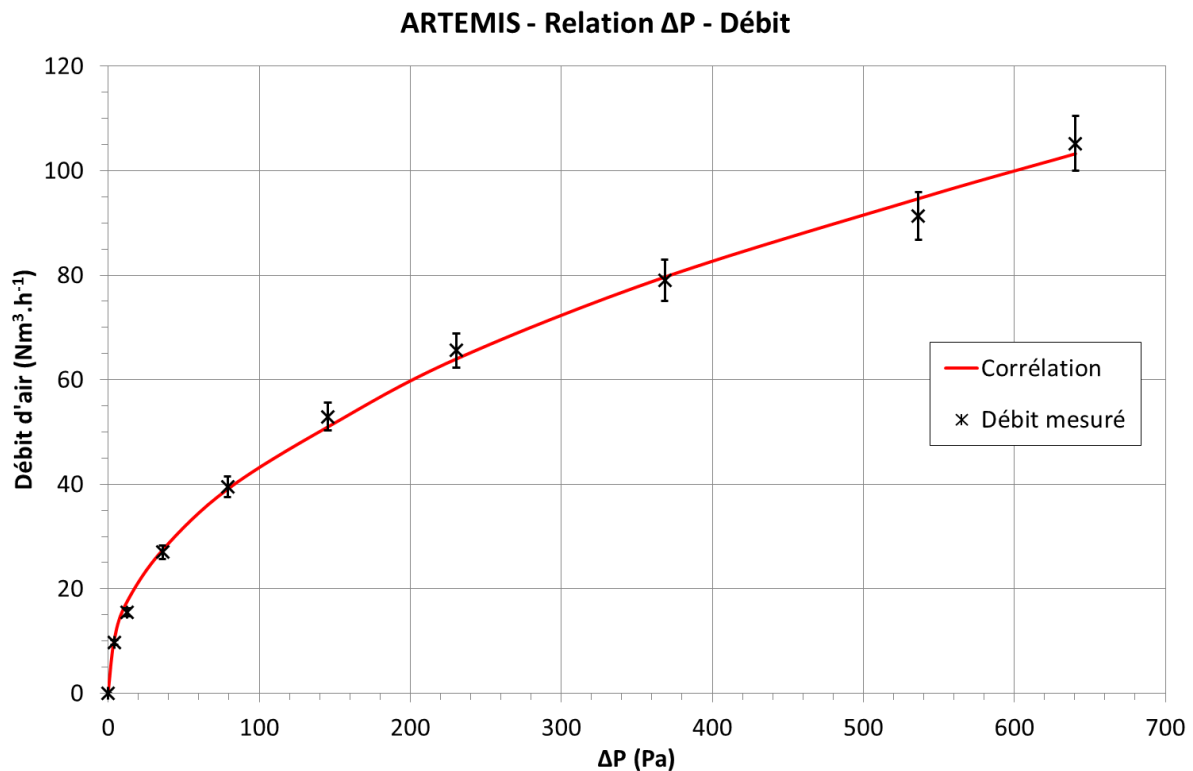


Figure III-2 : Courbe d'étalonnage du diaphragme

La corrélation est de la forme suivante :

$$Q_v = A. \Delta P^b \quad (8)$$

- Q_v est le débit volumique, exprimé en $\text{Nm}^3.\text{h}^{-1}$
- ΔP est la différence de pression statique mesurée aux bornes du diaphragme, exprimé en Pa
- A et b sont des constantes ici de l'étalonnage à l'hélium, valant respectivement 10,06 et 0,468

III.1.1.2 Fraction passante et homogénéité de concentration

Afin de s'assurer de la fiabilité des mesures, il est nécessaire de quantifier les pertes de particules sur les parois du dispositif. Ceci permettra d'obtenir un coefficient de correction des pertes, qui sera utilisé pour corriger les résultats expérimentaux.

Le principe de cette mesure est analogue à la technique du traçage hélium décrite précédemment. On réalise une injection maîtrisée de particules traçantes dans la zone de dégradation et on prélève ces particules sur un filtre placé au point de mesure. En se plaçant à l'isocinétisme, la fraction prélevée ne dépend que du diamètre de la buse de prélèvement. Ceci permet de calculer une masse théorique de particules prélevées dans un cas idéal sans pertes. Une fois le prélèvement réalisé, la masse réellement prélevée est mesurée par pesée ; la fraction passante est le ratio entre la masse réellement présente sur le filtre et la masse théorique prélevée dans le cas idéal.

La figure III-3 présente le montage expérimental d'injection de particules. La photographie du haut correspond à la configuration de mesure du débit de particules injectées, avec un filtre de prélèvement. L'autre photographie est la configuration d'injection proprement dite. Le générateur d'aérosols utilisé est identique à celui utilisé pour l'appareil de dépôt.

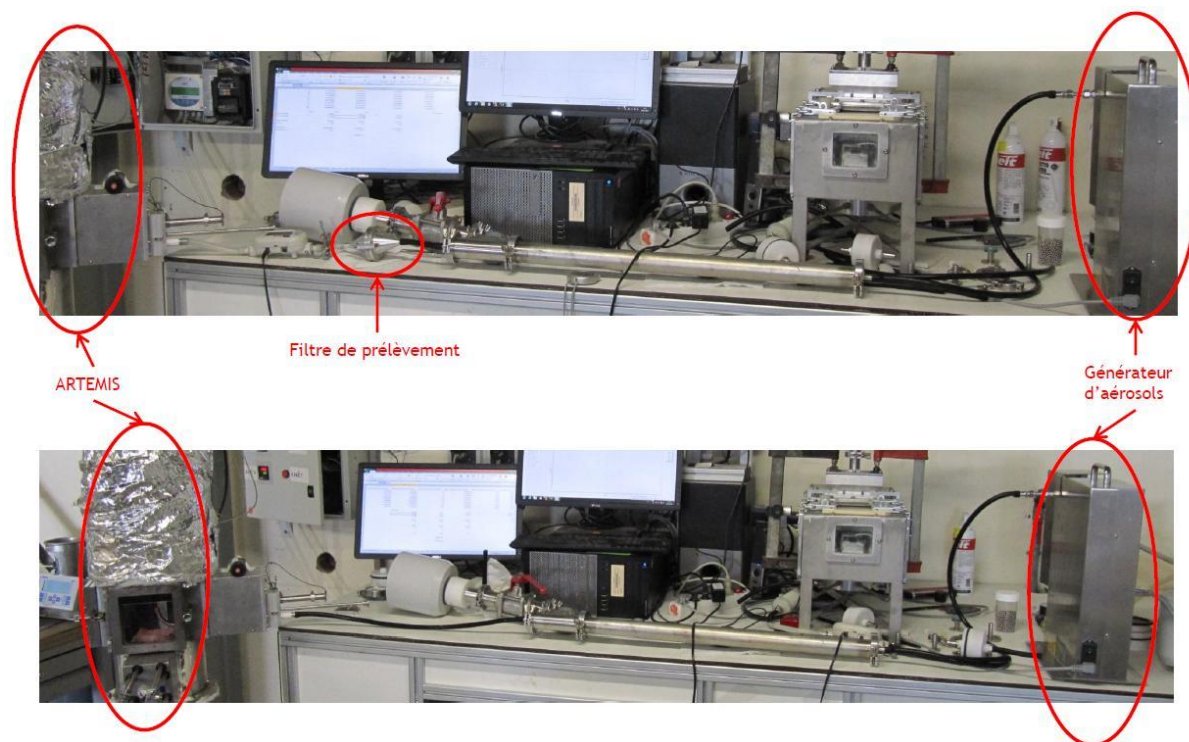


Figure III-3 : Montage expérimental d'injection de particules pour mesure de la fraction passante

Ces mesures ont été réalisées à chaud, au débit nominal de $40 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, pour trois des poudres utilisées : une poudre d'alumine (SPM102) et deux poudres de tungstène (W1 et

W3). Pour toutes les autres poudres d'alumine, on utilisera la même valeur de fraction passante que pour la poudre SPM102 (qui constitue une limite inférieure de fraction passante). Pour la poudre W2, on utilisera, en première approximation, une valeur moyenne entre les fractions passantes de W1 et W3.

Le tableau 11 résume les résultats obtenus en termes de fraction passante. Durant ces essais, la position de la sonde de prélèvement dans le conduit a été modifiée pour vérifier l'homogénéité de la concentration en particules sur la section du tube (voir figure II-33). Les résultats obtenus avec la sonde décalée de l'axe du tube n'étant pas significativement différents des résultats sur l'axe (5 %), nous pouvons conclure que la concentration est homogène sur la section de prélèvement. Cette conclusion est importante car elle permet de justifier que le prélèvement réalisé est représentatif de la concentration de particules dans l'écoulement (Alengry, 2014)

Tableau 11 : fractions passantes mesurées dans l'installation ARTEMIS

	SPM102	W1	W3
Fraction passante moyenne (écart-type)	94,1% (6,8%)	78,6% (11,8%)	48,1% (2,5%)

Au vu des résultats, nous pouvons considérer que le dimensionnement de l'installation est adapté à la problématique posée, tant sur le plan de la réalisation de la dégradation thermique que sur le plan de la représentativité du prélèvement aérosol. Les pertes de particules sont connues expérimentalement sans avoir recours à une corrélation. Ceci représente une avancée significative par rapport aux travaux existants, sur le plan de la qualité métrologique de l'installation expérimentale.

III.1.2 Résultats expérimentaux de mise en suspension

III.1.2.1 Alumine

III.1.2.1.1 Fraction mise en suspension

A partir du montage de prélèvement représenté sur la figure II-36, des dégradations thermiques (sous différents flux) de plaques de PMMA contaminées par des particules d'alumine ont été réalisées dans l'installation ARTEMIS. Les membranes de prélèvements issues de ces essais (une par essai) ont ensuite été envoyées au laboratoire SGS Multilab, qui a réalisé les opérations de traitement afin de quantifier la masse d'aluminium sur ces membranes.

La mesure de la quantité d'aluminium prélevée a été réalisée par analyse en spectrométrie d'émission atomique en plasma inductif (ICP-AES). Le principe de cette méthode analytique, détaillée sur la figure III-4, est de vaporiser la solution à analyser dans un

plasma généré par induction. La très haute température du plasma va forcer les éléments présents à émettre des rayonnements électromagnétiques. Suivant la théorie de la mécanique quantique, chaque élément rayonne sur une ou des longueurs d'ondes spécifiques. L'analyse spectrale du rayonnement du plasma permet donc d'identifier les éléments en présence mais également, après calibration, de quantifier ces éléments.

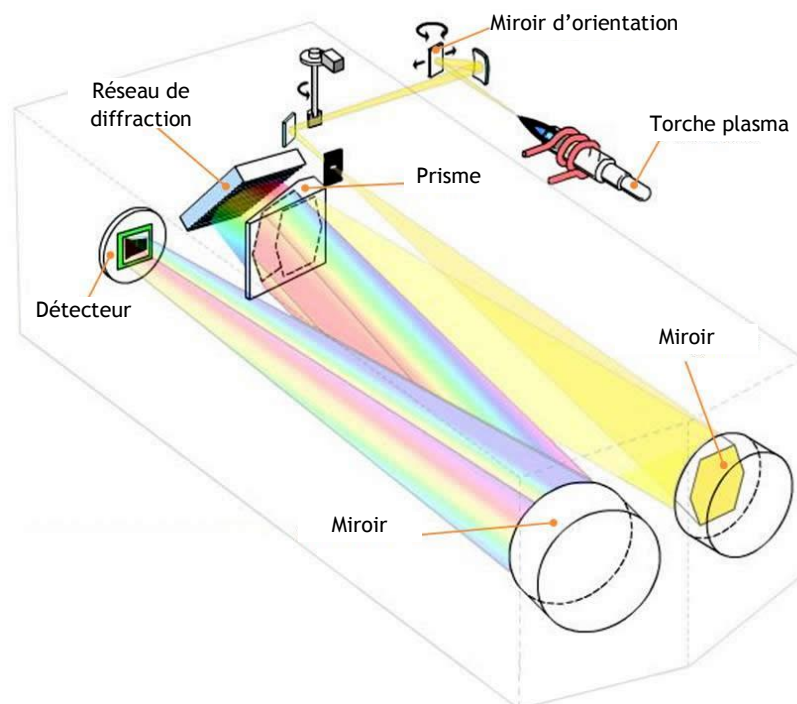


Figure III-4 : Principe de fonctionnement de l'ICP-AES

Pour utiliser cette technique de mesure, l'échantillon doit être sous forme de solution liquide. La membrane de prélèvement est donc dissoute à chaud avec un mélange d'acides (nitrique et fluorhydrique). Le résultat, exprimé en masse d'élément tracé, est ensuite ramené en masse de simulant sur le filtre puis converti en fraction mise en suspension mesurée au point de prélèvement, en corrigeant également les pertes, telles que mesurée précédemment (voir tableau 11). Les résultats sont regroupés dans le tableau 12, et sont présentés sur la figure III-5 (moyennes sur trois essais et écarts-types associés) en comparaison avec les données disponibles de la littérature sur les mêmes poudres. Pour rappel, les caractéristiques des poudres (diamètre modal et fraction massique submicronique) sont reprises dans le tableau 13.

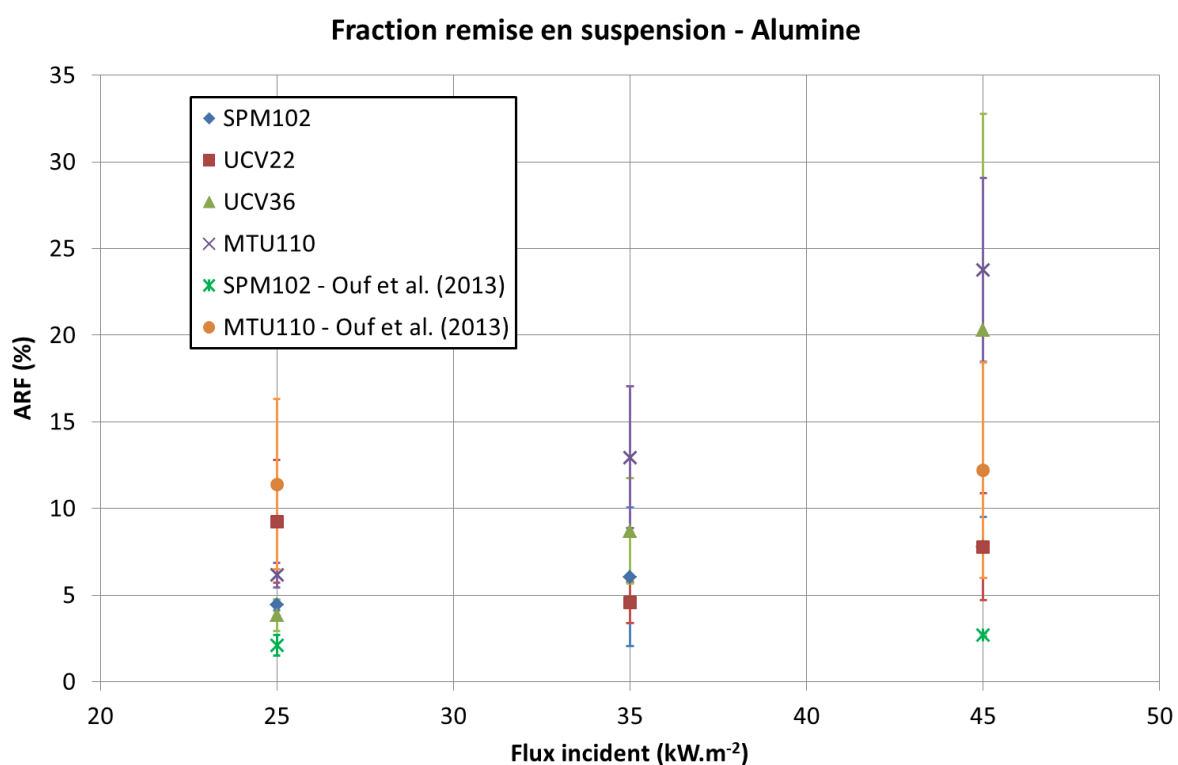


Figure III-5 : Fractions mises en suspension (alumine)

Tableau 12 : fractions mises en suspension pour différentes poudres d'alumine

Flux thermique (kW.m ⁻²)	SPM102		UCV22		UCV36		MTU110	
	ARF moyen (%)	Ecart-type (%)	ARF moyen (%)	Ecart-type (%)	ARF moyen (%)	Ecart-type (%)	ARF moyen (%)	Ecart-type (%)
25	4,42	0,31	9,24	3,55	3,83	0,92	6,16	0,71
35	6,05	4	4,56	1,2	8,71	3,03	12,96	4,08
45	7,75	1,76	7,78	3,08	20,3	12,5	23,78	5,30

Tableau 13 : Modes et fractions massique submicronique des différentes poudres d'alumine

Poudre	Mode(s) (μm)	Fraction massique submicronique (%)
SPM102	4,2	5,6
UCV22	4,4	16,5
UCV36	0,34 - 1,4	84,4
MTU110	0,34 - 1,4	33

On remarquera que la présence d'une fraction non négligeable de particules submicroniques tend à faire augmenter fortement la fraction mise en suspension lorsque le flux thermique augmente au-delà de 35 kW.m^{-2} . En revanche, lorsque les particules sont de taille supérieure au micromètre, le flux thermique n'a plus une influence aussi marquée sur la fraction mise en suspension. L'influence de la fraction submicronique sur la fraction mise en suspension est représentée sur la figure III-6.

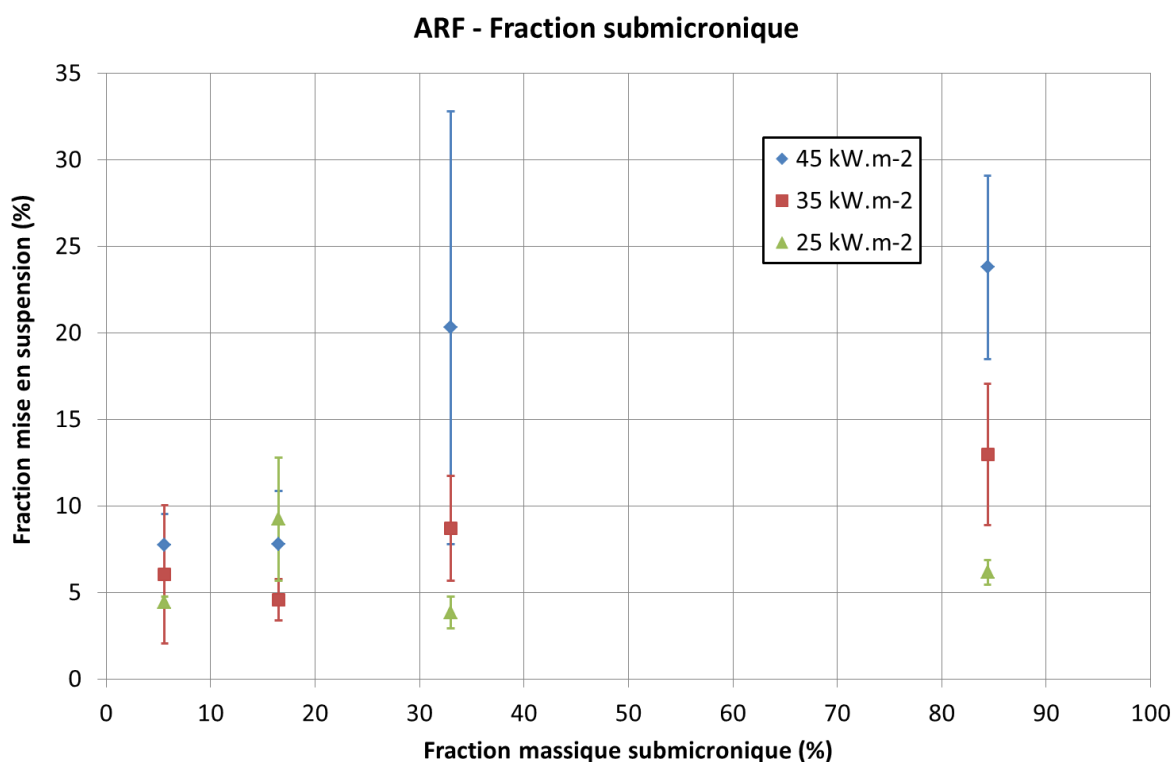


Figure III-6 : Fractions mises en suspension (alumine)

III.1.2.1.2 Cinétique d'émission

Les résultats de mesures sont bien reproductibles, les figures III-7 à III-10 représentent les cinétiques d'émission de particules, exprimée en taux de mise en suspension (flux massique normalisé par la masse initialement déposée). Ces résultats sont des moyennes sur trois essais identiques, avec les écart-types associés. Les essais à 25 kW.m^{-2} ont été réalisés avec un temps d'intégration sur l'APS de 10 secondes afin d'améliorer la qualité du signal. En annexe A sont détaillés les résultats pour l'ensemble des essais réalisés.

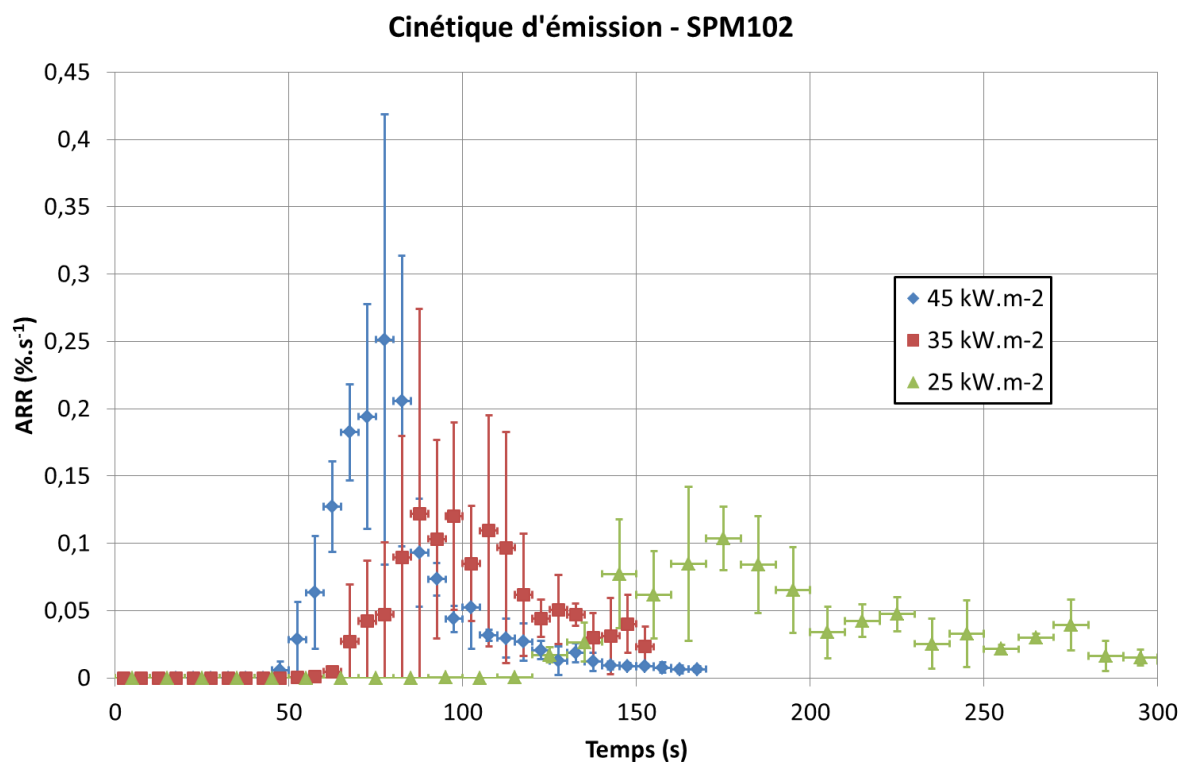


Figure III-7 : Cinétique d'émission (SPM102)

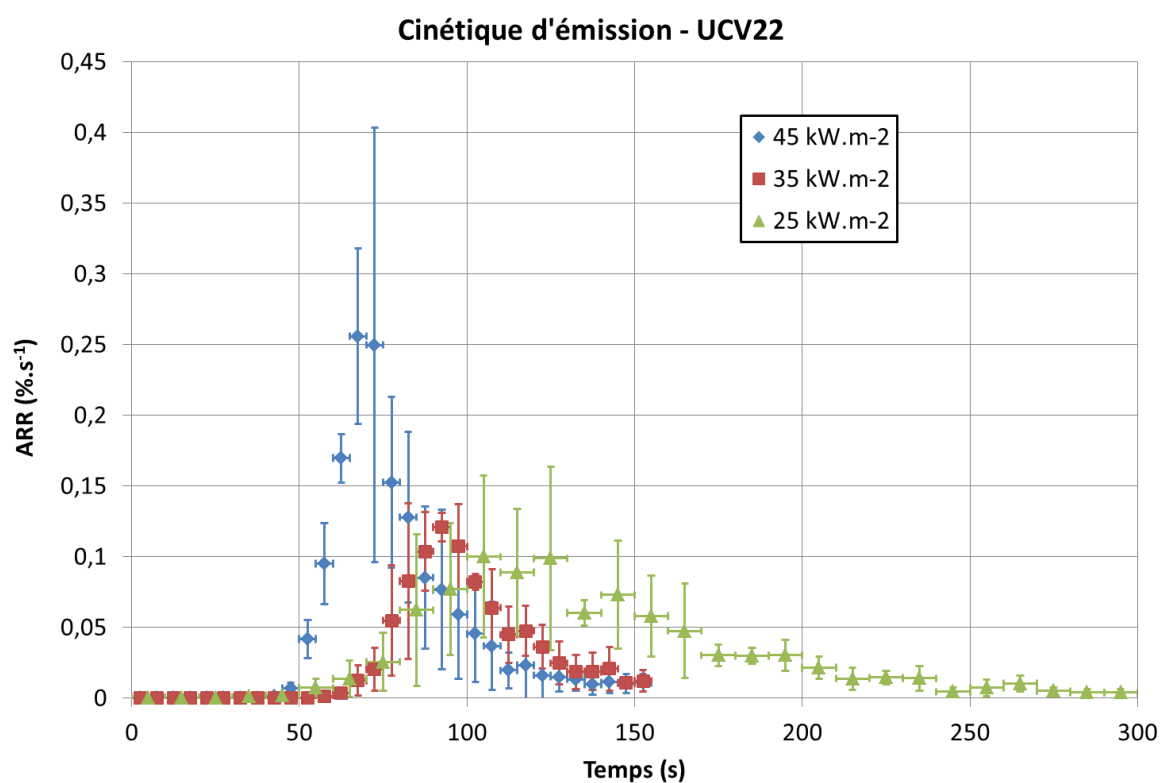


Figure III-8 : Cinétique d'émission (UCV22)

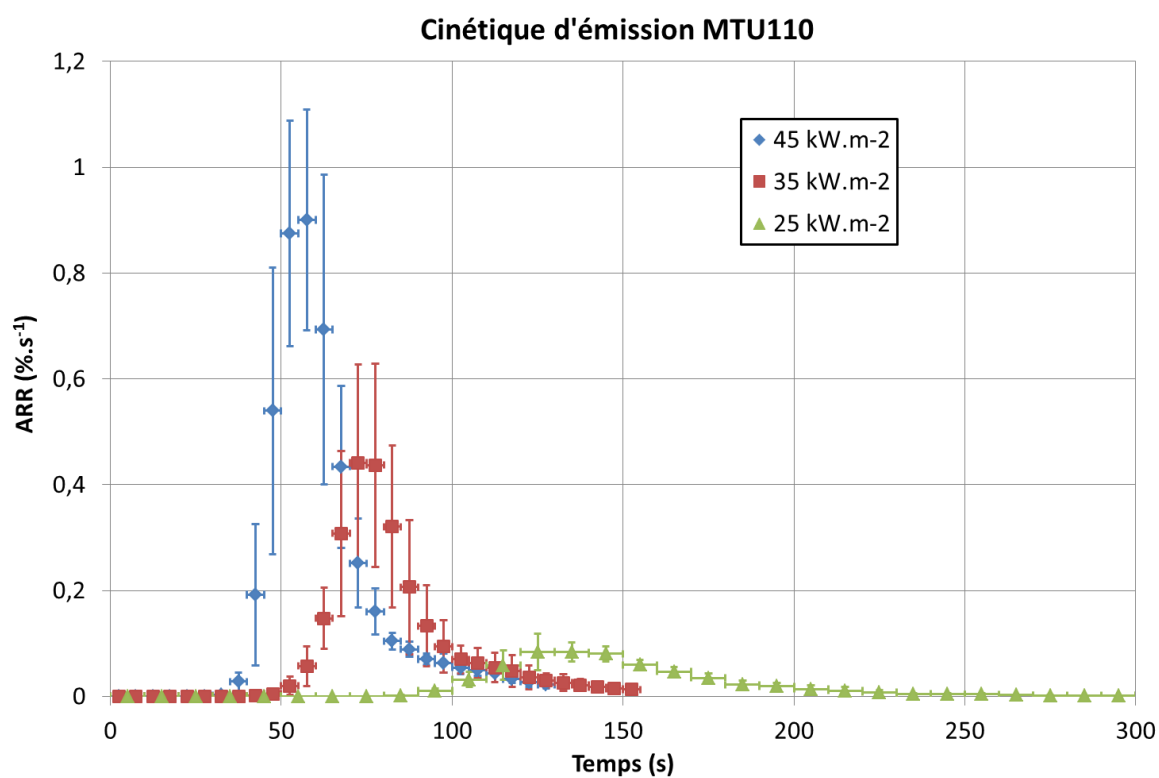


Figure III-9 : Cinétique d'émission (MTU110)

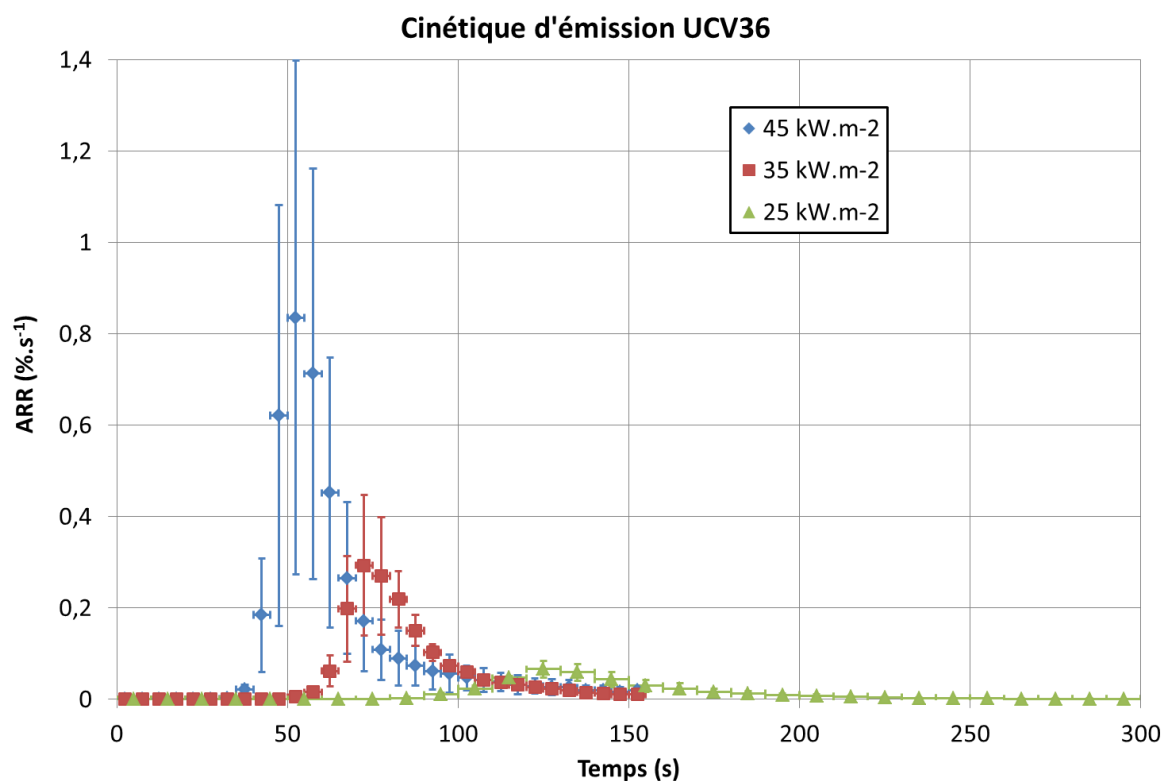


Figure III-10 : Cinétique d'émission (UCV36)

Nous observons tout d'abord que le phénomène de flash d'émission est bien présent pour toutes les particules et tous les flux thermiques testés. Nous observons également que le délai d'apparition du flash d'émission augmente lorsque le flux diminue. On remarque enfin que le flash d'émission est plus intense et se produit plus tôt pour les poudres présentant un mode submicronique (MTU110 et UCV36). Ceci est représenté sur la figure III-11, pour une irradiance de 45 kW·m⁻².

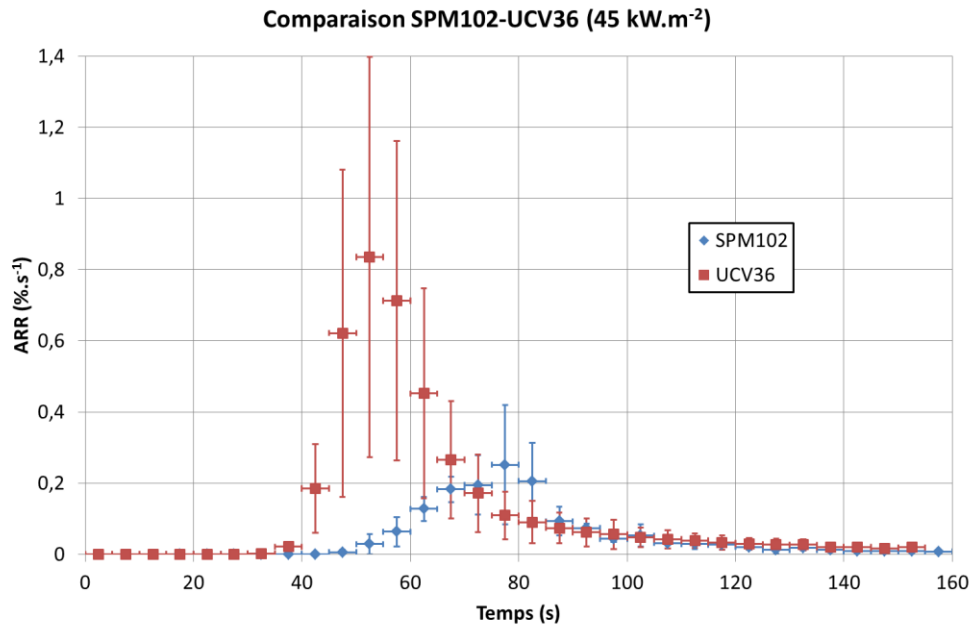


Figure III-11 : Cinétique d'émission comparée (SPM102 et UCV36 à 45 kW.m⁻²)

Par ailleurs, nous pouvons constater que dans le cas des alumines présentant des fractions submicroniques notables, la durée du flash d'émission tend à décroître avec l'irradiance, tandis que des courbes présentant un léger maximum sont observées pour les compositions à faibles fractions submicroniques. Ceci peut être interprété par la nécessité d'appliquer un flux minimal afin de pouvoir réaliser l'émission de particules microniques.

La figure III-12 présente une comparaison entre les durées du flash d'émission obtenues expérimentalement à partir des ARR moyennés sur trois essais et les données des travaux de Ouf *et al.* (2013). Pour cette comparaison, on fixe le début et la fin du flash comme étant le moment où l'ARR moyen croise la valeur seuil de 0,05 %·s⁻¹. On remarque que l'on ne retrouve pas la corrélation entre la durée du flash d'émission et le flux thermique incident qui apparaissait dans les travaux de Ouf *et al.* (2013). Cette différence résulte sans doute des nombreuses différences entre les installations expérimentales utilisées.

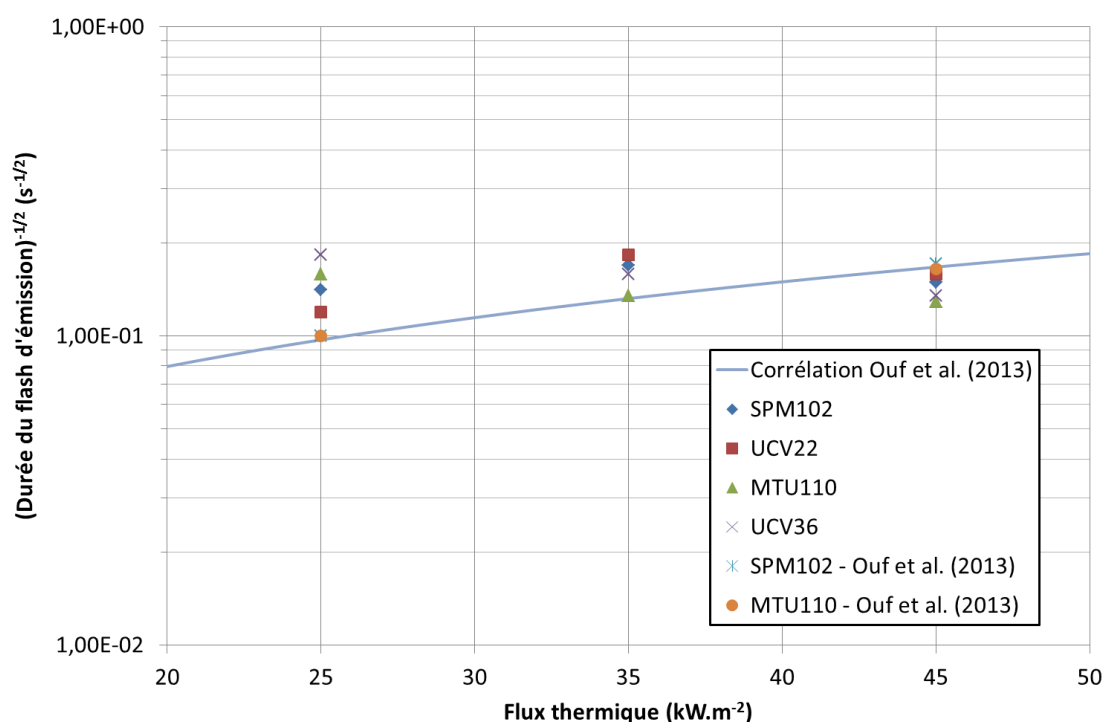


Figure III-12 : Durée du flash d'émission en fonction du flux thermique

III.1.2.2 Carbure de tungstène

III.1.2.2.1 Fraction mise en suspension

Pour la mesure du carbure de tungstène, le montage expérimental est strictement identique. La seule différence réside dans la technique analytique utilisée : la spectrométrie de masse en plasma inductif (ICP-MS). Le principe d'atomisation de la solution est identique à celui de l'ICP-AES (torche à plasma), mais au lieu d'utiliser le rayonnement issu du plasma, on va chercher à extraire sélectivement les ions issus de ce plasma (en fonction de leur rapport masse/charge) pour les envoyer vers un détecteur de charges, comme présenté sur la figure III-13.

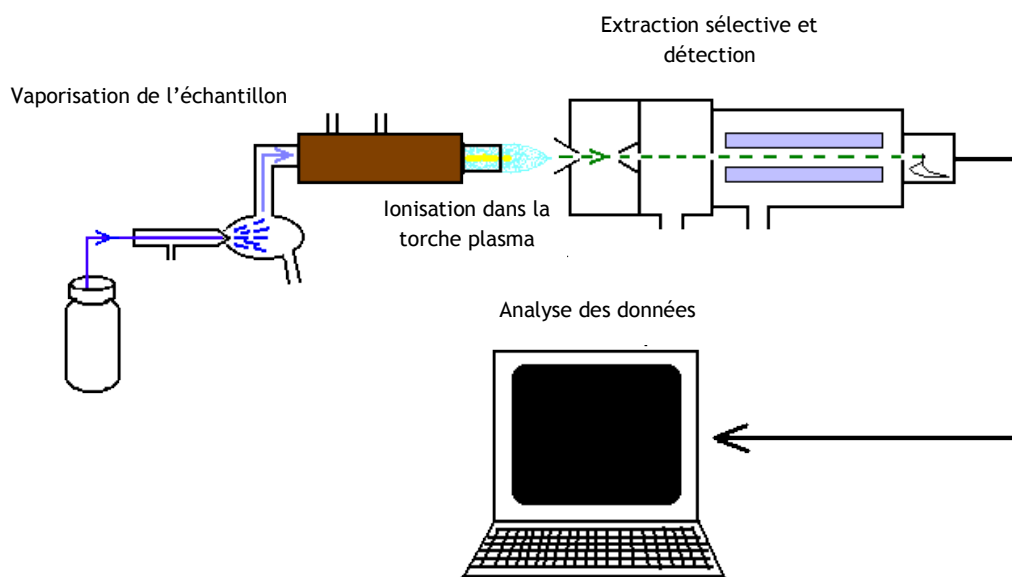


Figure III-13 : Principe de fonctionnement de l'ICP-MS

Les mêmes opérations de traitement des résultats que pour l'alumine ont été utilisées. Les résultats des mesures de fraction mise en suspension sont présentés sur la figure III-14 (moyennes sur trois essais et écart types associés) et regroupés dans le tableau 14. Là encore, on rappelle les modes et fractions massique submicronique des poudres utilisées dans le tableau 15.

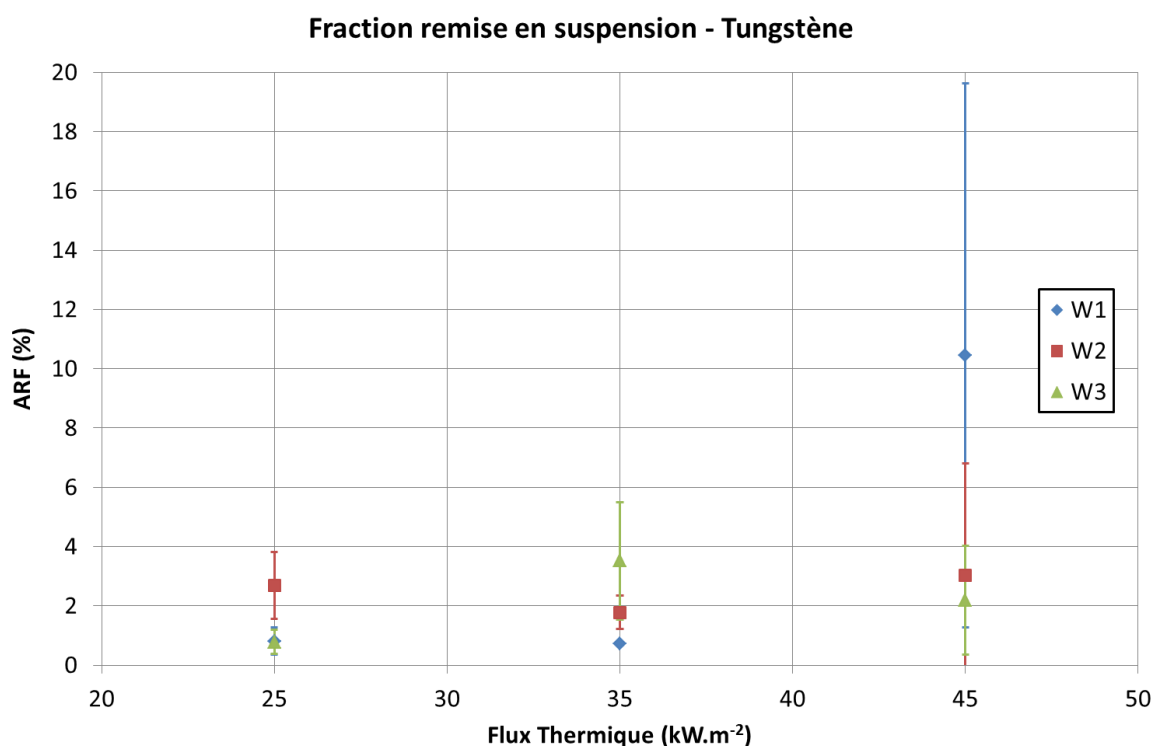


Figure III-14 : Fractions mises en suspension (tungstène)

Tableau 14 : fractions mises en suspension pour différentes poudres de carbure de tungstène

	W1		W2		W3	
Flux thermique (kW.m ⁻²)	ARF moyen (%)	Ecart- type (%)	ARF moyen (%)	Ecart- type (%)	ARF moyen (%)	Ecart- type (%)
25	0,81	0,46	2,7	1,13	0,78	0,41
35	0,72	0,06	1,77	0,56	3,52	1,98
45	10,5	9,18	3,03	3,77	2,2	1,84

Tableau 15 : Modes et fractions massique submicronique des différentes poudres de carbure de tungstène

Poudre	Mode(s) (µm)	Fraction massique submicronique (%)
W1	1,66	15,6
W2	2,2	4,2
W3	8,1	0,07

Au vu des écarts-types expérimentaux, qui sont souvent du même ordre de grandeur que les moyennes, il est difficile de conclure sur un éventuel lien entre la fraction mise en suspension et le flux thermique incident

III.1.2.2.2 Cinétique d'émission

La cinétique d'émission des particules de carbure de tungstène a été mesurée de la même manière que pour les particules d'alumine. Les résultats (moyennes sur trois essais et écart types associés) sont présentés sur les figures III-15 à III-17. Les résultats spécifiques de chaque essai sont présentés en annexe A.

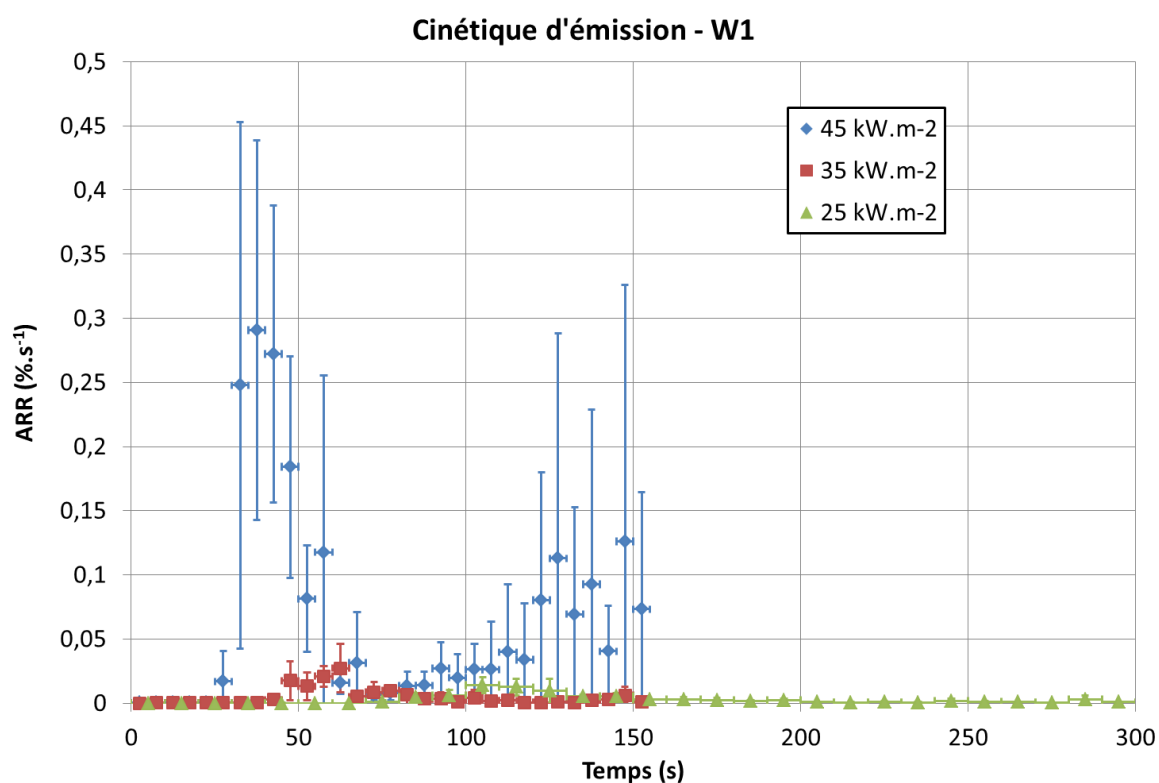


Figure III-15 : Cinétique d'émission (W1)

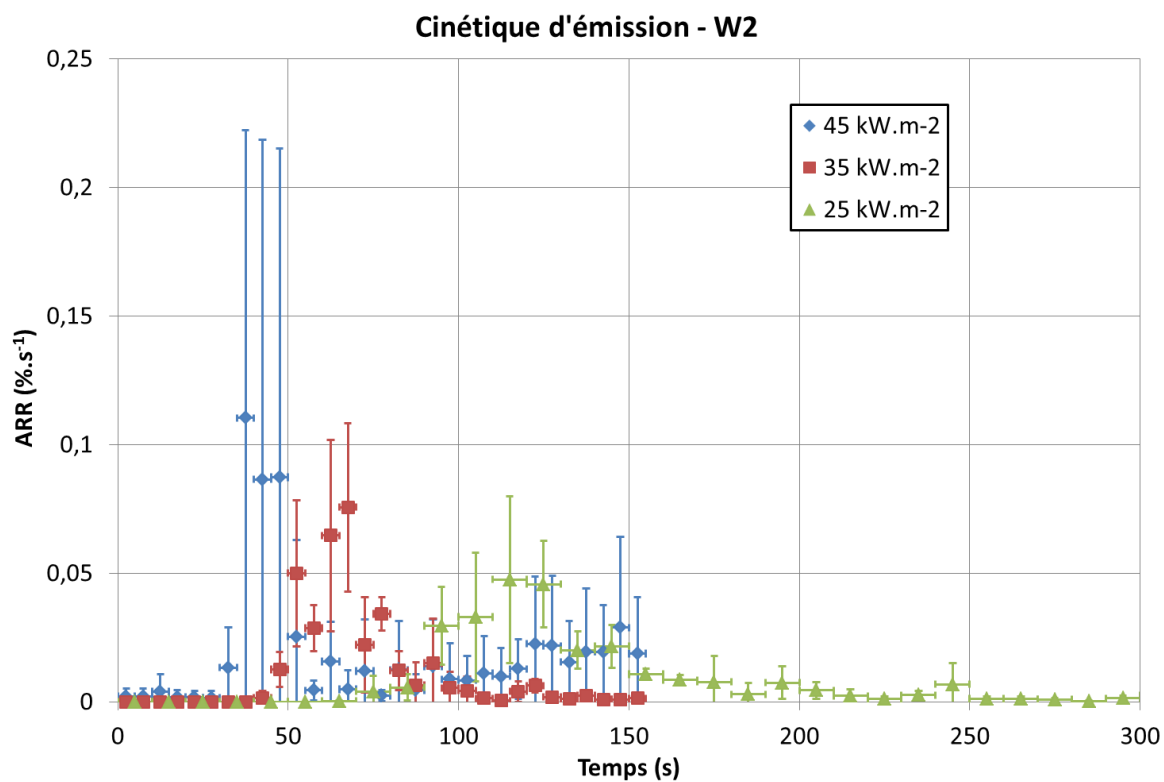


Figure III-16 : Cinétique d'émission (W2)

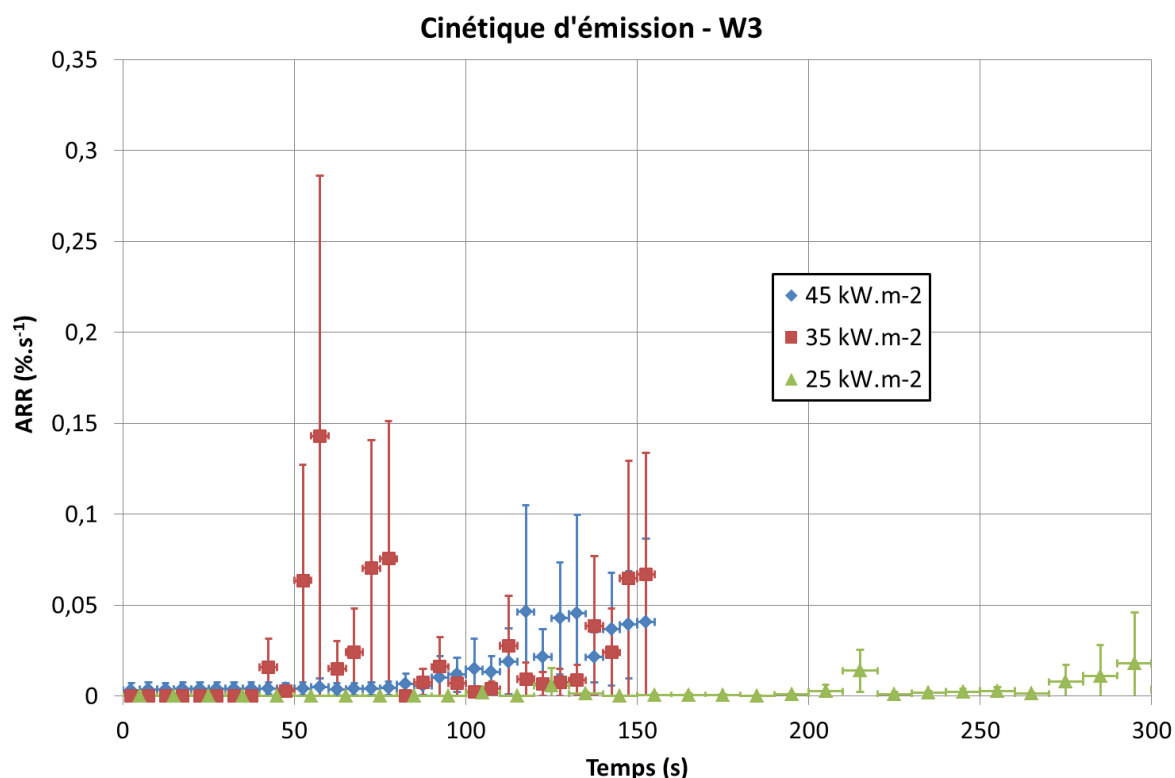


Figure III-17 : Cinétique d'émission (W3)

La première observation que nous pouvons tirer de ces résultats est que les cinétiques d'émission sont beaucoup plus erratiques que pour l'alumine. Les flashes d'émission sont beaucoup moins marqués et plus difficiles à définir compte tenu de la forte dispersion des résultats expérimentaux.

Des pics d'émission notables sont observés pour W1 et W2 (à 35 et 40 secondes, respectivement) pour 45 KW/m², mais pas pour W3 qui comprend majoritairement des particules au-delà de 5 microns. Dans le cas de W1 qui comporte un taux significatif de particules submicroniques, deux pics d'émission sont observés pour l'irradiance la plus élevée. Par conséquent, il peut être supposé que le premier pic pourrait concerner l'émission de la fraction submicronique alors que le second serait lié à l'émission de la fraction micronique. Le phénomène est également visible pour W2, mais à un degré moindre.

Pour tous les essais à 45 kW.m⁻², une tendance à l'augmentation de l'émission vers la fin de la fenêtre de mesure peut être constatée. Néanmoins il est difficile d'en tirer des conclusions fermes car il est impossible de savoir si cette croissance est due à des particules mises en suspension ou pourrait être due à des gouttelettes issues de la dégradation. Par rapport aux résultats obtenus avec l'alumine, on note que les flashes d'émissions observables (W1 et W2) apparaissent légèrement plus tôt.

III.1.3 *Récapitulatif des résultats macroscopiques.*

Les résultats obtenus à l'échelle macroscopique dans l'installation ARTEMIS permettent de tirer un certain nombre de conclusions quant aux mécanismes à l'œuvre dans cette situation.

On remarquera tout d'abord que dans le cas de l'alumine, la présence d'une importante fraction de particules submicroniques tend à faire augmenter la fraction mise en suspension, ainsi qu'à faire apparaître plus tôt le flash d'émission. Au vu des écarts-types, il est impossible de conclure de même pour le carbure de tungstène.

Considérant les poudres monomodales, on peut remarquer (figure III-18) qu'il n'existe pas de corrélation directe entre le diamètre modal équivalent en volume et la fraction mise en suspension. On peut en déduire que le diamètre équivalent en volume n'est pas le seul critère de similitude à considérer pour le choix du simulant.

Globalement, l'augmentation de la masse volumique du matériau simulant tend à faire diminuer la fraction mise en suspension. On observe également que pour les particules de carbure de tungstène, les flashes d'émissions, quand ils sont identifiables, sont moins intenses.

Enfin, la différence de morphologie entre deux poudres de granulométrie similaire (SPM102 et UCV22) n'a pas d'effet notable sur la fraction mise en suspension ou la cinétique d'émission.

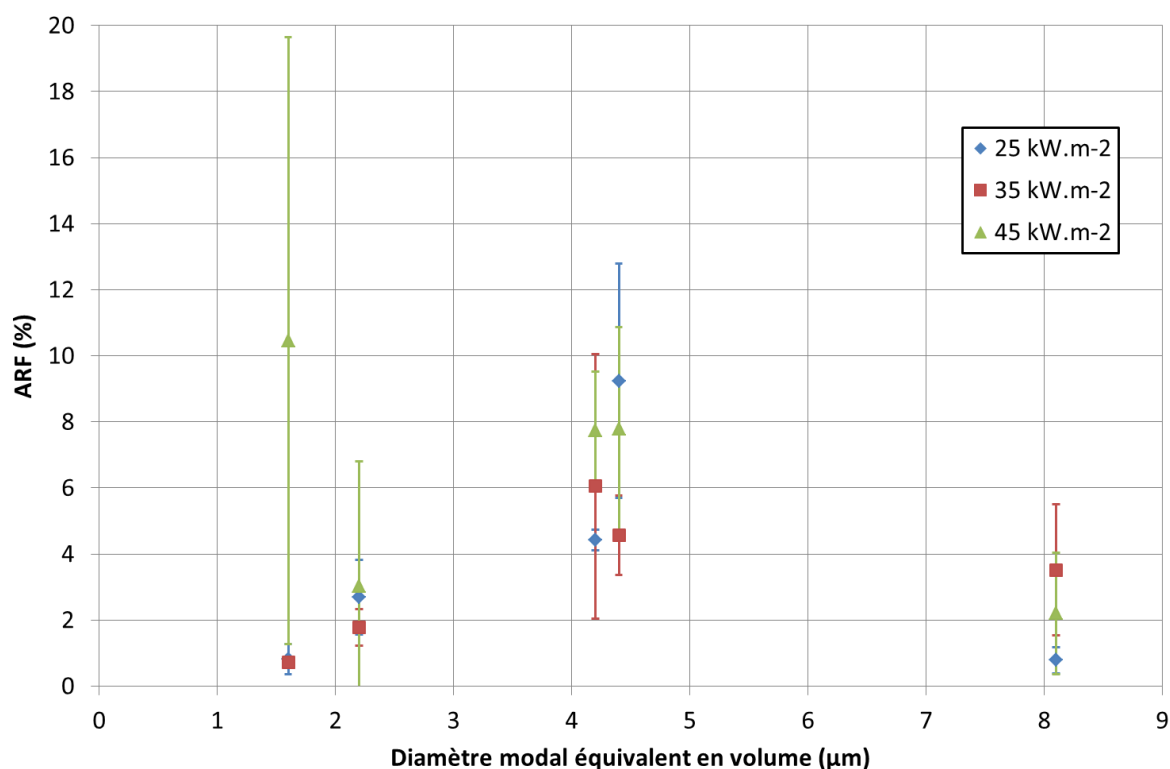


Figure III-18 : Fraction mise en suspension en fonction du diamètre modal équivalent en volume

III.2 ETUDE MICROSCOPIQUE

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui provoquent la mise en suspension de contaminants sous forme de particules, une série d'expérimentations spécifiques a été menée, focalisant l'analyse sur certains aspects particuliers du phénomène de mise en suspension.

III.2.1 Piégeage des particules

Pour étudier précisément le phénomène de piégeage des particules dans le polymère, des essais de mesure de la fraction de particules piégées dans le polymère ont été réalisés sur le cône calorimètre du LPMA. Le principe de ces essais est de réaliser des dégradations thermiques (sous différents flux) de plaques contaminées par diverses particules d'alumine, puis d'interrompre rapidement ces essais (trempe à l'eau) et enfin de quantifier le nombre de particules restant piégées dans le polymère.

Afin de mesurer la quantité de particules piégées dans le polymère, les plaques partiellement dégradées ont été calcinées dans un four selon les étapes suivantes :

- Rampe de 20°C à 350°C à 3°C.min⁻¹

- Plateau à 350°C pendant 2 heures
- Rampe de 350°C à 600°C à 2°C.min⁻¹
- Plateau à 600°C pendant 1 heure

Pour l'ensemble de ces essais, les plaques, placées dans des capsules en porcelaine, ont été positionnées avec la face dégradée (contenant les particules) vers le bas, afin d'éviter que des particules soient émises pendant l'opération. Le résidu d'alumine est ensuite pesé, puis le résultat est normalisé par la masse initialement déposée. Le résultat est présenté sur les figures III-19 à III-21, pour les trois flux thermiques utilisés.

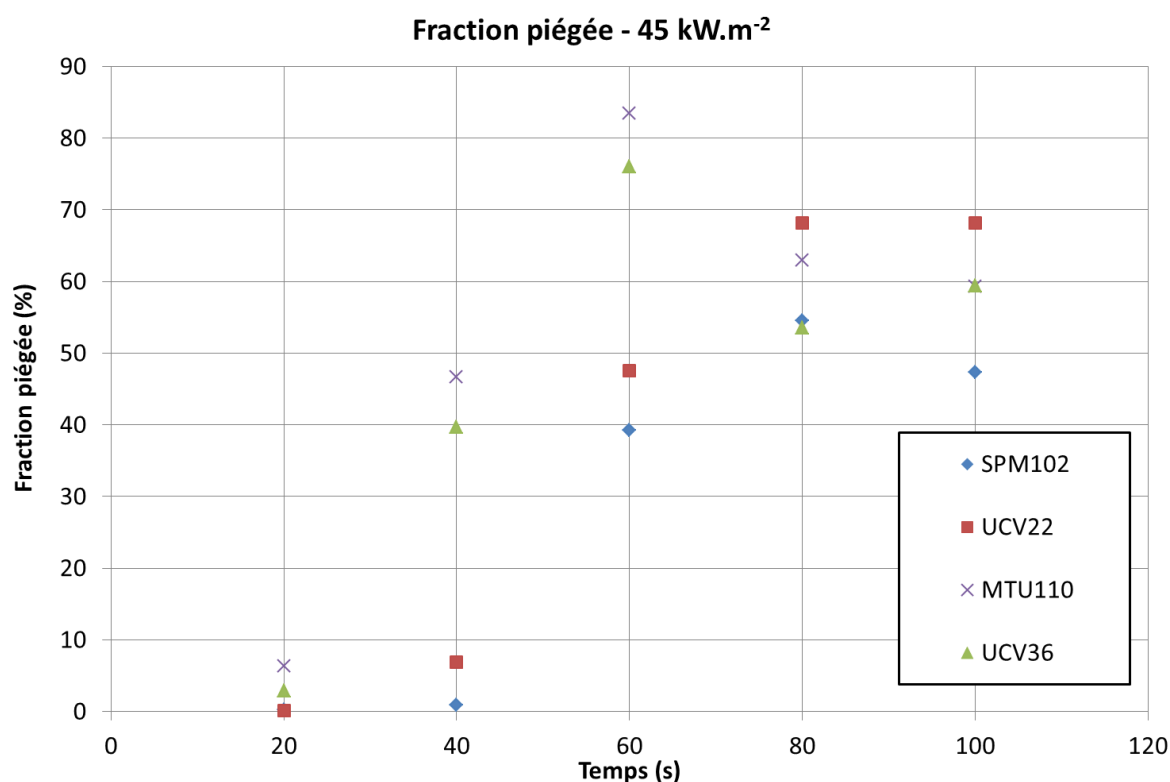


Figure III-19 : Fraction de simulant piégée dans le polymère (45 kW.m⁻²)

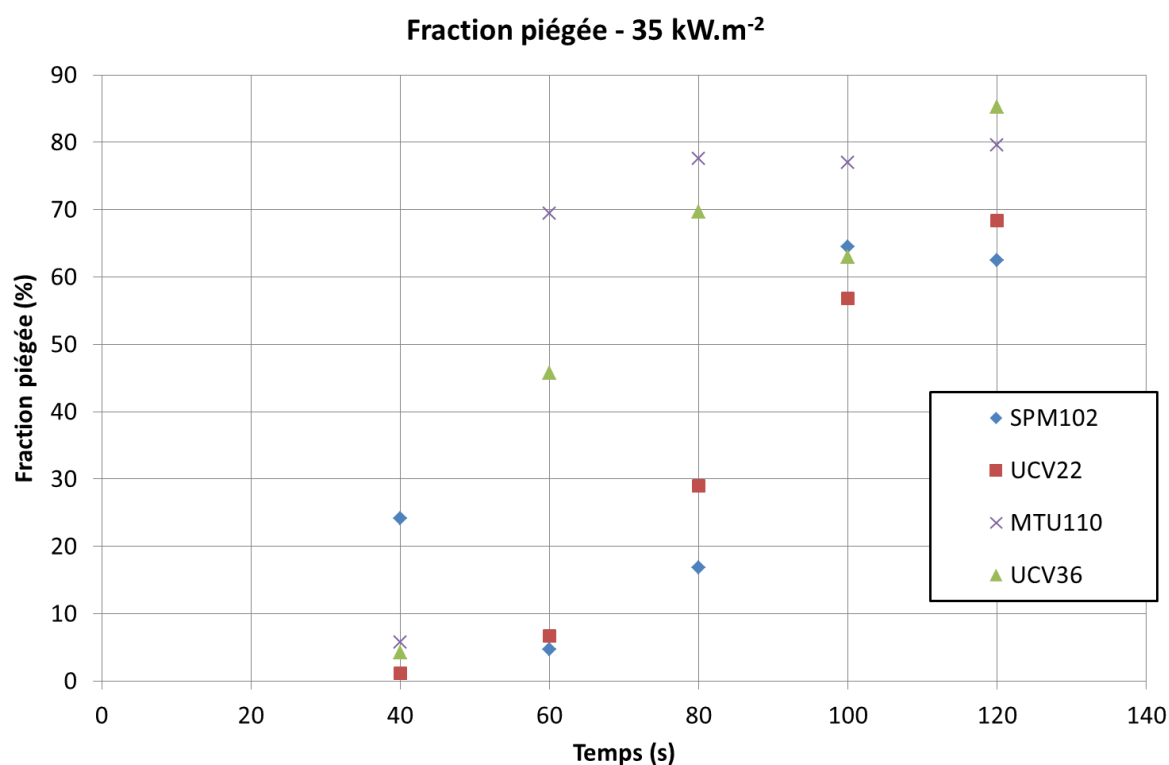


Figure III-20 : Fraction de simulant piégée dans le polymère (35 kW.m⁻²)

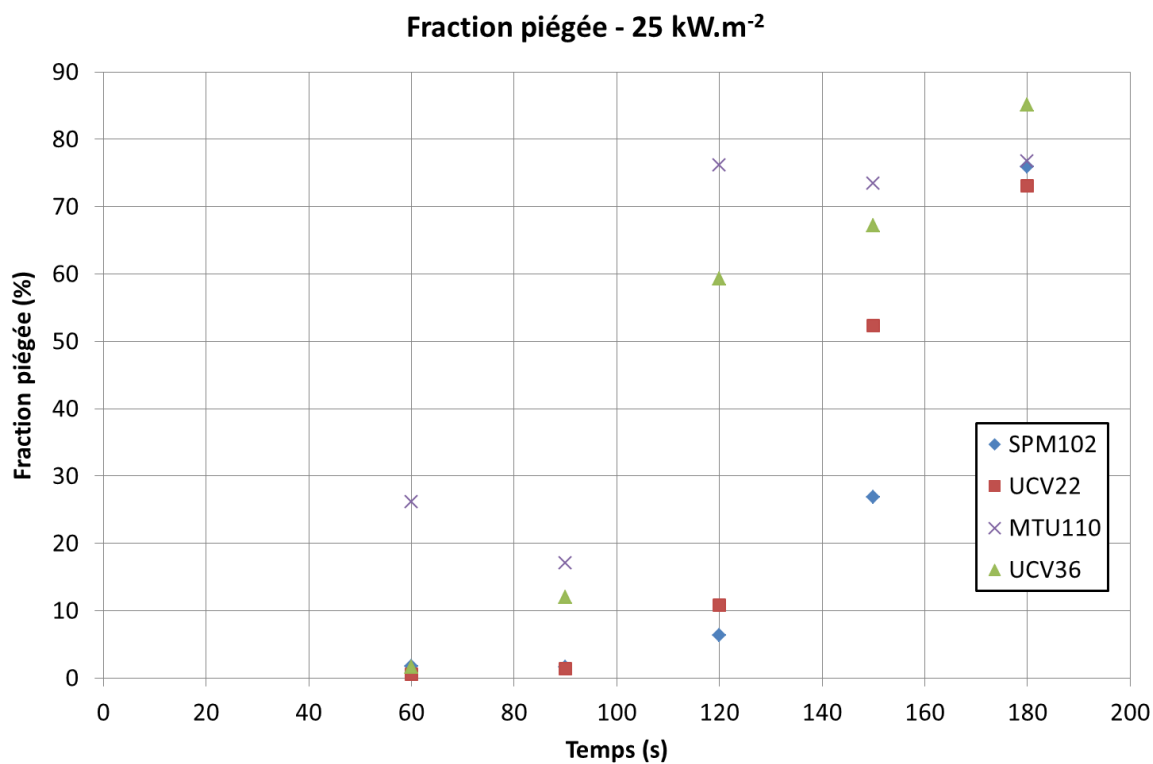


Figure III-21 : Fraction de simulant piégée dans le polymère (25 kW.m⁻²)

Ces résultats montrent que le taux de piégeage final de simulant croît lorsque l'irradiance décroît. Ainsi, des valeurs comprises entre 72 à 85 % sont observées pour l'irradiance de 25 kW/m² alors que des valeurs entre 48 et 68% sont constatées pour l'irradiance de 45 kW/m². On remarquera que l'évolution du piégeage apparaît au même moment que les flashes d'émission observés expérimentalement ; on a donc concomitance et possible concurrence entre ces deux phénomènes

Le taux de piégeage est croissant en fonction du temps sauf dans le cas de l'irradiance la plus élevée pour laquelle des courbes à maximum sont observées. Dans ce dernier cas, le maximum est décalé vers les temps élevés pour les populations de particules ne comportant pas de fraction submicronique.

D'une manière générale, la fraction piégée est toujours plus élevée pour les deux populations comportant des fractions submicroniques (MTU 110 et UCV 36), excepté pour l'irradiance de 45 kW/m² après 80s. Une dépendance vis-à-vis des modes peut être également mise en évidence, puisque les populations comportant les fractions submicroniques présentent également les diamètres médians les plus faibles. Comme pour la mise en suspension, la granulométrie intervient donc dans le processus de piégeage.

La figure III-22 résume les bilans de masse expérimentaux pour l'alumine, combinant les essais sur ARTEMIS et les mesures de piégeage. On note que pour la poudre SPM102, la fraction restante peut dépasser les 40%. A l'encontre, pour MTU 110 et UCV 36, la fraction restante ne constitue plus que 20 à 25% de la masse initiale. La fraction submicronique est par conséquent déterminante, vis-à-vis de sa propension au piégeage ou à la mise en suspension.

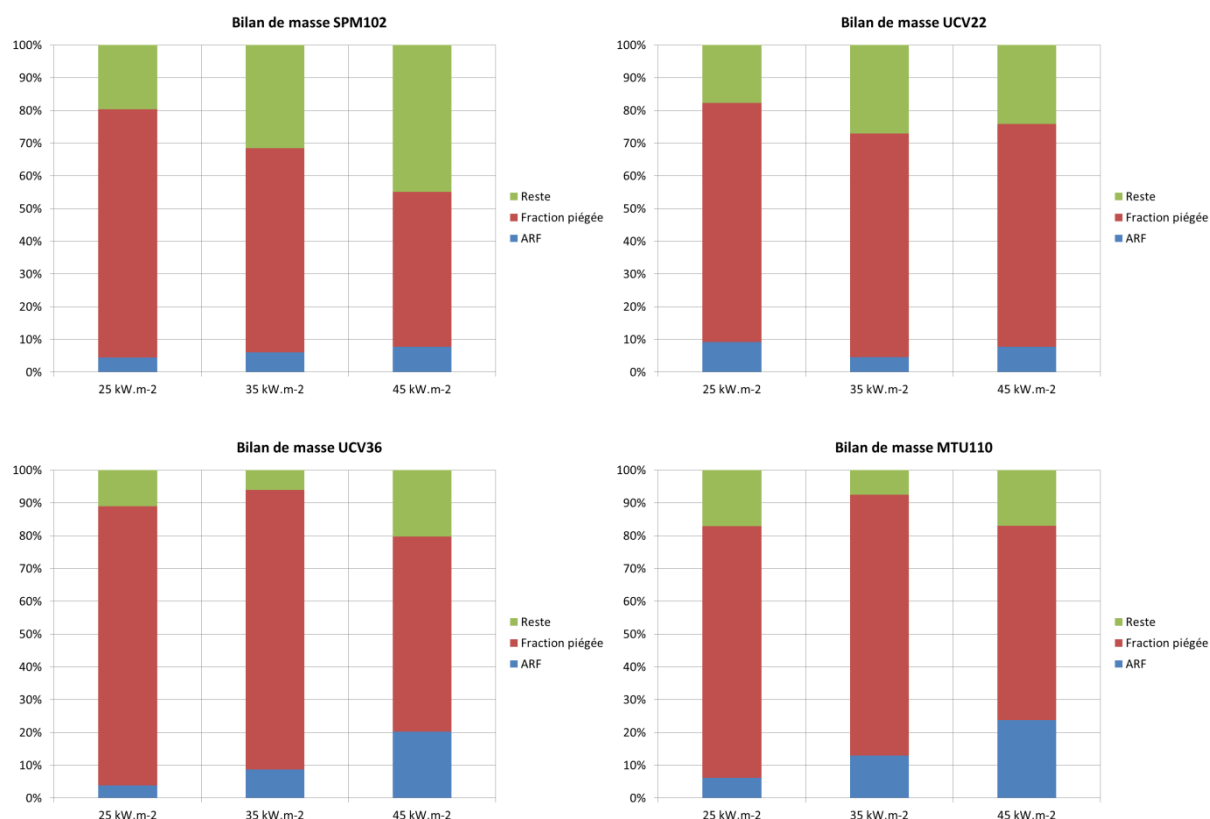


Figure III-22 : Bilans de masse expérimentaux pour les poudres d'alumine

III.2.2 Flux de bulles

L'éclatement des bulles est un phénomène qui se déroule à des échelles spatiales et temporelles très faibles. Des observations préliminaires en caméra rapide indiquent que la durée entre l'apparition d'une bulle à la surface et son éclatement est de l'ordre de la dizaine de millisecondes. Pour réaliser des observations précises *in situ*, il est donc nécessaire de disposer d'un équipement optique avec une résolution spatiale submillimétrique et une fréquence d'acquisition supérieure au kHz.

Des observations par ombroscopie ont été réalisées avec le dispositif présenté sur la figure III-23. Ce montage expérimental est constitué d'un panneau radiant électrique cône issu d'une chambre à fumée (ISO 5659) qui produit le flux thermique imposé à l'échantillon de PMMA placé 25 mm en-dessous. D'un côté de l'échantillon est positionnée une source lumineuse, constituée d'une lampe et d'un verre dépoli. De l'autre côté de l'échantillon est positionnée une caméra rapide capable d'atteindre une fréquence d'acquisition de 20 kHz.

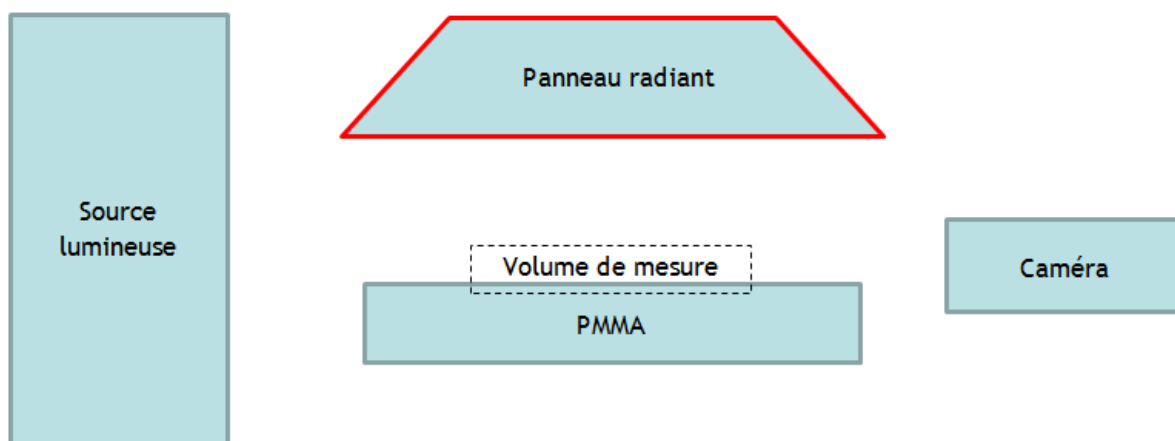


Figure III-23 : Schéma du dispositif d'observation par ombroscopie haute fréquence

Différents essais ont été réalisés en faisant varier les flux thermiques, la fréquence d'acquisition et la taille du volume de mesure. Un exemple de résultats est présenté sur la figure III-24. Pour cette image, les dimensions du volume de mesure sont $12,8 \times 7,35 \times 15 \text{ mm}^3$ (largeur x hauteur x profondeur - vérifié avec une mire) ce qui donne une résolution spatiale de $19,98 \text{ }\mu\text{m/pixel}$; la fréquence d'acquisition est de 4 kHz et le flux thermique est fixé à 25 kW.m^{-2} .

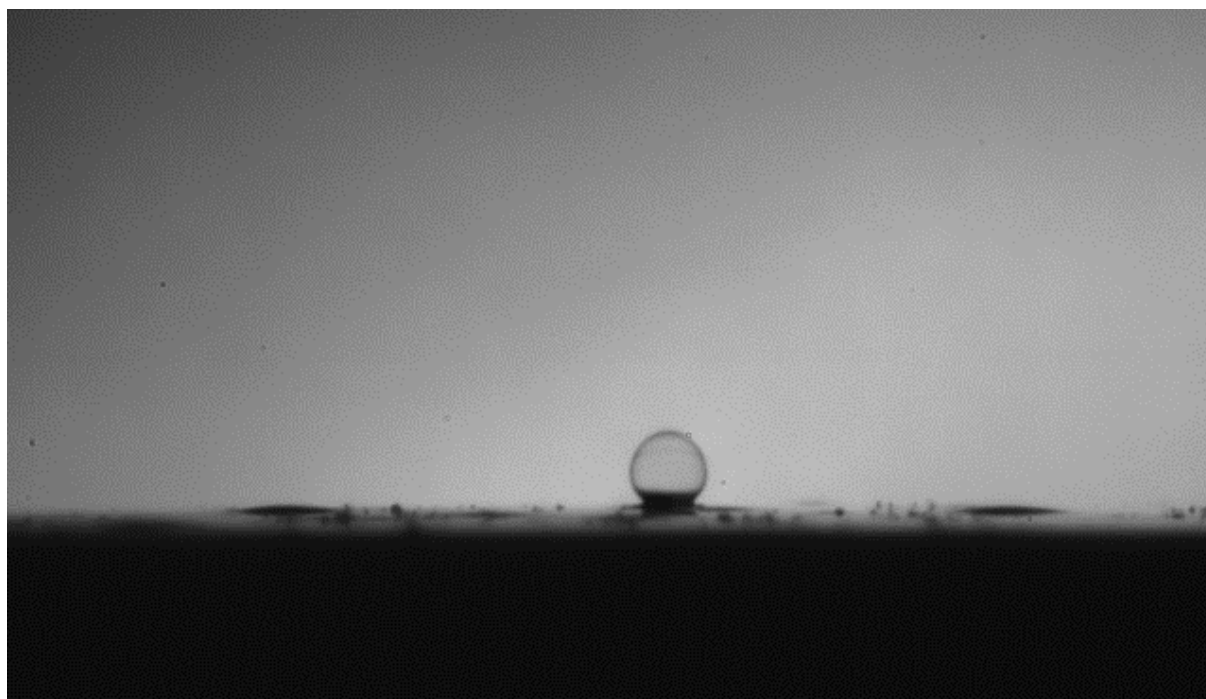


Figure III-24 : Exemple d'observation par ombroscopie du bullage du PMMA

A partir de ces images, il est possible en comptant les bulles, de déduire simplement le flux de bulles à la surface du polymère, connaissant le volume de mesure et le temps d'acquisition. Le résultat de ces mesures est présenté sur la figure III-25 pour chaque flux

thermique, tandis que la figure III-26 regroupe l'évolution temporelle du diamètre des bulles à l'éclatement, tous flux thermiques confondus.

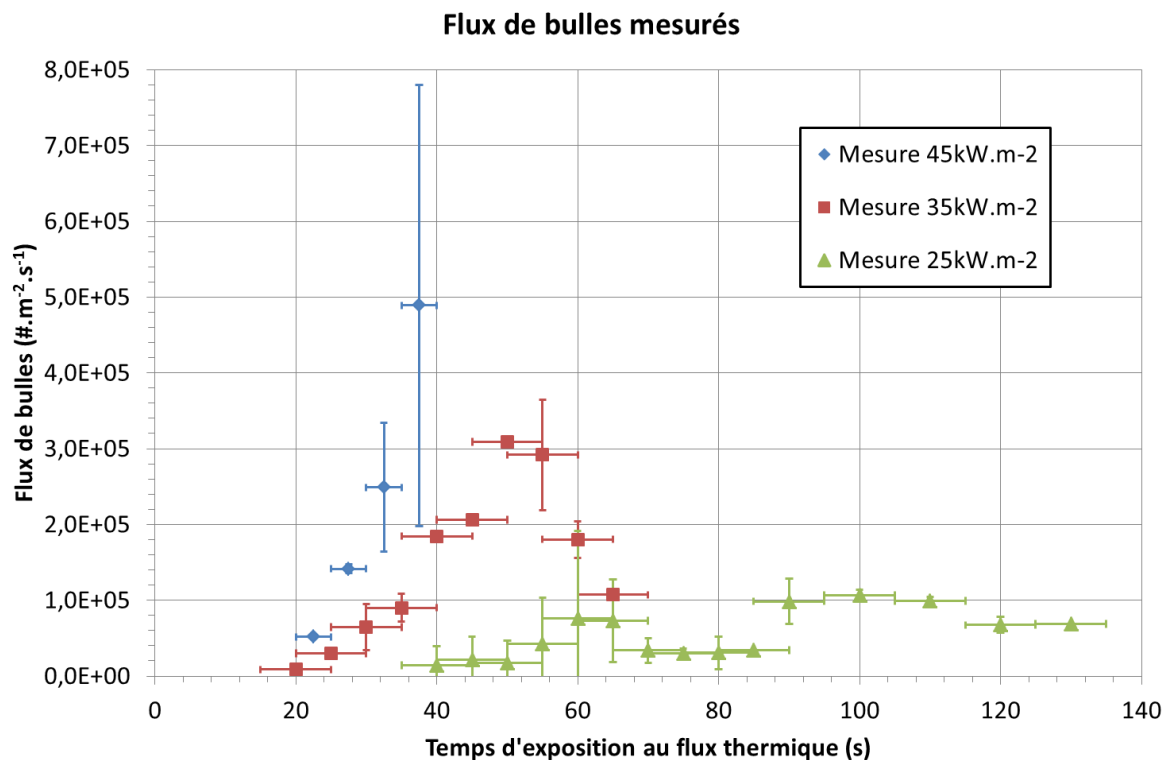


Figure III-25 : Flux de bulles mesurés par ombroscopie

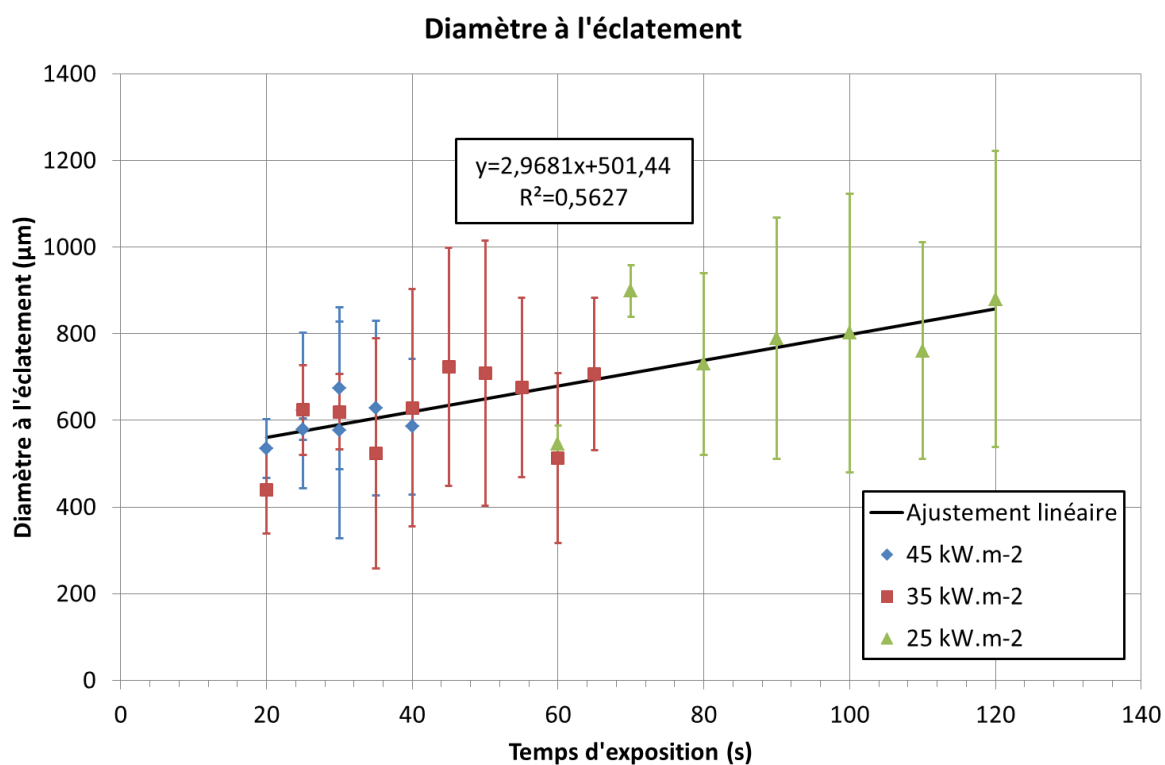


Figure III-26 : Diamètre moyen des bulles à l'éclatement

Le diamètre des bulles à l'éclatement évolue quasi-indépendamment du flux thermique incident et ne semble dépendre que de la durée d'exposition, selon une relation affine. Par corollaire, l'évolution du flux de bulles mesuré précédemment, en fonction du flux thermique, n'est pas pilotée par le diamètre des bulles mais par la cinétique de montée en température.

III.2.3 *Emission des particules*

L'absence d'entraînement des agglomérats par l'écoulement est également confirmée par des observations microscopiques des particules au point de prélèvement de l'installation ARTEMIS, présentées sur la figure III-27. Ceci confirme d'une part, que les particules détectées dans l'installation ARTEMIS sont bien des particules unitaires et non des agglomérats, et d'autre part que les particules de simulant n'interagissent pas avec les autres particules produites lors de la dégradation (gouttelettes et suies).

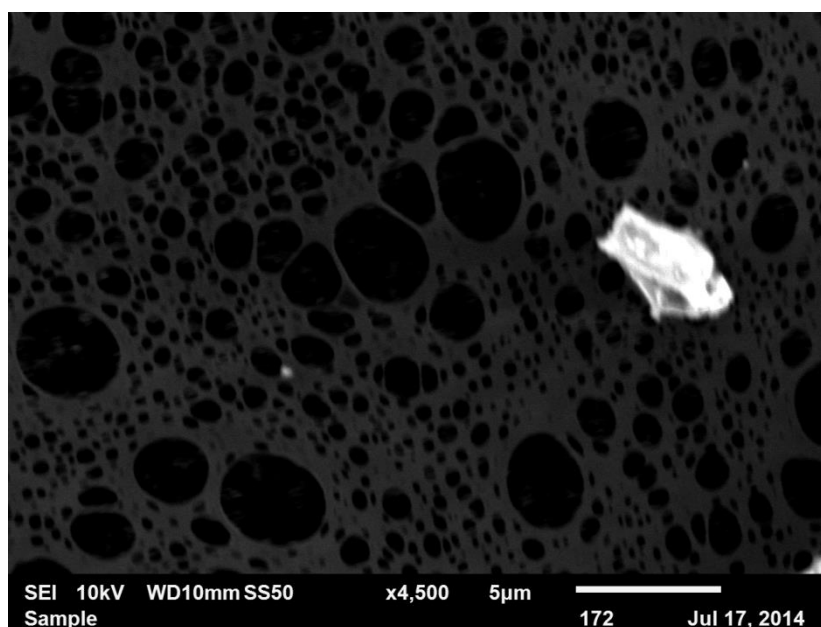


Figure III-27 : Cliché MEB de particules émises

D'autres essais ont été réalisés avec le montage d'ombroscopie, en utilisant des plaques de PMMA contaminées avec de l'alumine. Un exemple de résultats est présenté sur la figure III-28. Pour cette série d'images, les dimensions du volume de mesure sont $5,6 \times 1,4 \times 7 \text{ mm}^3$ (largeur x hauteur x profondeur) ce qui donne une résolution spatiale de $10,9 \text{ µm/pixel}$; la fréquence d'acquisition est de 20 kHz et le flux thermique est fixé à 25 kW.m^{-2} . Cette séquence représente une image sur 20, ce qui correspond à une fréquence effective de 1 kHz , pour une durée de 7 ms .

On observe tout d'abord que lors de l'éclatement de la bulle, une grande quantité de particules est projetée dans la phase gazeuse, notamment sous forme de filaments de particules. On remarque également ce qui semble être des agglomérats de particules, de l'ordre de la centaine de micromètres. Ces agglomérats, après avoir été projetés par

l'éclatement de la bulle, tendent à retomber sur le polymère. Ceci indique que, même si les particules ne sont plus sur la surface du polymère, elles ne sont pas pour autant entraînées par l'écoulement et peuvent simplement retomber un peu plus loin sur la surface. L'entraînement par l'écoulement des particules mises en suspension sera donc un phénomène important à prendre en compte.

Ce phénomène ayant une origine inertielle, il peut également expliquer le décalage entre les flashes d'émission de l'alumine et du carbure de tungstène. Le carbure de tungstène étant plus dense, son temps de relaxation est supérieur, ce qui signifie que les particules de carbure de tungstène seront projetées plus loin de la surface et auront ainsi davantage de chance d'être entraînées par l'écoulement.

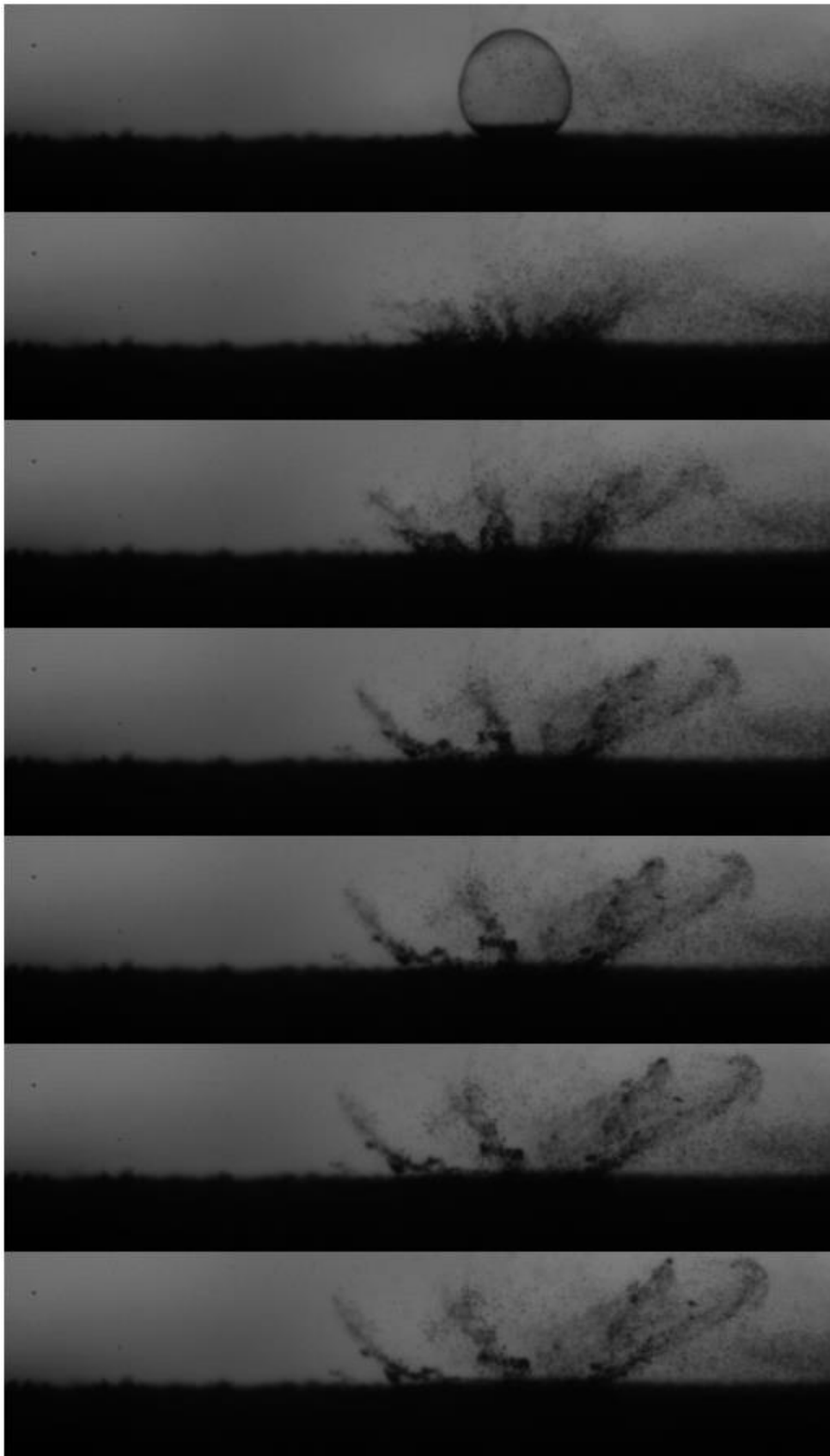


Figure III-28 : Séquence d'images d'éclatement d'une bulle sur du PMMA contaminé

Afin d'observer de plus près l'impact de l'éclatement d'une bulle sur le dépôt de particules, une plaque de PMMA contaminée avec des particules solides a été partiellement dégradée sous un flux thermique de 35 kW.m^{-2} pendant 4 minutes, puis refroidie à l'air ambiant. La plaque a ensuite été découpée pour être observée au microscope électronique à balayage. Un exemple d'image obtenue est présenté sur la figure III-29.

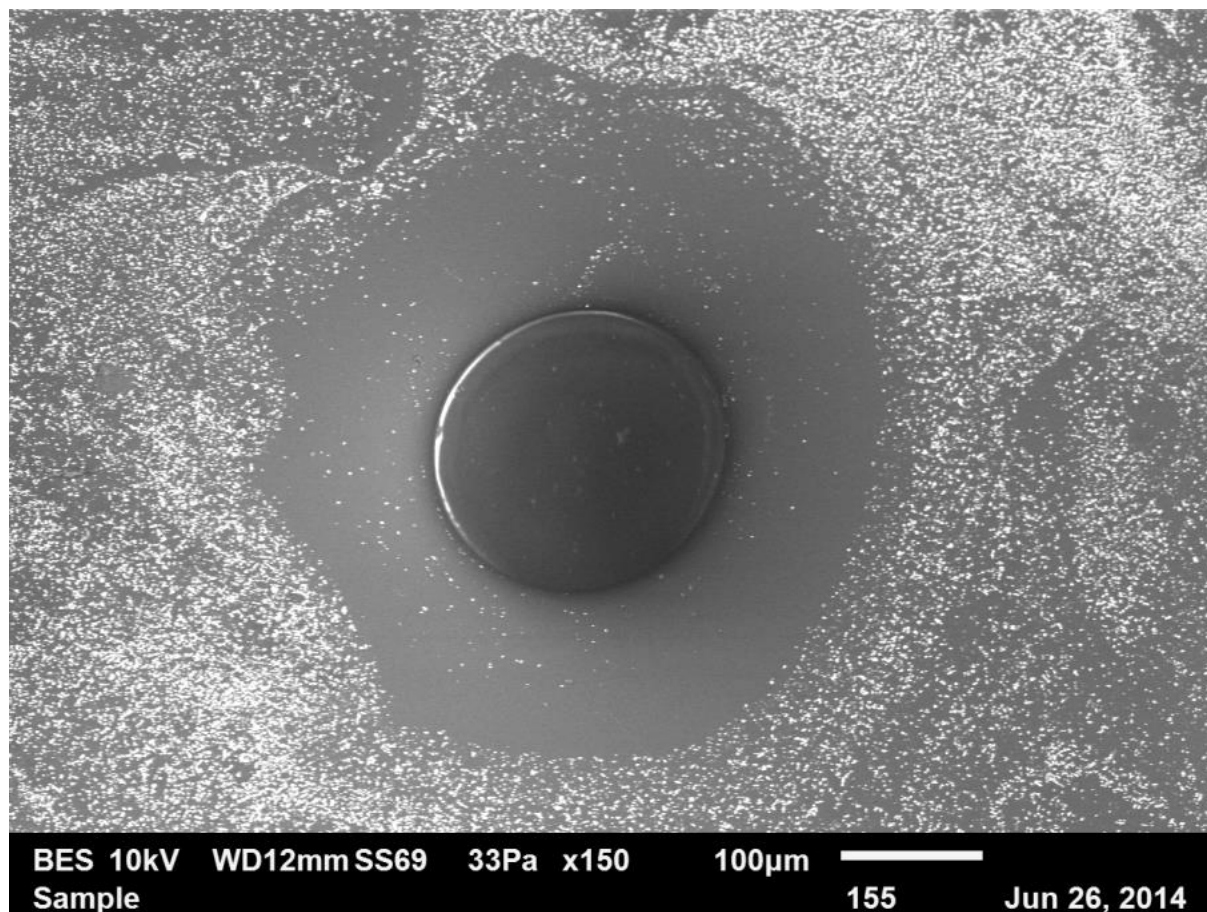


Figure III-29 : Cliché MEB de la surface d'une plaque de PMMA contaminée, après dégradation thermique

On identifie facilement sur cette image le col qui relie le corps de la bulle à la surface (zone sombre au centre), ainsi que la zone impactée par l'éclatement de la bulle, qui fait environ $500 \mu\text{m}$ de diamètre (cela correspond au diamètre à l'éclatement). On observe que les particules (ici du carbure de tungstène), sont presque toutes chassées de la surface par l'éclatement de la bulle. Une analyse quantitative a été réalisée sur plusieurs séries d'images et a permis de déterminer qu'en moyenne, une bulle libérait environ 60 % des particules présentes dans sa zone d'impact.

III.2.4 Conclusion sur les essais à l'échelle microscopique

Les essais microscopiques ont permis d'acquérir des informations sur les différents phénomènes impliqués dans la mise en suspension.

Le phénomène de piégeage est fortement influencé par la granulométrie des particules. Plus spécifiquement, la présence d'une forte proportion de particules submicroniques conduit à un piégeage plus important. Malgré l'ensemble des phénomènes agissant sur les particules, une fraction non négligeable de celles-ci arrive à se maintenir à la surface, sans être mise en suspension, ni piégée, particulièrement pour les fractions microniques sous forte irradiance.

Des observations par ombroscopie ont également permis de mieux comprendre le phénomène de bullage, ainsi que l'émission des particules. Nous avons notamment observé que le diamètre moyen des bulles n'était pas fortement dépendant du flux thermique incident, mais simplement du temps d'exposition à ce flux thermique.

Grâce aux observations d'ombroscopie, un phénomène de sélection en taille des particules mises en suspension a également pu être observé. L'éclatement d'une bulle à la surface provoque la libération d'une grande quantité de particules (environ 60 % des particules situées dans la zone couverte par la bulle, d'après l'analyse des clichés MEB). Ces particules, qui sont parfois fortement agglomérées, se retrouvent en suspension dans la couche limite de l'écoulement et vont soit sédimenter, soit être entraînées par l'écoulement. Nous avons également remarqué qu'on ne retrouvait aucun agglomérat de particules dans la ligne de prélèvement de l'installation ARTEMIS, ce qui confirme que les agglomérats de particules ne sont pas entraînés.

Au vu de ces résultats, une perspective expérimentale intéressante serait de réaliser des mesures successives de granulométrie au point de prélèvement à différents instants de la dégradation, à l'aide d'une nouvelle ligne métrologique. Ces mesures permettraient de vérifier que le phénomène d'entraînement des particules est bien sélectif en taille. L'APS est capable de réaliser des mesures de granulométrie mais la présence du diluteur rend la mesure peu fiable, donc il faudra repenser la ligne de mesure de cinétique.

A partir des informations obtenues avec ces études à petite échelle, il est maintenant possible d'établir une modélisation de la situation étudiée pour représenter les résultats expérimentaux issus de l'installation ARTEMIS.

IV. ETUDE THEORIQUE ET MODELISATION DU PHENOMENE

IV.1 PROBLEMATIQUE POSEE ET STRUCTURE GENERALE DU MODELE

La situation étudiée a été présentée sur la figure I-3. Dans un premier temps, la modélisation sera réalisée en considérant un échantillon horizontal, afin de comparer les résultats du modèle avec les résultats obtenus sur l'installation ARTEMIS. En l'absence de modèle mathématique fiable décrivant notamment la formation du résidu charbonné lors de la dégradation du PC, nous nous limiterons à l'étude du cas du PMMA.

D'après l'analyse de la littérature scientifique, il apparaît qu'une étude théorique de la problématique de mise en suspension en situation d'incendie requiert, comme préalable indispensable, une modélisation de la dégradation thermique du matériau polymère. En effet, si l'on se base sur les travaux de Pickering (1987) et Fernandez (1993), il apparaît que la mise en suspension serait corrélée à la vitesse de perte de masse du polymère. Ce paramètre global peut être utilisé comme donnée d'entrée pour un modèle qui décrirait précisément les phénomènes « vus » par une particule présente sur la surface. Il est également pertinent d'inclure la température de la surface comme paramètre influant sur la mise en suspension, car la température du polymère conditionne ses propriétés physiques et son évolution chimique.

Au vu des résultats obtenus avec les essais à petite échelle, le bullage peut être considéré comme le moteur de la mise en suspension en situation d'incendie : le modèle devra donc être capable, à partir des données spécifiques de la dégradation thermique, de représenter le flux de bulles sur la surface du polymère. Le bullage pouvant être considéré comme un phénomène de nucléation homogène, les bulles seront réparties aléatoirement sur la surface. Cela implique de suivre en continu la concentration en particules en tout point de la surface. En conséquence, la représentation de la surface devra être réalisée en deux dimensions via un maillage.

En parallèle, le phénomène de piégeage devra également être représenté. Il est logique de considérer, au vu des résultats des mesures réalisées, concernant les particules dans le polymère fondu, que le piégeage va agir en concurrence avec la mise en suspension, ce qui revient à considérer que les deux phénomènes sont couplés. Ce couplage est réalisé via le suivi de la concentration dans chaque maille.

Enfin, la question de l'entraînement des particules par l'écoulement devra être prise en compte. Ce phénomène spécifique a été identifié lors des essais d'ombroscopie, qui ont permis d'identifier ce qui semble être un comportement sélectif basé sur l'inertie des particules.

La figure IV-1 résume la structure générale retenue pour le modèle de mise en suspension, ainsi que ses principales composantes. Le couplages entre les flux de mise en suspension et de piégeage y est également représenté.

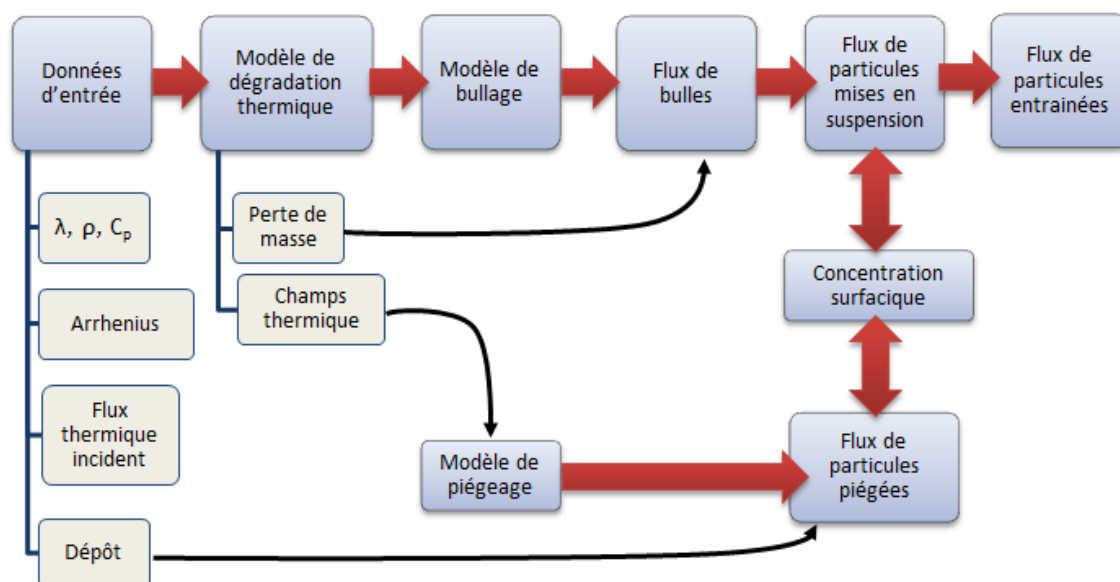


Figure IV-1 : Structure générale du modèle de mise en suspension

La représentation mathématique des différents phénomènes présents va être développée dans ce chapitre. Chacune de ces représentations devra également être validée expérimentalement ce qui sera détaillé au chapitre V.

IV.2 MODELISATION DE LA DEGRADATION THERMIQUE - THERMAKIN

Le code de dégradation thermique ThermaKin (Stoliarov & Lyon, 2008) a été retenu pour être à la base du modèle qui sera développé dans cette thèse. Ce code de calcul, basé sur la méthode des éléments finis, permet d'obtenir les paramètres majeurs de la dégradation thermique comme les champs de température et la vitesse de perte de masse, à partir de données d'entrées telles que les paramètres physico-chimiques du polymère étudié (conductivité et capacité thermique, masse volumique, paramètres chimiques de la dégradation thermique). Le code résout les équations de transfert de chaleur et de masse, en prenant en compte les réactions chimiques de pyrolyse (pouvant inclure la formation d'un résidu charbonné), sur un maillage évolutif qui permet de rendre compte de la régression de la surface du matériau au cours de la dégradation thermique.

Dans le code ThermaKin, chaque espèce chimique est représentée par un ensemble de propriétés physiques, pouvant être dépendantes de la température (représentation polynomiale). De même, les réactions chimiques permettant de passer d'une espèce à une

autre sont modélisées par des lois d'Arrhénius. Ces réactions peuvent être endothermiques (pyrolyse d'un polymère, fusion d'un composé cristallin), exothermiques (oxydation d'un résidu charbonné) ou énergétiquement neutres (transition vitreuse d'un thermoplastique).

ThermaKin permet de résoudre un problème de dégradation thermique 1D, en représentant le combustible comme un solide infini dans deux des trois dimensions de l'espace. En conséquence, la quasi-totalité des variables extensives (masse, volume, débit massique de gaz, etc.) sont exprimées par unité de surface. A chaque pas de temps, le code estime la masse de chaque maille et ajuste au besoin le maillage en supprimant les mailles dont la masse est trop faible (pour limiter les erreurs numériques).

Dans une maille peuvent coexister différentes espèces aux propriétés physiques différentes. Le code réalise une moyenne sur l'ensemble des espèces pour le calcul de la masse volumique et la capacité thermique (loi des mélanges). La conductivité thermique est moyennée suivant l'analogie thermique-électrique, la résistivité thermique (inverse de la conductivité thermique) étant représentée comme une résistance électrique. Les résistances thermiques des différentes espèces peuvent être considérées en série, en parallèle ou comme une combinaison linéaire de ces deux approches. Le code permet de prendre en compte le fait que le rayonnement incident n'est pas totalement absorbé à la surface mais peut pénétrer sur une certaine longueur dans le matériau, suivant la loi de Beer-Lambert.

Les données d'entrée du problème sont définies dans deux fichiers (format texte). Le premier fichier regroupe l'ensemble des paramètres liés aux différents composants et aux réactions chimiques associées (tels que décrit précédemment). Les conditions expérimentales sont définies séparément des composants, dans le second fichier d'entrée. Ces conditions permettent de décrire les conditions initiales et conditions aux limites du problème posé. Les différents paramètres définis sont les suivants :

- structure de l'objet considéré, définie par différentes couches (problème en « mille-feuille ») pouvant avoir des compositions et des températures initiales différentes,
- interfaces entre l'échantillon considéré et le milieu extérieur, ainsi que les conditions aux limites associées à ces interfaces (température, flux thermique et massique, possibilité d'auto inflammation),
- paramètres d'intégration du problème, contrôlé par l'utilisateur. Ces paramètres doivent être considérés avec la plus grande attention car ils agissent sur la convergence du calcul (rappel : code basé sur la méthode des éléments finis),
- paramètres d'écriture des résultats.

L'annexe B présente un modèle de fichier d'entrée de ThermaKin. Dans le fichier de résultats sont compilés les résultats du calcul, incluant :

- les champs de températures,
- les profils de concentration des différentes espèces impliquées,

-
- les flux de chaleur et de matière aux interfaces,
 - la masse totale restante, ainsi que l'épaisseur totale.

A partir de ces données, il est possible de reconstruire la vitesse de perte de masse, qui est ensuite utilisé (avec la température) comme paramètre d'entrée dans la suite du modèle.

IV.3 MODELISATION DES PHENOMENES INDUITS PAR LA DEGRADATION THERMIQUE

IV.3.1 *Données d'entrée et importance du couplage*

La densité du dépôt est fixée à 1 mg.cm^{-2} , ce qui correspond à la limite haute des valeurs observées dans des boîtes à gants en utilisation. La granulométrie des particules est issue des mesures réalisées au chapitre II, sur les particules déposées.

Le maillage retenu est un maillage carré de 1000 par 1000, ce qui correspond à un paramètre de maille de $100 \text{ }\mu\text{m}$ pour des échantillons de cône calorimètre ($100 \times 100 \text{ mm}^2$). Ce paramètre sera adapté en cas d'échantillons plus petits pour respecter un nombre total de 10^6 mailles.

En fonction de la granulométrie des particules considérées, le modèle calcule la densité en masse de particules du dépôt. Cette densité est répartie en une masse de particules par maille. Une distribution aléatoire (2 % de bruit) est réalisée pour éviter de potentiels artefacts, liés à une concentration parfaitement homogène de particules, qui serait irréalisable expérimentalement.

L'ensemble des phénomènes représentés dans le modèle sont couplés entre eux, car ils agissent tous à partir de la même variable, qui est la masse de particules présentes sur la maille de surface (x,y) à l'instant t . Cette variable, notée $M(x,y,t)$ dans la description, est au cœur de la modélisation car elle permet de suivre l'effet qu'ont les phénomènes modélisés sur les particules.

Afin de pouvoir présenter de manière claire les différentes étapes du modèle, dans les paragraphes suivants, la représentation numérique de chaque phénomène sera décrite sans prendre en compte l'effet des autres phénomènes (qui seront considérés comme « désactivés »). Ceci revient de fait à négliger le couplage et à considérer chaque phénomène comme agissant indépendamment sur les particules.

IV.3.2 Piégeage des particules

Il n'existe quasiment pas de travaux accessibles sur la problématique de l'interaction entre un polymère dégradé et des particules présentes à sa surface. En l'absence de travaux antérieurs, un modèle phénoménologique est donc proposé ici (figure IV-2).

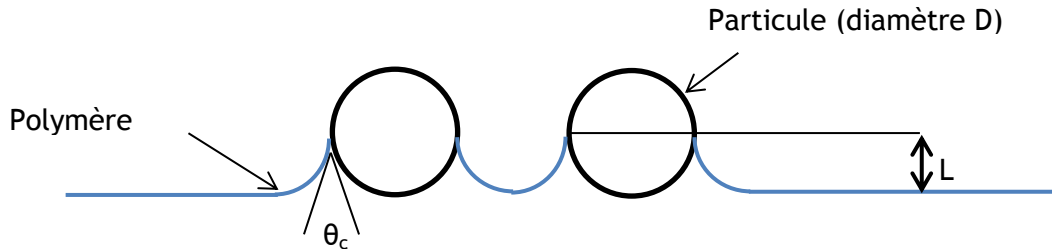


Figure IV-2 : Principe théorique du modèle de piégeage par capillarité

Le modèle proposé considère que le phénomène à l'origine du piégeage est un phénomène capillaire. L'approche consiste à considérer que ce ne sont pas les particules qui « plongent » dans la matrice polymère, mais plutôt que le polymère « monte » dans le dépôt de particules, comme le ferait un liquide dans un tube capillaire.

Pour valider cette approche, nous appliquons une approche analogue à la méthode de Wilhelmy (Le Neindre, 1993). En considérant une particule de carbure de tungstène ($\rho = 14800 \text{ kg.m}^{-3}$) de diamètre $5 \text{ }\mu\text{m}$, la force de gravité s'exprime par

$$F_g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot \rho \cdot g = 9,5 \cdot 10^{-12} \text{ N} \quad (9)$$

L'énergie de surface du carbure de tungstène (environ 5 J.m^{-2} , Siegel *et al.*, 2002) étant très supérieure à celle du PMMA (40 mJ.m^{-2} , Yang *et al.*, 2010), on peut supposer qu'on est en situation de mouillage parfait, comme représenté sur la figure IV-2 en prenant θ_c égal à 0° . En conséquence, la force capillaire que le fluide exerce sur la particule peut être calculée par le produit du périmètre mouillé de la particule (ici égal au périmètre à mi-hauteur) par la tension de surface :

$$F_c = \gamma \cdot \pi \cdot d = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ N} \quad (10)$$

On constate que la force de capillarité est très supérieure à la force de gravité. Grâce à cette vérification, nous développons une modélisation basée sur la loi de Washburn (Washburn, 1921), qui caractérise la montée par capillarité d'un fluide dans un tube capillaire ou un milieu poreux (qui peut être représenté par un assemblage de tubes capillaires). La relation utilisée est une formule dérivée de la loi de Washburn et se formule ainsi :

$$L^2 = \frac{\gamma D t \cos \theta_c}{4\mu} \quad (11)$$

- L est la longueur parcourue par le fluide dans le milieu poreux
- γ est la tension de surface du polymère, dépendant de la température, et modélisée d'après la littérature (Yang *et al.*, 2010)
- D est le diamètre du tube capillaire équivalent (supposé équivalent au diamètre de la particule)
- t est le temps
- θ_c est l'angle de contact entre le fluide et la particule (31,2° : Byberg & Voskian, 2011)
- μ est la viscosité du fluide

Ici, la viscosité du milieu est modélisée par une loi semi-empirique de type Arrhenius (Scorah, 2005):

$$\mu = \mu_0 \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (12)$$

- μ_0 est la viscosité du polymère (ici 708000 Pa.s) mesurée à la température T_0 (250°C)
- E_a est l'énergie d'activation associée (187500 J.mol⁻¹)
- R est la constante des gaz parfait (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

Le diamètre du tube capillaire équivalent est assimilé à celui de la particule, ce qui constitue une approximation. En effet, dans la situation étudiée, la compacité du dépôt de particules aura un impact sur le diamètre du capillaire. De plus, cette compacité n'est pas constante dans le temps car les particules sont mises en suspension au fur et à mesure de la dégradation du PMMA. Nous considérons néanmoins que le diamètre des particules constitue une bonne approximation au premier ordre. Le diamètre du tube capillaire équivalent réel est probablement plus faible que le diamètre de la particule.

La procédure de calcul est la suivante. A chaque pas de temps, le code évalue la valeur de L, à partir des données de température. Cette valeur est ensuite comparée à la distribution de taille des particules du dépôt (distribution surfacique car le phénomène est une interaction de surface). La fraction piégée est calculée par la formule suivante :

$$Frac_{piège}(t) = \frac{1}{\alpha \cdot \beta \cdot S_{spé} \cdot m_s} \cdot \int_0^{L(t)} \frac{dS_p}{dd_p} dd_p \quad (13)$$

- $\frac{dS_p}{dd_p}$ est la distribution granulométrique normalisée des particules considérées (pondération surfacique).
- $S_{spé}$ est la surface spécifique de la poudre considérée (m².g⁻¹).
- m_s est la densité initiale du dépôt (g.m⁻²).

Le coefficient α permet de corriger la valeur de surface spécifique (qui inclut la contribution de la rugosité de surface et de la porosité interne des particules). Le phénomène capillaire étant un phénomène de surface externe, la porosité interne des particules n'a pas d'impact et sa contribution à la surface spécifique ne doit pas être prise en compte. La surface spécifique géométrique étant généralement deux à quatre fois plus

faible que la surface spécifique totale pour les solides peu poreux, le coefficient est fixé à 0,375.

De plus, nous supposons, au vu de la cinétique relativement rapide du phénomène, que le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique. On estime donc, pour que la particule soit considérée piégée, qu'il suffit que le polymère recouvre 40 % de sa surface (et non pas 50 %, comme dans le cas du mouillage parfait. Le coefficient β vaut donc 0,4.

Le code met à jour la valeur du dépôt local en conséquence, tout en enregistrant la quantité de particules piégées dans le polymère.

IV.3.3 Mise en suspension par bullage

L'analyse de la littérature sur le bullage des matériaux polymères permet de réaliser que peu de modèles de bullage adapté à la situation de dégradation thermique existent. Les travaux de Wichman (Wichman, 1986) et Butler (Butler, 2002) sont les plus développés sur cette problématique. Néanmoins, l'utilisation de ces modèles implique de modifier en profondeur le modèle de dégradation thermique pour inclure les phases de nucléation, croissance, migration et éclatement des bulles. En effet, ces modèles sont orientés vers l'étude de l'effet du bullage sur la dégradation thermique. Par souci de simplicité, un modèle semi-empirique de bullage sera utilisé ici.

Le modèle proposé est basé sur l'hypothèse que la totalité de la perte de masse de l'échantillon est due à l'éclatement des bulles. Cela revient à négliger les phénomènes de vaporisation de surface. Ainsi, il est possible de déterminer le flux de bulles F_b en divisant la vitesse de perte de masse par unité de surface $\dot{m}_{ech}$ par la masse m_b de gaz contenu dans une bulle. Ainsi, exprimé en nombre absolu de bulles (bulles.m⁻².s⁻¹) :

$$F_b = \frac{\dot{m}_{ech}}{m_b} \quad (14)$$

La masse de gaz dans une bulle est estimée à chaque pas de temps, à partir de la température moyenne de couche dégradée de l'échantillon et de la taille de la bulle, en appliquant successivement la loi de Laplace (pour connaître la pression dans la bulle) puis la loi des gaz parfaits (pour en déduire la masse de gaz contenue). L'application de la loi de Laplace nécessite de faire l'hypothèse que les transferts de gaz entre la bulle considérée et le milieu polymère environnant sont faibles sur la durée considérée, ce qui est difficilement vérifiable expérimentalement.

$$m_b = \frac{M_{MMA} \cdot P_b \cdot V_b}{RT} = \frac{M_{MMA} \cdot \left(P_0 + \frac{4\gamma}{D_b}\right) \cdot \left(\frac{\pi \cdot D_b^3}{6}\right)}{RT} \quad (15)$$

- M_{MMA} est la masse molaire du monomère (méthacrylate de méthyle)
- P_0 est la pression statique dans l'échantillon
- P_b est la pression du gaz dans la bulle
- γ est la tension de surface du polymère (dépendant de la température, modélisation d'après la littérature (Yang *et al.*, 2010))
- R est la constante des gaz parfaits

- T est la température de la surface
- D_b est le diamètre de la bulle

Cette approche permet d'éviter d'avoir à représenter directement les étapes de nucléation et de croissance des bulles dans la matrice polymère. Le diamètre de bulle utilisé dans ces calculs est issu des mesures par ombroscopie présentées au III.2.3.

Etant donné que les calculs de dégradation sont réalisés en surfacique par ThermaKin, les flux de bulles sont également calculés en surfacique. A partir de ce flux de bulles, un nombre de bulles éclatant à la surface est calculé. Ces bulles sont réparties de manière équiprobable sur le maillage de la surface. Le choix du paramètre de maillage permet de s'assurer que les bulles sont toujours résolues en taille (une bulle équivaut au minimum à 5 mailles en termes de surface).

Une fois les bulles réparties sur la surface, le code réalise l'opération de mise en suspension proprement dite pour chacune des mailles impliquées dans l'éclatement de la bulle.

IV.3.4 Remise à disposition des particules piégées et bilan de masse.

En modélisant le piégeage, il est nécessaire d'inclure la possibilité que les particules piégées soient ramenées à la surface par les bulles migrant de la profondeur vers la surface. Ce phénomène, bien que de faible amplitude par rapport au flash d'émission, peut expliquer la traîne observée sur la figure I-18. Ce phénomène de remise à disposition des particules est modélisé ainsi dans le bilan de masse complet :

$$M(x, y, t + 1) = M(x, y, t) + \frac{M_{piège}(t).Frac_{remontée}}{N_{Mailles}} - M(x, y, t).Frac_{piège} - \overbrace{M(x, y, t).E_{MES}}^{si\ bulles} \quad (16)$$

$$M_{piège}(t + 1) = M_{piège}(t) - M_{piège}(t).Frac_{remontée}.N_{bulles}(t) + M(x, y, t).Frac_{piège} \quad (17)$$

$$M_{lib}(t + 1) = M_{lib}(t) + \sum_{N_{bulles}(t)} M(x, y, t).E_{MES} \quad (18)$$

- $M(x, y, t)$ représente la masse de particules présentes sur la surface à l'instant t dans la maille (x, y) .
- $M_{piège}(t)$ est la masse de particules piégées dans le polymère à l'instant t .
- $N_{bulles}(t)$ est le nombre de bulles atteignant la surface à l'instant t .
- $Frac_{remontée}$ représente la fraction massique des particules piégées qui sont remontées à la surface par une bulle. En première approximation, nous considérerons que le rapport de la surface projetée de la bulle et de la surface

totale de l'échantillon est une bonne évaluation de ce coefficient. Il pourra éventuellement être corrigé par un paramètre d'ajustement.

- $M_{lib}(t)$ est la masse de particules relâchées de la surface à l'instant t .
- E_{MES} est un paramètre ajustable qualifié d'efficacité unitaire de mise en suspension. Ce paramètre représente le rapport entre le nombre de particules mises en suspension par la bulle et le nombre de particules initialement présentes sur l'élément de surface concerné.

En fonction du pas de temps choisi, il est possible que plusieurs bulles viennent frapper une même position sur la surface pendant un pas de temps. Le modèle intègre cette possibilité et a recours à des variables intermédiaires à l'intérieur d'un même pas de temps pour assurer la validité du calcul.

Au vu des essais préliminaires présentés précédemment, notamment les observations au microscope électronique (voir III.2.3), nous considérons que l'efficacité unitaire de mise en suspension a une valeur de 0,6.

IV.3.5 *Entraînement des particules mises en suspension*

Comme nous l'avons constaté lors des essais préliminaires, les particules mises en suspension par l'éclatement des bulles peuvent retomber sur la surface si l'écoulement n'arrive pas à les entraîner. Cette situation peut être représentée comme le résultat de l'interaction entre différentes forces qui agissent sur les particules lorsqu'elles sont en suspension au-dessus de la surface. D'un côté, la force de gravité tend à faire retomber les particules sur la surface. De l'autre, les forces induites par l'écoulement gazeux vont entraîner les particules loin de la surface.

Le problème peut aisément être posé en termes de vitesse d'une particule. La vitesse de sédimentation, qui représente la contribution de la gravité (et de la poussée d'Archimède) se formule comme suit :

$$V_{sédim} = \frac{g.Cu.(\rho_p - \rho_{gaz})d_p^2}{18.\mu_{gaz}} \quad (19)$$

- $V_{sédim}$ est la norme de la vitesse de sédimentation de la particule.
- g est l'accélération de la pesanteur, valant $9,81 \text{ m.s}^{-2}$.
- ρ_p et ρ_{gaz} sont les masses volumiques de la particule et du gaz porteur.
- d_p est le diamètre équivalent en volume de la particule.
- μ_{gaz} est la viscosité du gaz porteur.
- Cu est le coefficient de correction de Cunningham qui permet de prendre en compte le changement de régime d'interactions entre la particule et le gaz lorsque le diamètre de la particule s'approche du libre parcours moyen du gaz porteur. Il s'exprime comme suit (Baron & Willeke, 2001) :

$$Cu = 1 + Kn. \left(1,142 + 0,558.e^{-\frac{0,999}{Kn}} \right) \quad (20)$$

- Kn est le nombre de Knudsen, qui caractérise le régime d'interaction (moléculaire ou continue) entre la particule et le milieu porteur. Il est défini comme le ratio entre le libre parcours moyen du gaz et le rayon de la particule considérée.

Connaissant la contribution de la gravité, il faut maintenant déterminer celle du gaz porteur. Celle-ci se décompose en deux parties. La première partie est liée au débit de gaz de pyrolyse issu de l'échantillon ; la seconde est liée à l'écoulement de convection (naturelle ou forcée) qui s'établit à proximité de l'échantillon lors de la dégradation.

Pour obtenir la contribution du débit de gaz de pyrolyse, on calcule la vitesse débitante de pyrolyse comme suit :

$$V_{deb} = \frac{\dot{m}_{ech}}{\rho_{gaz}} \quad (21)$$

- V_{deb} est la vitesse débitante du gaz issu de la dégradation du polymère ($m.s^{-1}$).
- $\dot{m}_{ech}$ est la vitesse de perte de masse par unité de surface de l'échantillon ($kg.m^{-2}.s^{-1}$).
- ρ_{gaz} est la masse volumique du gaz de pyrolyse ($kg.m^{-3}$). Dans le cas du PMMA, ce gaz est du méthacrylate de méthyle ($C_5H_8O_2$) et sa masse volumique est calculée via la loi des gaz parfaits.

La contribution de l'écoulement de convection est dépendante de la géométrie et des conditions expérimentales considérées (convection naturelle ou forcée, échantillon horizontal ou vertical). En configuration horizontale, on peut, en première approximation, considérer que la contribution de la convection est négligeable par rapport au débit de gaz sortant du polymère. Ceci ne serait pas vrai en configuration verticale.

En assemblant les différentes composantes, on obtient une expression de la vitesse d'une particule, en fonction de son diamètre et du temps, cette vitesse peut être positive ou négative (on compte positivement suivant la normale sortante de la surface du polymère). On recherche ensuite, à chaque pas de temps, la valeur $d_{critique}$ du diamètre qui donne une vitesse nulle. On peut alors calculer :

$$Frac_{émise}(t) = \int_{d_{critique}(t-1)}^{d_{critique}(t)} \frac{dV_p}{dd_p} . dd_p \quad (22)$$

- $\frac{dV_p}{dd_p}$ est la distribution granulométrique des particules considérées (la distribution est considérée normalisée ici).
- $Frac_{émise}$ représente la fraction massique des particules présentes au-dessus de la surface qui sont émises et entraînées par l'écoulement (sans unité).

On en déduit la masse mise en suspension :

$$M_{MES}(t+1) = M_{MES}(t) + Frac_{émise}(t).M_{lib}(t) \quad (23)$$

Le code comptabilise à chaque pas de temps la masse de particules mises en suspension et en déduit un flux massique de mise en suspension et une fraction mise en suspension.

$$F_{MES}(t) = \frac{dM_{MES}(t)}{dt} \quad (24)$$

$$ARF(t) = \frac{M_{MES}(t)}{m_{initiale}} \quad (25)$$

IV.4 METHODOLOGIE DE CODAGE ET INTERFAÇAGE ENTRE LES CODES

Le calcul de la dégradation thermique est réalisé à part par ThermaKin. Les résultats obtenus sous forme de fichier texte sont ensuite convertis manuellement en format Excel. Ce fichier Excel est ensuite appelé et traité par le modèle de mise en suspension, qui est codé en MATLAB. Ceci permet de dé-corréler complètement la partie dégradation thermique et la partie mise en suspension. La figure IV-3 résume la structure complète du modèle.

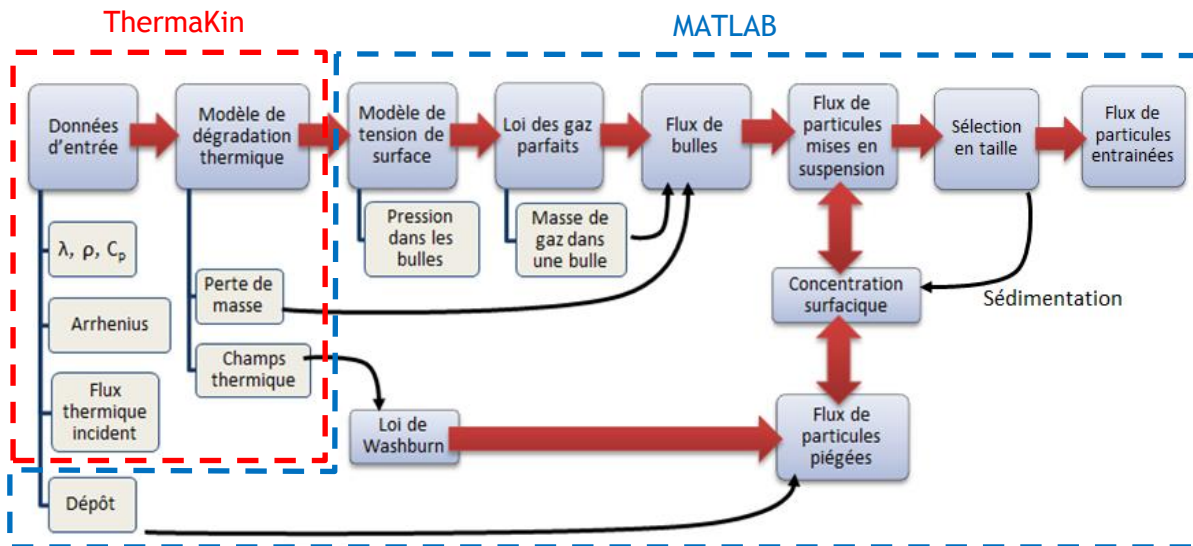


Figure IV-3 : Structure développée du modèle de mise en suspension

Comme cela a été présenté précédemment, le schéma numérique retenu pour la partie mise en suspension du modèle est celui des volumes finis, ce qui est possible grâce au découplage entre les deux parties du code (pour rappel, ThermaKin utilise la méthode des éléments finis). Ce découplage permet également de valider indépendamment les différentes parties du code. Enfin, il est également possible de remplacer le code ThermaKin par un autre code de dégradation, afin de tester d'autres situations ou des combustibles non représentables par ThermaKin.

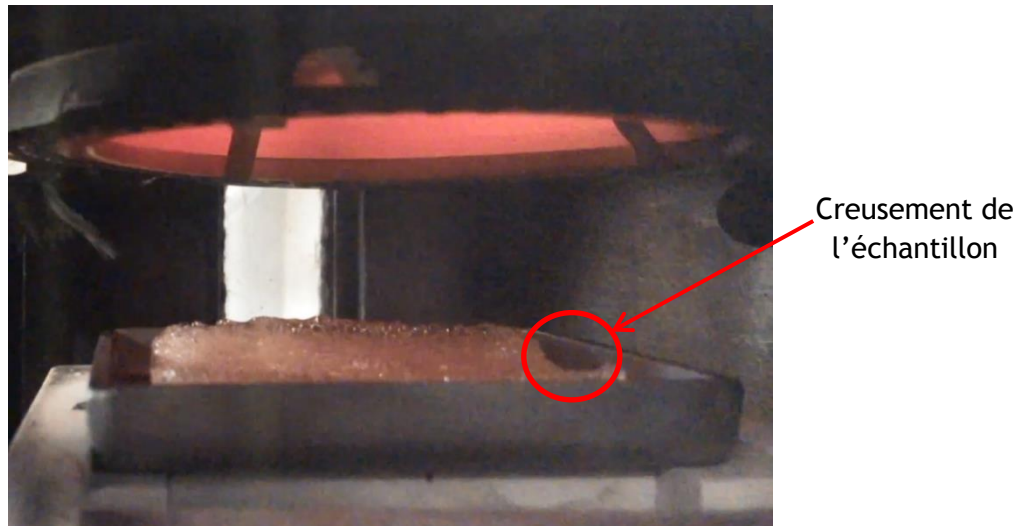
Les résultats issus du modèle vont maintenant être comparés aux résultats expérimentaux issus de l'installation ARTEMIS et des essais de l'étude microscopique afin de valider les différentes composantes du modèle.

V. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET VALIDATION DU MODELE

V.1 VALIDATION DU MODELE DE DEGRADATION THERMIQUE

Afin de valider le modèle de dégradation thermique retenu, des opérations de dégradation thermique d'échantillons de PMMA ont été réalisées dans l'installation ARTEMIS. Les mesures de masse obtenues ont été converties en vitesses de perte de masse. Ces données, bruitées par les effets de turbulence au-dessus de l'échantillon, ont été lissées puis comparées aux résultats du modèle de dégradation thermique, pour différentes conditions expérimentales.

Nous avons remarqué expérimentalement un « creusement » de l'échantillon en son centre, comme présenté sur la figure V-1. Ce phénomène peut être expliqué par un défaut de conception du panneau radiant de l'installation ARTEMIS, qui ne permet pas d'assurer l'homogénéité du flux thermique sur la surface. Le flux thermique est plus important au centre et plus faible à la périphérie.



*Figure V-1 : Phénomène de creusement lié à une inhomogénéité de flux thermique
(25kW.m⁻²)*

Cette inhomogénéité est intrinsèque à la géométrie du panneau radiant et existe donc toujours, quel que soit le flux thermique appliqué. Or, les vitesses de perte de masse à 45 kW.m⁻² ont bien, elles, la forme caractéristique attendue. Ceci est probablement lié à un phénomène de diffusion radiale de la chaleur dans l'échantillon, qui permet d'équilibrer l'excès d'énergie thermique reçu au centre en l'évacuant vers les bords. Avec un flux thermique global de 45 kW.m⁻², ce phénomène de diffusion est suffisamment important pour corriger l'inhomogénéité, alors que pour 25 et 35 kW.m⁻², l'écart de température entre le centre et les bords de l'échantillon n'est pas assez important pour que la diffusion thermique parvienne à contrer l'inhomogénéité. La conséquence de ce phénomène est que les courbes de perte de masse expérimentales à 25 et 35 kW.m⁻² n'ont pas la forme attendues.

Le code ThermaKin ne peut pas rendre compte directement de cette inhomogénéité de flux thermique. Ainsi, les taux de pertes masse calculés par ThermaKin ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux à 25 et 35 kW.m⁻² (figures V-3 et V-4, courbes violettes). Une correction a donc été apportée aux flux thermiques imposés dans ThermaKin pour les faire décroître à partir d'un certain temps, comme représenté sur la figure V-2.

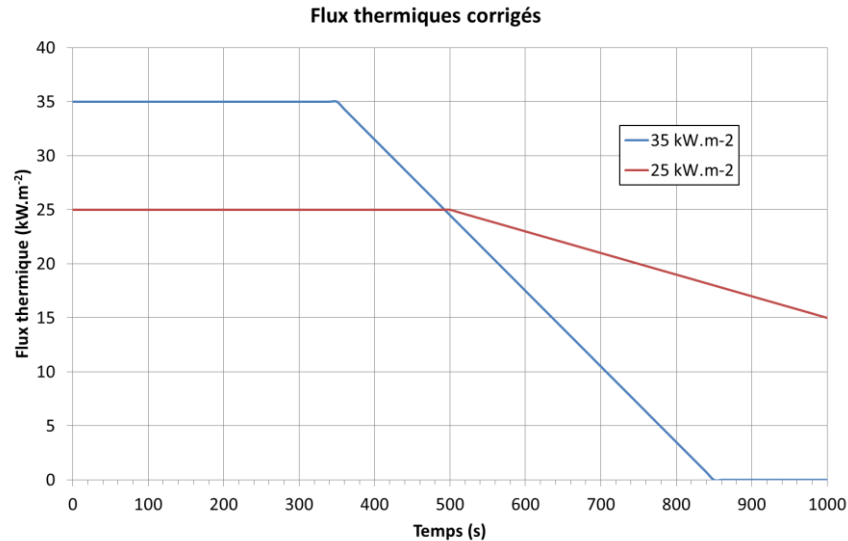


Figure V-2 : Correction de flux thermique dans ThermaKin

Cette correction permet d'assurer une meilleure représentation de la cinétique de dégradation thermique observée expérimentalement. Les résultats obtenus avec ces flux corrigés sont représentés sur les figures V-3, V-4 et V-5 (courbes noires). L'auto-inflammation des échantillons à 45 kW.m⁻² n'a pas été prise en compte dans le code, car elle se situe au-delà de la zone temporelle du flash d'émission et n'a donc que peu d'importance sur le phénomène de mise en suspension. Les comparaisons ont été réalisées avec des échantillons présentant un dépôt de particules d'alumine, ceci afin de vérifier que la présence du dépôt ne perturbe pas la dégradation thermique, à cause d'un éventuel effet de barrière thermique des particules d'alumine.

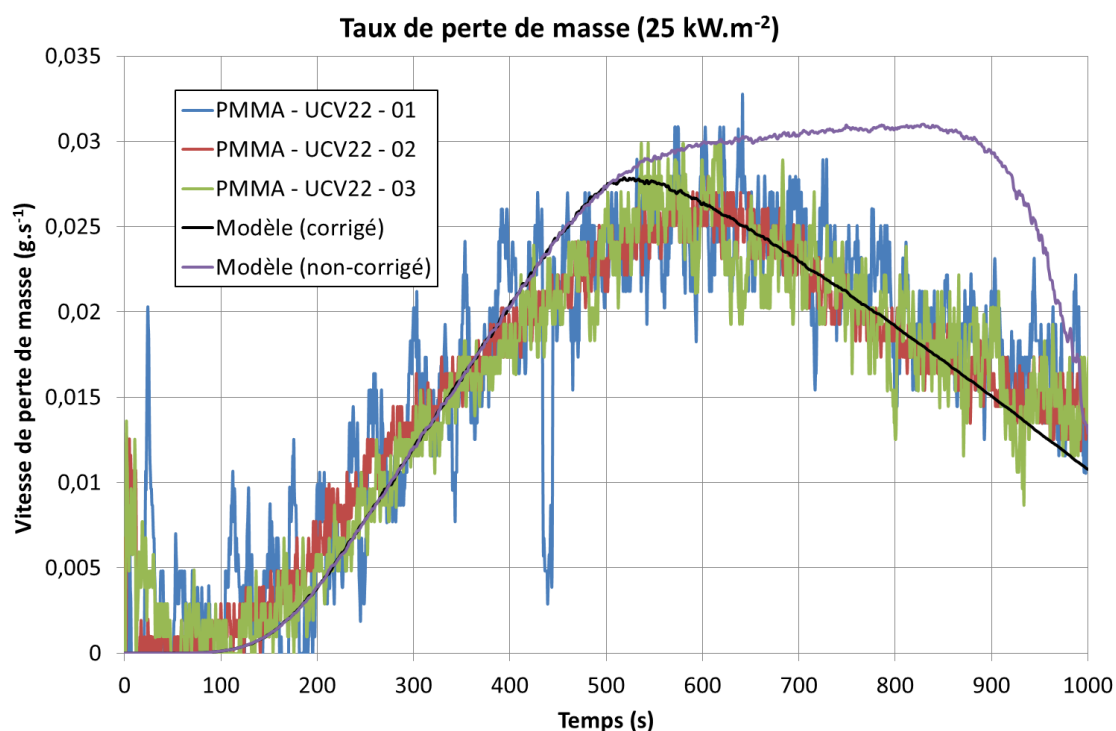


Figure V-3 : Comparaison des vitesses de perte de masse expérimentales (3 essais)
et numériques (25 kW.m⁻²)

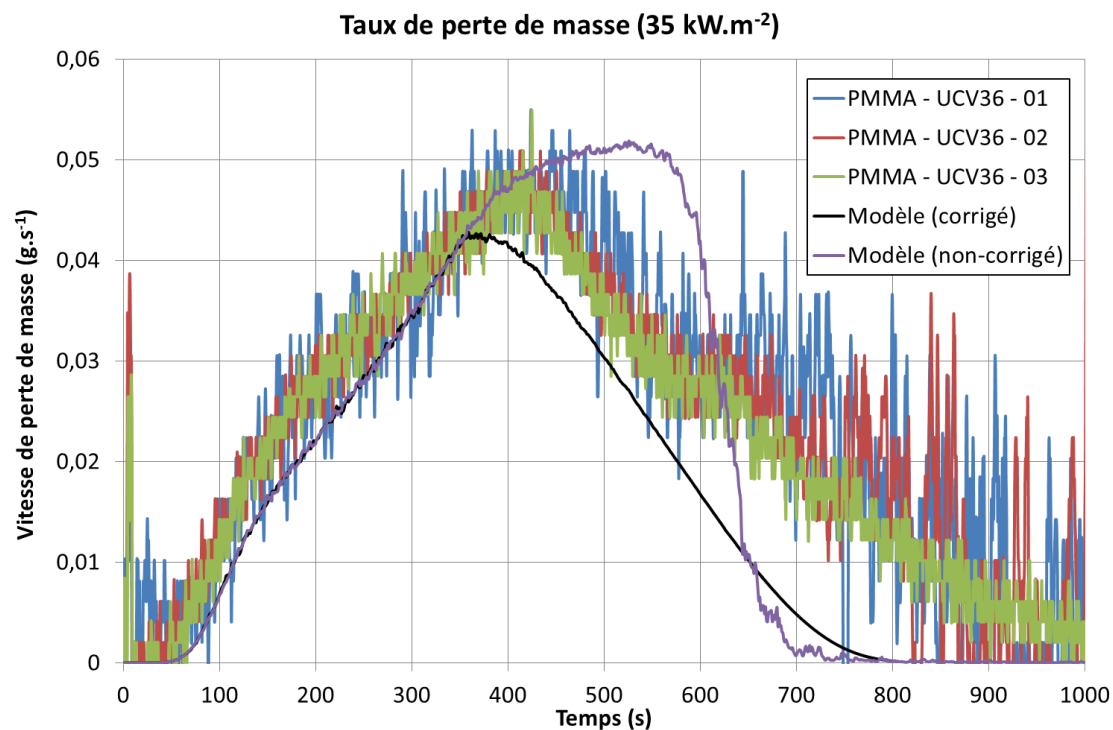


Figure V-4 : Comparaison des vitesses de perte de masse expérimentales (3 essais)
et numériques (35 kW.m⁻²)

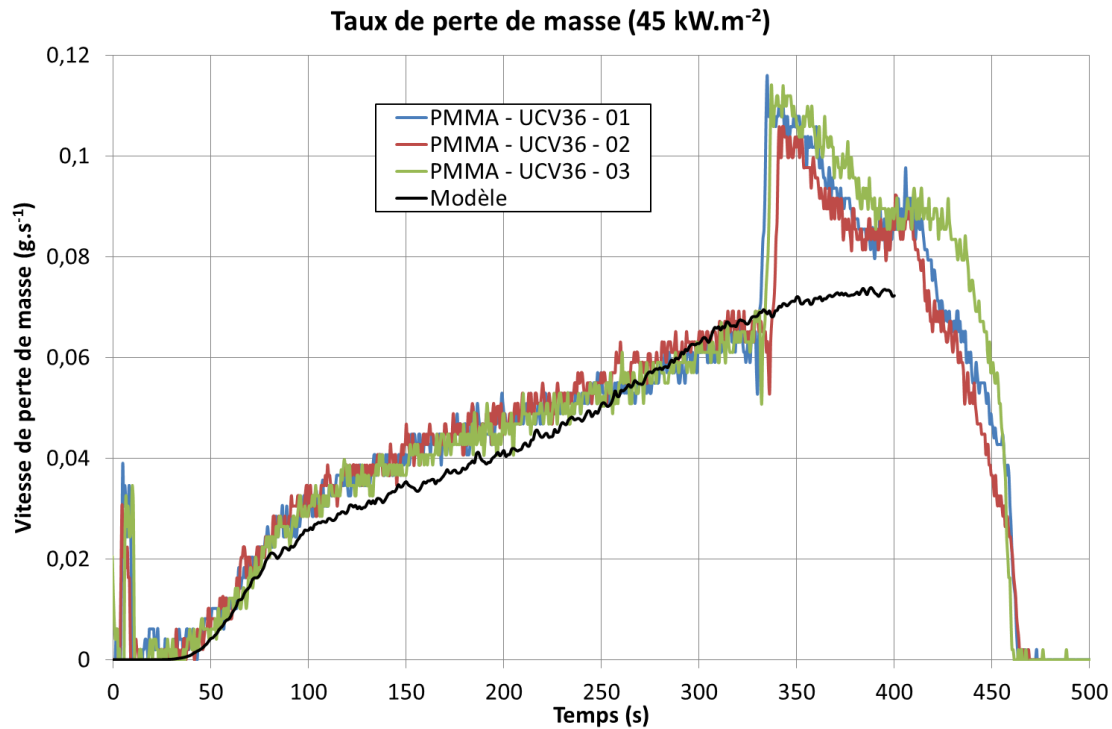


Figure V-5 : Comparaison des vitesses de perte de masse expérimentales (3 essais)
et numériques (45 kW.m⁻²)

Globalement, le modèle permet de représenter correctement le début de la dégradation thermique des échantillons de PMMA. Des écarts apparaissent entre le modèle et les mesures au fur et à mesure du temps, mais on considère qu'ils n'ont pas d'importance sur la mise en suspension car la majorité de l'émission de particules a lieu dans les premiers instants de la dégradation.

La figure V-6 permet de comparer les flux de bulles observés expérimentalement par ombroscopie et ceux obtenus par le modèle. On constate que le modèle permet de prédire relativement correctement les flux de bulles, même si les flux expérimentaux ont tendance à augmenter moins rapidement que ceux issus du modèle. On remarque également que le bullage apparaît tardivement dans la modélisation, notamment pour 25 et 35 kW.m⁻².

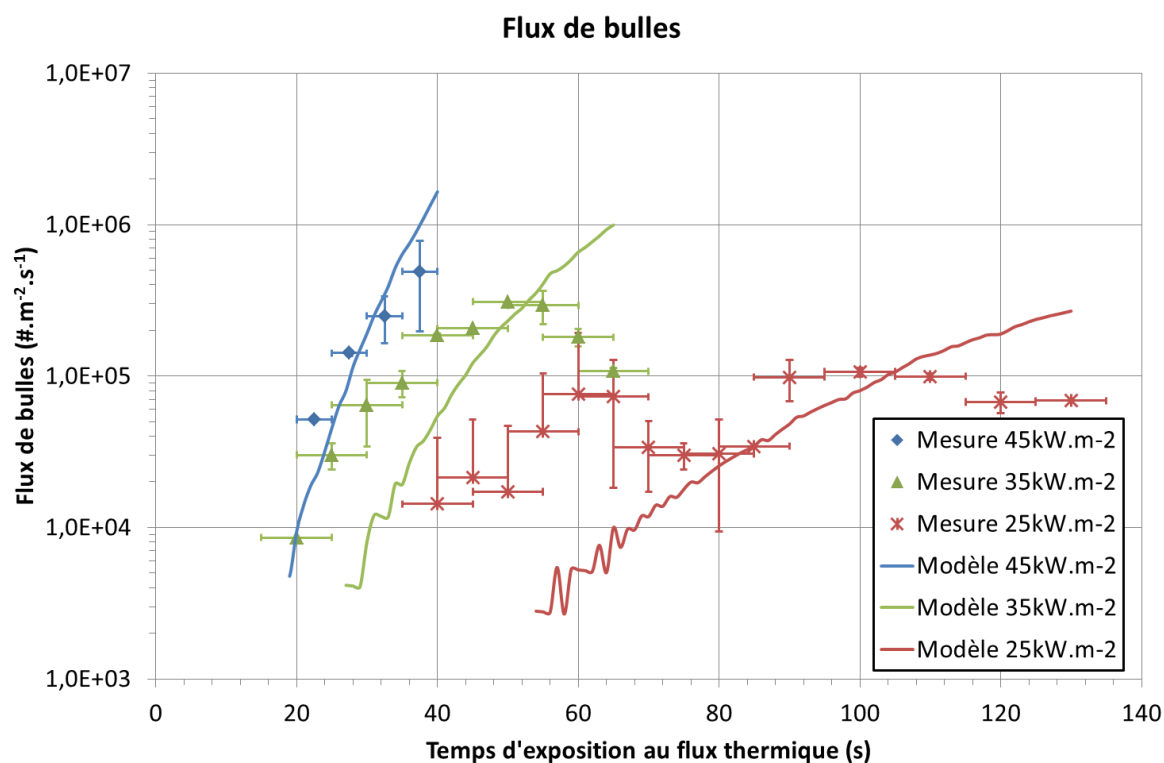


Figure V-6 : Comparaison mesure-modèle pour les flux de bulles

La figure V-7 représente une conversion du résultat précédent, exprimé en termes de flux molaire de monomère émis par bullage. Pour réaliser cette conversion, on multiplie les flux de bulles (expérimentaux ou modélisés) par le nombre de moles de monomère contenues dans une bulle. Ce nombre est obtenu à partir du modèle, en appliquant successivement la loi de Laplace et la loi des gaz parfaits. Dans ce calcul, la température considérée est celle de la surface du polymère.

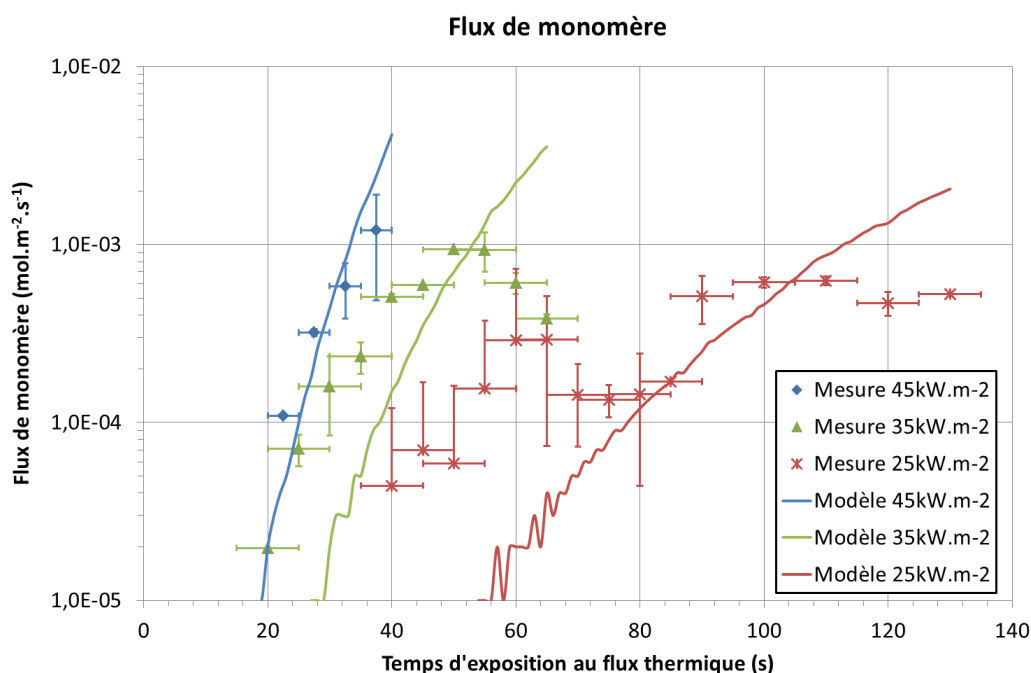


Figure V-7 : Comparaison mesure-modèle pour les flux de monomère

V.2 VALIDATION DU MODELE DE PIEGEAGE

V.2.1 Variation de flux thermique

La figure V-8 représente l'évolution de la fraction piégée mesurée expérimentalement pour la poudre d'alumine SPM102, pour trois flux thermiques, ainsi que les résultats obtenus par le modèle théorique pour cette même poudre.

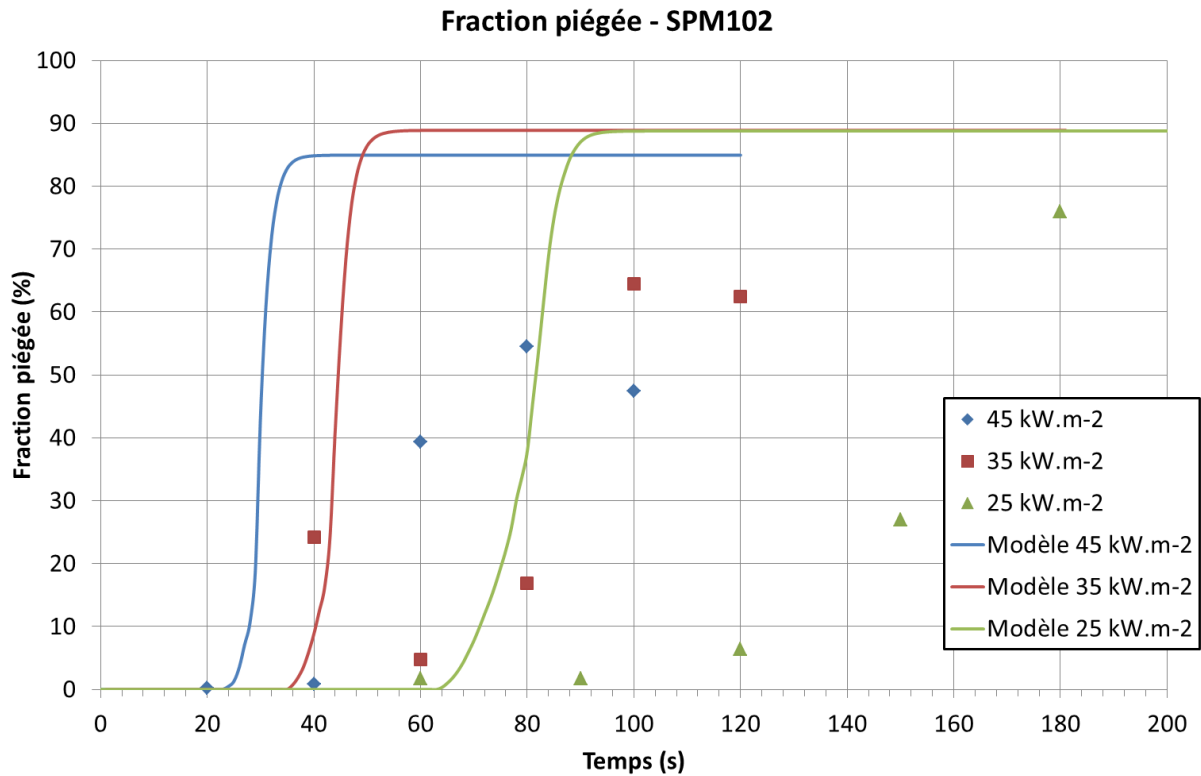


Figure V-8 : Comparaison mesure-modèle pour la fraction piégée (SPM102)

On observe tout d'abord que les fractions piégées obtenues par le modèle augmentent beaucoup plus vite que celles obtenues expérimentalement. De plus, le piégeage apparaît beaucoup plus tôt dans le modèle. Plusieurs explications sont envisageables.

Le modèle de viscosité du PMMA employé dans le code (Scorah, 2005) est un modèle construit pour des températures inférieures à celles rencontrées dans cette situation. Il n'existe pas dans la littérature de modèle de viscosité du PMMA applicable à la plage de températures rencontrées ici, on peut donc raisonnablement douter des valeurs de viscosité utilisées dans le code. Ces valeurs, présentées sur la figure V-9 (flux thermique 45 kW.m⁻²) présentent une variation sur 10 ordres de grandeurs. Ceci peut expliquer la variation très brutale de la fraction piégée.

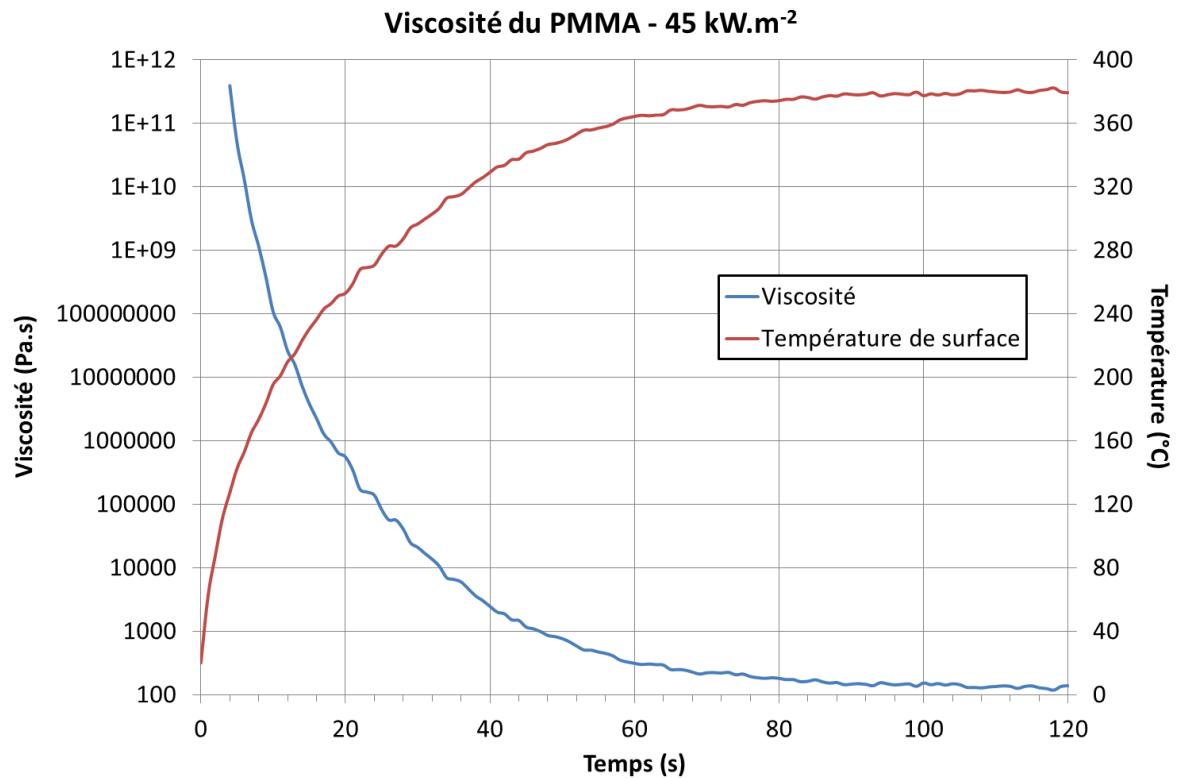


Figure V-9 : Modélisation de l'évolution temporelle de la viscosité du PMMA

De plus, le modèle de piégeage développé ici suppose que les particules sont piégées indépendamment les unes des autres. Or le dépôt réalisé n'est pas monocouche, comme on peut le voir sur la figure II-28. On sait également que les particules forment des agglomérats qui ont été observés expérimentalement (figure III-28) par ombroscopie. Ces observations permettent de mettre en doute l'hypothèse d'indépendance des particules.

V.2.1 Variation de granulométrie

La figure V-10 présente l'évolution de la fraction piégée mesurée sous un flux thermique de 45 kW.m⁻², pour les poudres SPM102 (monomodale) et UCV36 (multimodale), ainsi que les résultats du modèle théorique pour ces mêmes conditions.

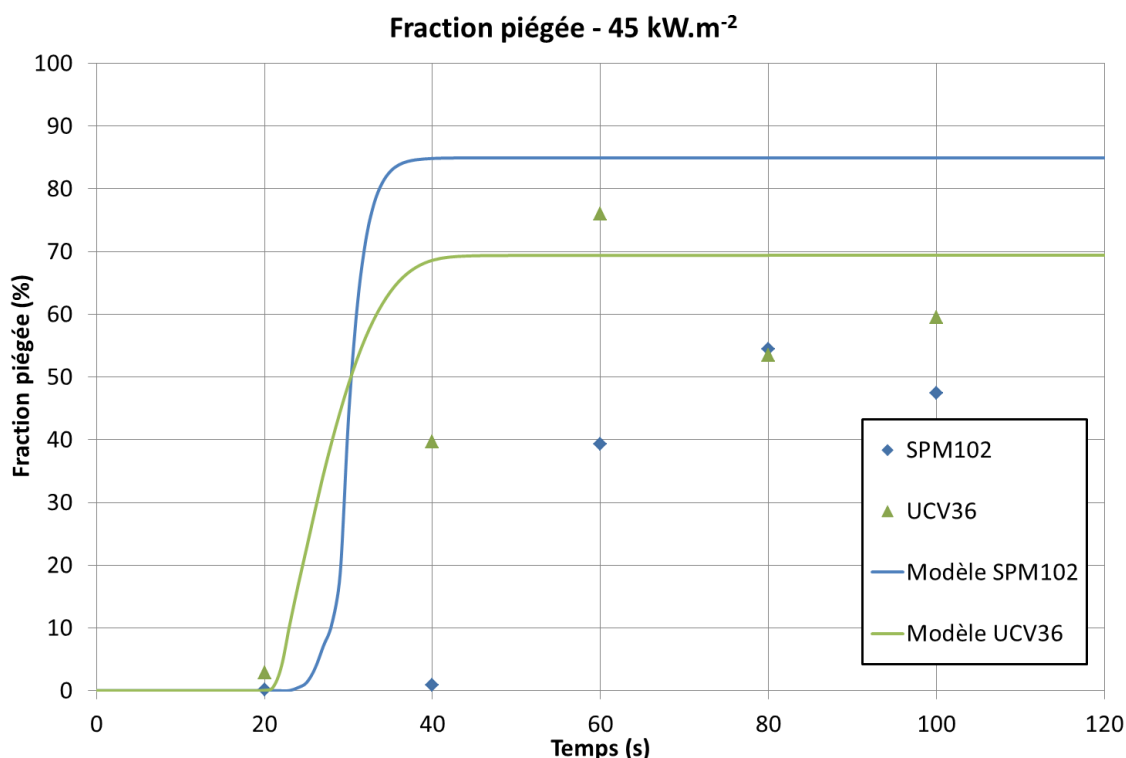


Figure V-10 : Comparaison mesure-modèle pour la fraction piégée (45 kW.m⁻²)

Dans ce cas, il semble que l'accord entre le modèle et les mesures soit meilleur pour la poudre multimodale (UCV36) que pour la poudre monomodale (SPM102), tant en termes de cinétique que de valeur finale. Ceci est à mettre en relation avec les bilans de masse expérimentaux, où on observait qu'une part importante (40 % à 45 kW.m⁻²) des poudres microniques restait en surface, alors que pour les poudres avec une forte fraction submicronique, cette part tombait à 25 %.

Les écarts observés indiquent que le modèle ne rend pas correctement compte de cette fraction de particules qui restent à la surface de l'échantillon.

V.3 VALIDATION DU MODELE DE MISE EN SUSPENSION

V.3.1 Alumine

Sur la figure V-11 sont présentées des comparaisons entre les cinétiques d'émissions moyennes des poudres SPM102 et UCV22 et les résultats de la modélisation, pour différents flux thermiques. La figure V-12 présente les mêmes résultats pour les poudres MTU110 et UCV36.

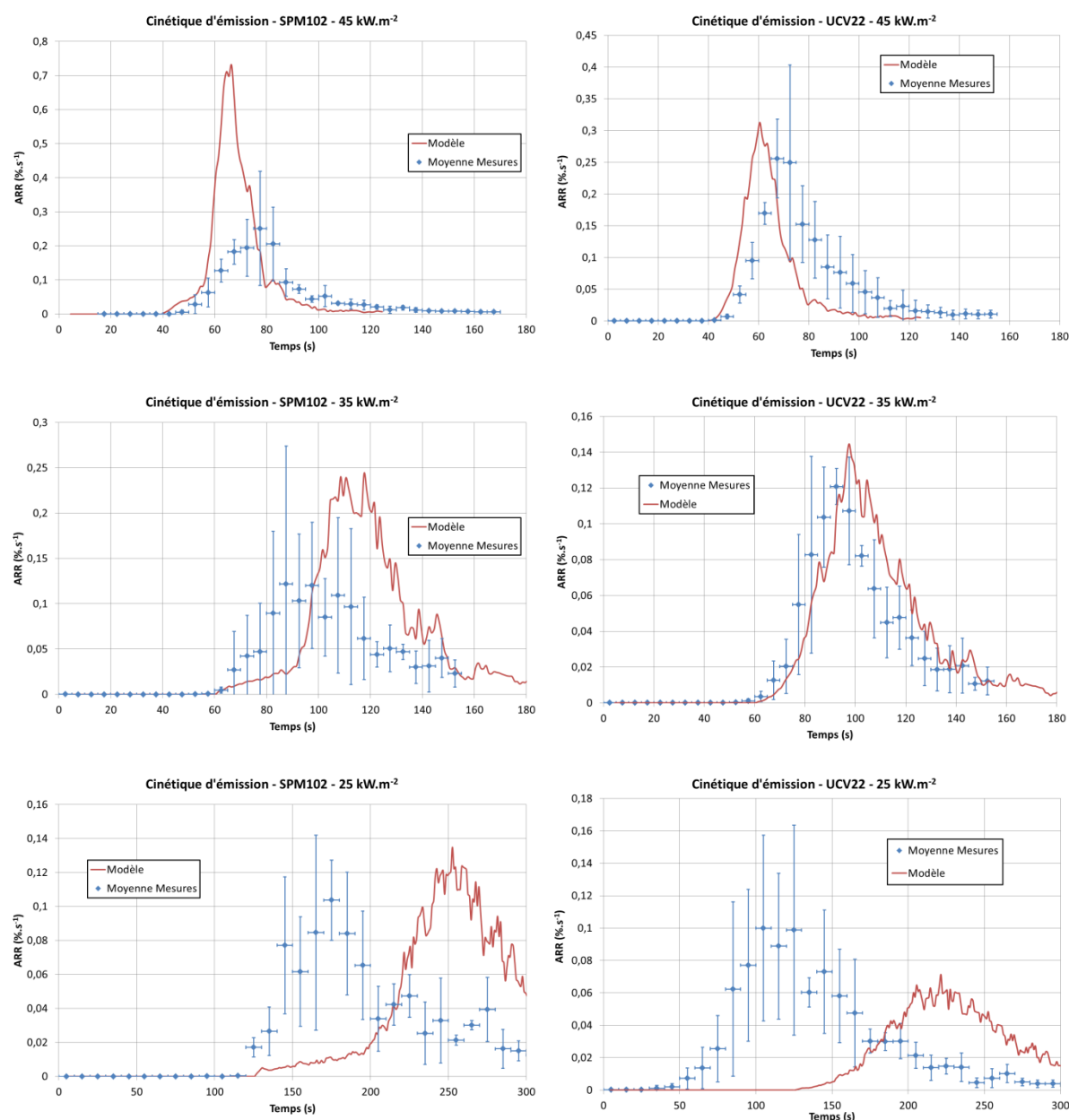


Figure V-11 : Comparaison mesure-modèle pour la cinétique d'émission (SPM102 et UCV22)

On remarque tout d'abord que le modèle représente correctement la forme de la cinétique d'émission (pic avec traîne). On remarque également que les niveaux d'émission sont en correspondance dans toutes les simulations (sauf SPM102 - 45 kW.m⁻²). Enfin, on note que le modèle ne prédit pas toujours précisément la position temporelle du pic (légère avance à 45 kW.m⁻², retard à 25 kW.m⁻²).

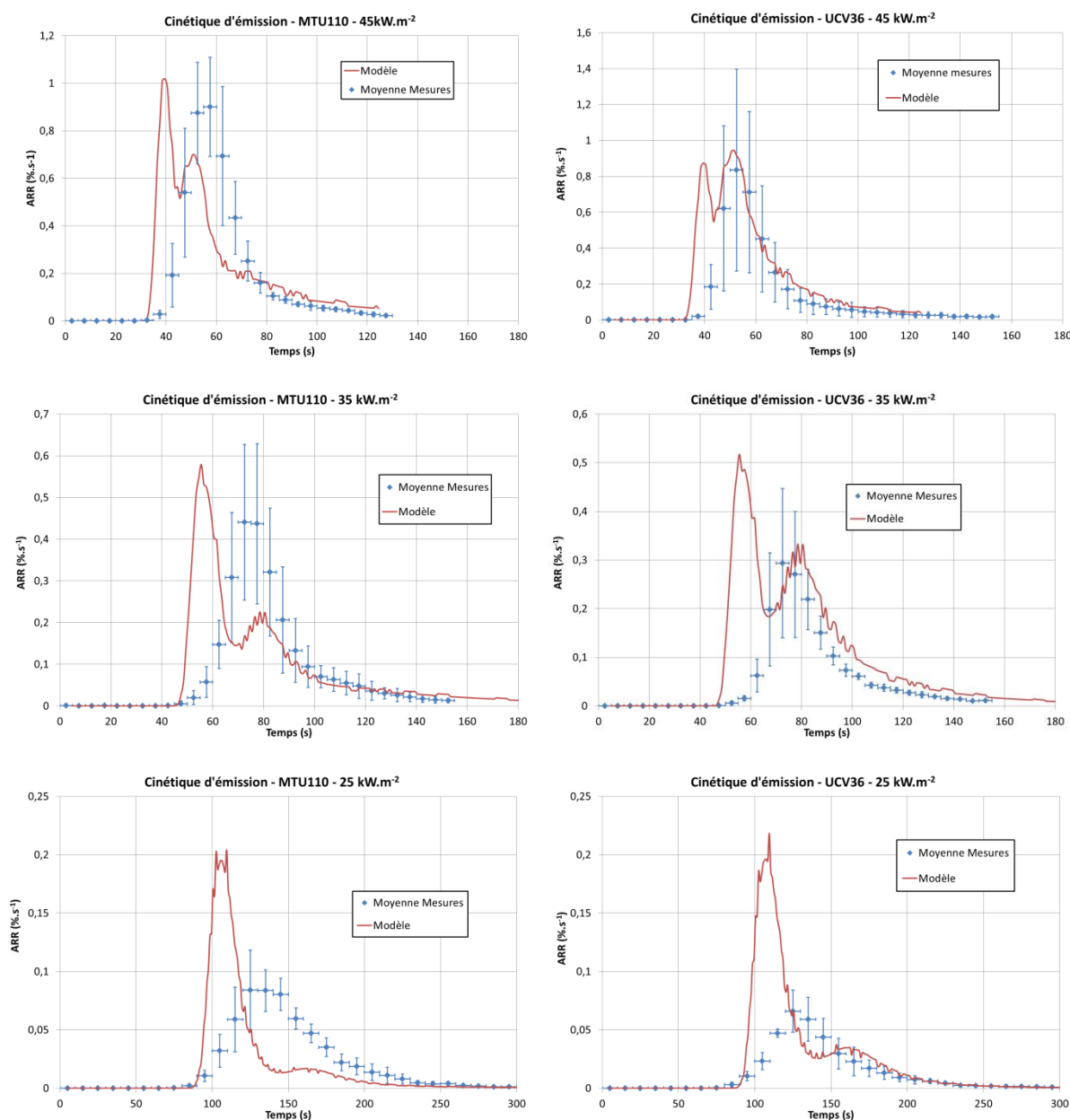


Figure V-12 : Comparaison mesure-modèle pour la cinétique d'émission (MTU110 et UCV36)

Dans le cas des poudres multimodales, on remarque tout d'abord que la forme de cinétique d'émission issue du modèle est différente. On obtient systématiquement un double pic avec une traîne. L'amplitude du pic est en accord avec les données expérimentales (sauf à 25 kW.m⁻² pour les deux poudres). Enfin, la position du double pic évolue de manière équivalente à celle des mesures expérimentales.

Cette forme particulière de cinétique d'émission s'explique par la granulométrie des particules utilisées. Les poudres MTU110 et UCV36 présentent un mode submicronique ; du fait du phénomène de sélection en taille intégré dans le modèle d'après les observations

en ombroscopie (équation 22), les particules appartenant au mode submicronique sont émises en premier. Cette fraction de la granulométrie correspond au premier pic observé sur la cinétique d'émission.

L'ombroscopie a également permis de constater la présence d'agglomérats de particules, probablement liées entre elles par du polymère partiellement dégradé. Il est donc possible que la granulométrie des particules déposées, qui est utilisée dans le modèle, ne soit pas totalement représentative des particules impliquées dans le phénomène. Ceci peut expliquer les écarts observés entre le modèle et les mesures, notamment l'existence du double pic.

Une autre explication possible est que l'APS, utilisé pour la mesure de la cinétique, n'est pas capable de détecter les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $0,5\ \mu\text{m}$. Par conséquent, il est possible que le flash d'émission ait cette forme en double pic, mais que l'appareil ne soit pas capable de le détecter.

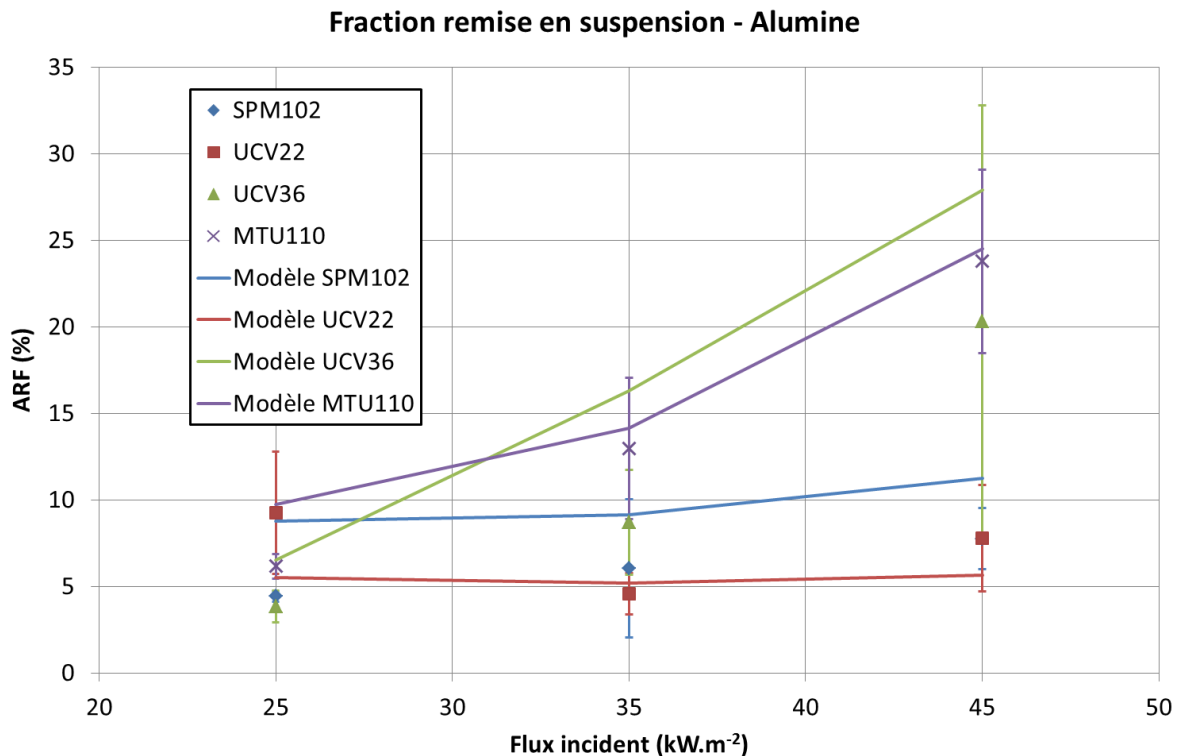


Figure V-13 : Comparaison mesure-modèle pour la fraction mise en suspension (en fonction du flux thermique incident)

La figure V-13 présente la comparaison entre les mesures et le modèle, pour la fraction mise en suspension en fonction du flux thermique incident. On note que le modèle reproduit relativement bien les comportements observés expérimentalement. Pour les poudres SPM102 et UCV22, on ne note pas de tendance particulière en fonction du flux thermique. Pour les poudres UCV36 et MTU110, la fraction mise en suspension augmente avec le flux thermique et ce processus est bien décrit par le modèle. Etant donné que nous

ne disposons de données expérimentales que pour trois flux thermiques, il est difficile de tirer des conclusions plus précises, notamment sur la forme des courbes.

Globalement, le modèle arrive à rendre compte des fractions mises en suspension obtenues expérimentalement pour la poudre d'alumine. Néanmoins, le modèle n'est pour l'instant pas capable de rendre compte de la totalité du bilan de masse de simulant. Ceci nécessitera des développements supplémentaires, afin de mieux comprendre les phénomènes causant le piégeage des particules.

V.3.2 Carbure de tungstène

Les figures V-14 et V-15 présentent la comparaison entre les cinétiques d'émissions moyennes observées et les résultats du modèle pour les trois poudres de carbure de tungstène.

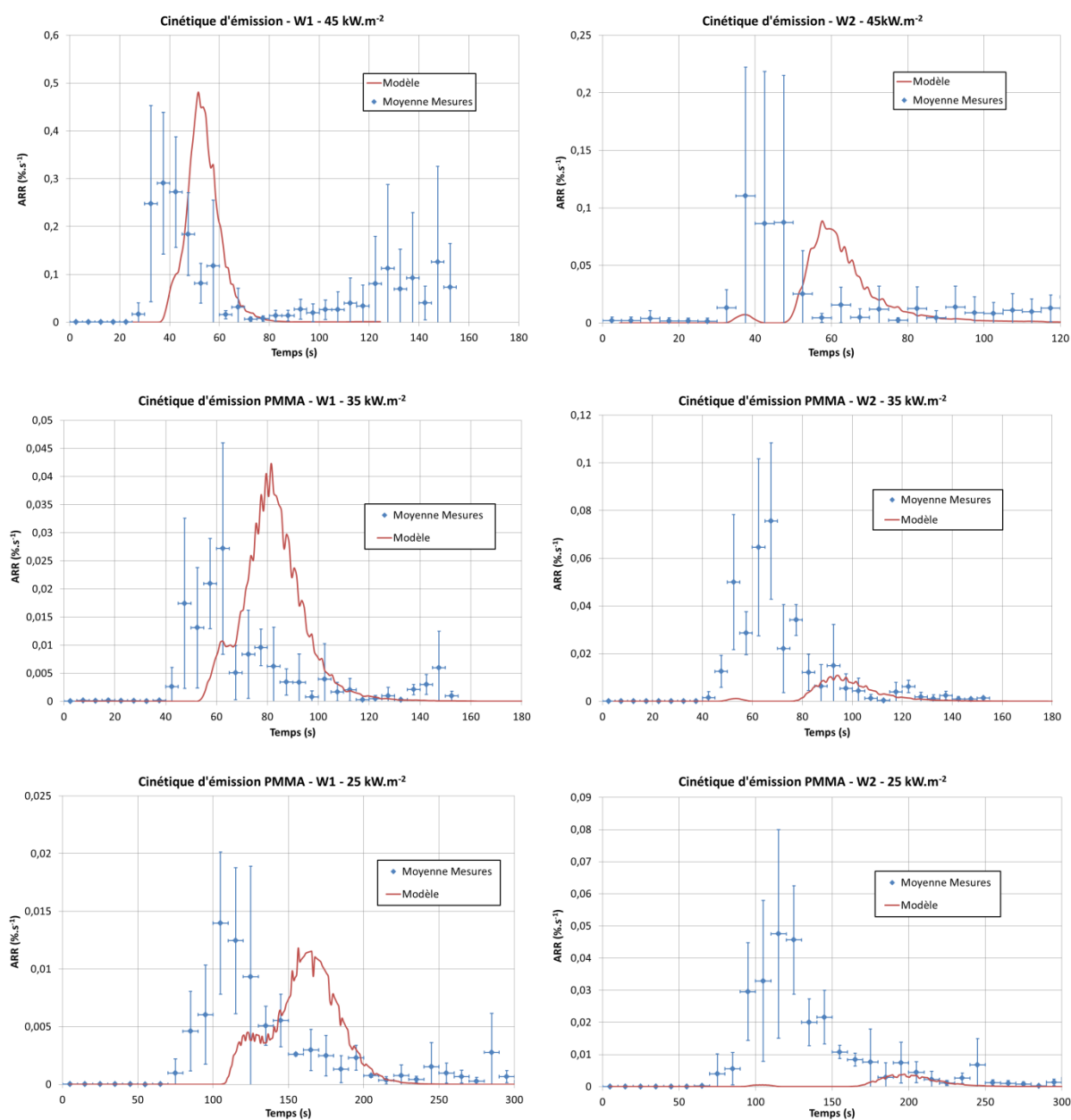


Figure V-14 : Comparaison mesure-modèle pour la cinétique d'émission (W1 et W2)

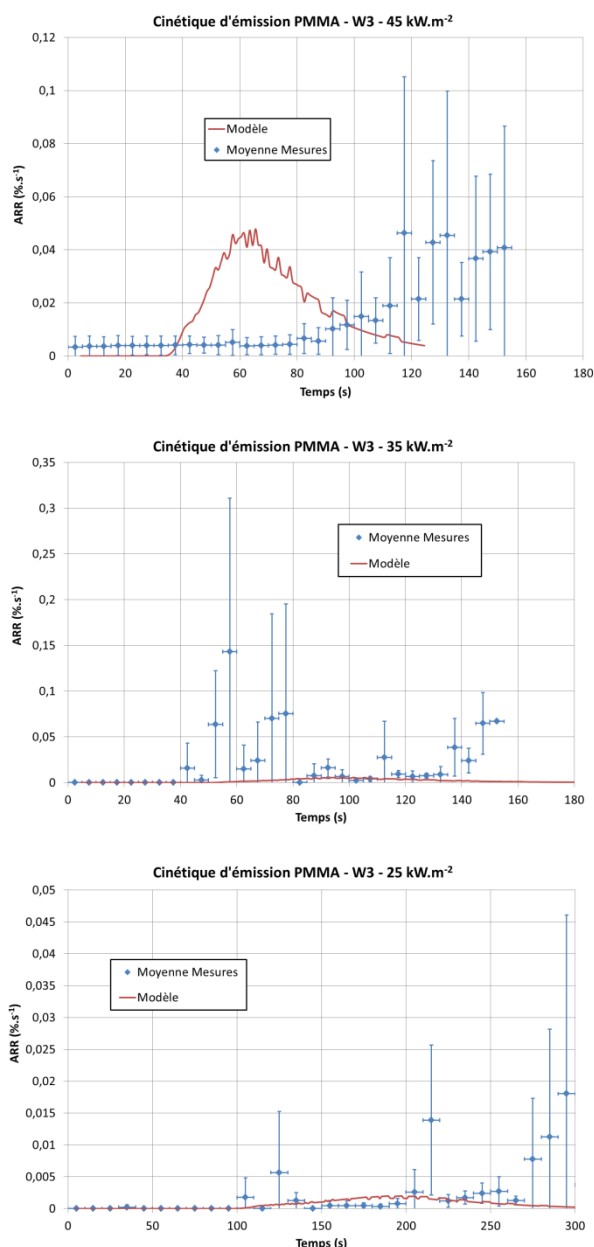


Figure V-15 : Comparaison mesure-modèle pour la cinétique d'émission (W3)

Le modèle reproduit le même type de cinétique que pour la poudre d'alumine, soit un flash d'émission. Il est difficile de conclure quant à la validité du modèle, car les données expérimentales de cinétique d'émission du carbure de tungstène sont très dispersées.

Dans les cas où un flash d'émission a été identifié expérimentalement (W1 et W2), le modèle est systématiquement en retard par rapport aux mesures. Pour la poudre W1, la modélisation donne globalement un bon ordre de grandeur de l'amplitude du flash. Pour la poudre W2, l'amplitude modélisée est du bon ordre de grandeur à 45 kW·m⁻², mais trop faible à 35 et 25 kW·m⁻².

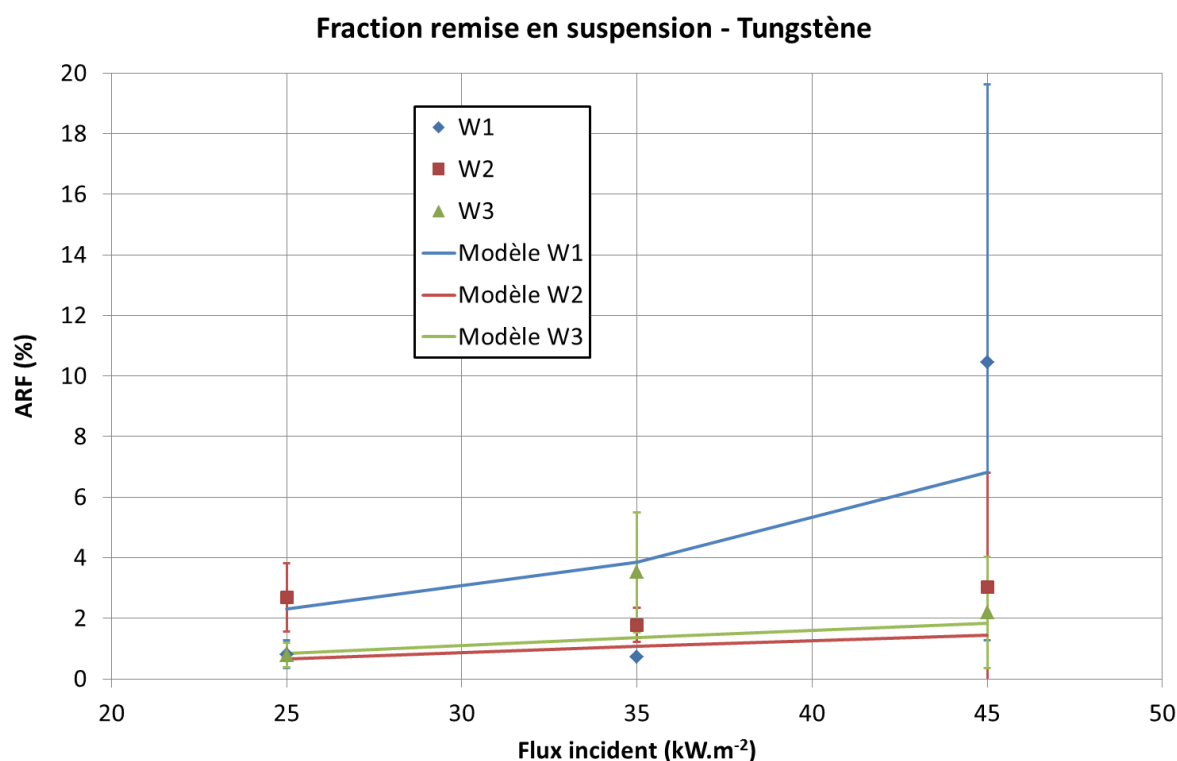


Figure V-16 : Comparaison mesure-modèle pour la fraction mise en suspension (en fonction du flux thermique incident)

La comparaison entre les fractions mises en suspension mesurées et modélisées (figure V-16) rend compte dans certains cas du même type de comportement que pour les poudres d'alumine. Les émissions pour les poudres W2 et W3 ne présentent pas de croissance notable en fonction du flux thermique. Cependant, la poudre W1 qui est caractérisée par des tailles de particules plus faibles et une fraction submicronique notable, présente une mise en suspension beaucoup plus élevée avec le flux thermique le plus important, comme pour les poudres UCV36 et MTU110. Nous pouvons donc considérer également que la présence d'une fraction submicronique est à même, pour des particules de forte masse volumique, de conduire à une mise en suspension significative aux fortes irradiances. Pour autant, il est difficile de tirer plus de conclusions sans réaliser davantage de mesures.

V.4 CONCLUSION DE LA COMPARAISON

Le modèle prédit de manière relativement correcte les résultats expérimentaux de fraction mise en suspension, pour l'alumine comme pour le tungstène. Le modèle est notamment capable de rendre correctement compte de l'évolution de la fraction mise en suspension en fonction du flux thermique, avec ce qui semble être un effet de seuil lié à la présence de particules submicroniques.

Concernant la cinétique d'émission, le modèle prédit systématiquement un flash d'émission, ce qui est parfois difficile à vérifier expérimentalement (pour W3 notamment). En règle générale, le flash d'émission expérimental est assez bien prédit par le modèle, avec néanmoins des décalages temporels assez marqués.

L'importance des distributions granulométrique utilisées a été soulignée, avec en particulier un effet sur la forme de la courbe de cinétique (double pic). Néanmoins, comme on a pu le voir sur les images d'ombroscopie, la présence d'agglomérats implique que la granulométrie utilisée n'est pas forcément représentative des particules sur la surface.

Le modèle de piégeage présente des écarts importants avec les observations expérimentales. Il existe plusieurs causes possibles :

- La granulométrie réelle des particules (présence d'agglomérats) n'est pas forcément celle qui est utilisée dans le modèle.
- Le dépôt n'est pas monocouche.
- La loi de variation de la viscosité du polymère avec la température est une approximation.

Toutes ces raisons indiquent que le modèle de piégeage devra probablement être amélioré dans le futur. Il faut également rappeler que les résultats expérimentaux de mesure de la fraction piégée ne sont le plus souvent pas en accord avec les mesures de fraction mise en suspension réalisées dans l'installation ARTEMIS. Les mesures de fraction piégées seront donc probablement aussi à améliorer.

VI. CONCLUSION GENERALE

Le premier objectif de cette étude était d'analyser les phénomènes physiques à l'origine de la libération de particules lors de dégradation thermique de matériaux polymères contaminés. A partir de cette analyse, cette étude devait permettre de contribuer au choix d'un matériau non-radioactif, permettant de représenter le comportement de particules d'oxyde de plutonium dans un scénario de feu de boîte à gants à échelle réelle.

Les premières études de la littérature, notamment les travaux d'Halverson *et al.* (1987), avaient pour but de réduire le périmètre et d'identifier le scénario le plus critique en termes d'émissions de matière radioactive. Il a été démontré d'une part, que le combustible le plus propice à la libération des matières radioactives était le PMMA, et d'autre part que la contamination sous forme de particules solides provoquait davantage d'émissions que les autres formes de contamination (solution liquide ou sel).

L'analyse de la littérature a permis de souligner que, pour le combustible PMMA, le phénomène de bullage du polymère était probablement à l'origine de la mise en suspension des particules. La contribution des phénomènes aérauliques en proche paroi a également été mise en avant, ainsi que les interactions particules-polymère à la surface. Les études expérimentales existantes ayant majoritairement pour but la production de données de référence, l'aspect phénoménologique n'a pas été poussé plus avant.

La littérature pointe en outre la difficulté à connaître précisément les pertes de particules dans les installations expérimentales. De ce fait, les résultats obtenus expérimentalement et rapportés dans la littérature sont entachés d'incertitudes significatives.

A partir de cette première analyse bibliographique, il a été décidé de réduire le périmètre de l'étude au cas du PMMA. En effet, étudier les deux polymères utilisés actuellement dans la fabrication des boîtes à gants était difficile à réaliser expérimentalement, à cause de la forte différence de comportement entre ces deux matériaux. Les deux matériaux retenus comme simulants potentiels pour la phase expérimentale sont l'alumine et le carbure de tungstène. Dans le but de construire une modélisation numérique de la situation étudiée, une caractérisation détaillée du PMMA et des poudres utilisées a été réalisée.

Deux installations expérimentales ont été conçues. La première, un appareil d'impaction inertielle, a permis de réaliser de manière fiable et rapide des dépôts de particules sur des plaques de polymère. La seconde, l'installation baptisée ARTEMIS, a été conçue et développée afin de réaliser de manière contrôlée la dégradation thermique de ces plaques contaminées. En plus de la dégradation thermique, l'installation ARTEMIS devait permettre de mesurer de la manière la plus fiable possible la quantité de particules émises par la dégradation thermique.

Les deux installations ont ensuite été qualifiées expérimentalement. L'accent a été mis sur la fiabilité et la représentativité du prélèvement des aérosols émis dans l'installation ARTEMIS. Cette validation expérimentale a permis de renforcer la précision de la mesure, notamment par la mesure directe de la fraction passante de particules.

Une étude expérimentale macroscopique du problème étudié a ensuite été réalisée dans l'installation ARTEMIS. Les données recueillies permettent de mettre en avant l'importance de deux paramètres des particules (granulométrie et masse volumique) sur la fraction mise en suspension, ainsi que sur la cinétique d'émission des particules. Les fractions mises en suspension se répartissent entre 3,2 et 31,6% pour l'alumine et entre 0,47 et 21% pour le carbure de tungstène.

Lors de cette étude, nous avons montré que l'augmentation de la masse volumique tend à faire baisser la fraction mise en suspension, ainsi qu'à faire disparaître le flash d'émission. Il a également été remarqué que la présence d'une forte quantité de particules submicroniques tend à faire augmenter la fraction mise en suspension pour les irradiances élevées, quel que soit le matériau utilisé.

Dans le but de construire un modèle mathématique de ce problème, des expériences spécifiques ont été réalisées afin de mieux comprendre les différents phénomènes mis en jeu dans ce scénario. Ces expériences permettent également de mieux comprendre pourquoi les paramètres identifiés durant l'étude macroscopique (masse volumique et distribution granulométrique) ont un effet critique sur l'émission des particules.

Ces expériences ont notamment permis de prouver que le bullage du PMMA est bien la source de l'émission des particules à partir de la surface. Une autre conclusion importante de ces expériences est que les particules émises à la surface peuvent retomber sur le polymère. En conséquence, l'aérodynamique en proche paroi aura un effet important sur l'entraînement des particules émises. Ceci permet d'expliquer l'influence de la masse volumique et de la granulométrie sur la fraction mise en suspension et la cinétique d'émission.

A partir des connaissances acquises sur les phénomènes à l'origine de la mise en suspension, il a été possible de construire un modèle mathématique décrivant la problématique étudiée. Ce modèle, construit à partir du code de calcul ThermaKin, permet de décrire la séquence d'événements, issus de la dégradation thermique du polymère, qui aboutissent à la mise en suspension des particules. Ce modèle permet également de prendre en compte les effets combinés du bullage et du piégeage, qui sont deux phénomènes antagonistes agissant sur les particules.

Les résultats obtenus par le modèle ont finalement été comparés aux résultats expérimentaux. Le modèle permet de reproduire assez fidèlement les résultats expérimentaux, avec certaines limitations, notamment sur le phénomène de piégeage qui n'est pas encore suffisamment bien représenté. Néanmoins, le modèle reproduit bien l'allure de la cinétique d'émission des particules d'alumine, ainsi que la fraction mise en suspension et son évolution en fonction du flux thermique incident.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons déjà conclure que la masse volumique est un critère de similitude fondamental. En conséquence, le carbure de tungstène est très probablement un meilleur simulant du PuO_2 que l'alumine, *ceteris paribus*. Néanmoins il faut rappeler que cette étude a été réalisée en configuration horizontale et que les résultats peuvent diverger sensiblement si on considère une configuration verticale, plus proche de la réalité industrielle. De plus les mesures réalisées avec le carbure de tungstène ont montré les limites du dispositif métrologique utilisé pour la mesure de la cinétique. Si l'on souhaite réaliser des mesures plus précises de la cinétique d'émission, un système métrologique capable de discriminer les particules en fonction de leur nature physico-chimique devra être utilisé.

Les poudres utilisées dans cette étude présentent des granulométries assez variées. Pour mieux comprendre le lien entre la taille des particules et la mise en suspension, il serait intéressant de travailler de manière plus analytique, avec uniquement deux poudres dont on maîtrise totalement la granulométrie (une micronique et une sub-micronique). Ceci permettrait de réaliser des mélanges de ces poudres afin de pouvoir tester l'impact de la fraction massique submicronique sur l'émission des particules. Ceci permettra également d'avoir une meilleure description de la porosité du dépôt.

En configuration horizontale, seul le débit de gaz issu du polymère contribue à l'entraînement des particules en proche paroi et on peut considérer que le débit imposé dans l'installation ne contribue pas directement à la mise en suspension, car le phénomène de sélection en taille se déroule à proximité immédiate de la paroi. En configuration verticale, on peut considérer que l'écoulement en proche paroi, qui est responsable de l'entraînement des particules, est directement dépendant de l'écoulement convectif induit par la dégradation. Cette conclusion est en accord avec les résultats de Fernandez (1993), qui soulignait l'importance de la contribution du débit d'air pour contrer la sédimentation des particules.

En conséquence, il serait intéressant de conduire une nouvelle étude expérimentale dans l'installation ARTEMIS, en se plaçant en configuration verticale et en faisant varier le débit d'air dans l'installation. En parallèle, il serait nécessaire de modifier le modèle pour prendre en compte une configuration verticale. La dernière version du code ThermaKin est capable de représenter des échantillons verticaux, mais la construction découplée du modèle permet d'adapter n'importe quel modèle de dégradation fournissant les champs de température et la perte de masse.

Une étude de ce type permettrait de se placer dans des conditions représentatives de la situation réelle étudiée, mais pour être vraiment représentatif de la problématique, il faudra également envisager des essais avec du polycarbonate. Etant donné que les résultats existants (Ouf *et al.*, 2013) indiquent que l'ARF est plus faible avec du polycarbonate qu'avec du PMMA, la sensibilité du système de mesure sera un élément clef. Travailler expérimentalement avec du polycarbonate impliquera donc d'améliorer le système de mesure.

La question du polycarbonate se pose également pour la modélisation du problème. Le code ThermaKin est capable de représenter la dégradation thermique du polycarbonate, mais la compréhension du phénomène d'intumescence est actuellement limitée, de même que la caractérisation des propriétés physico-chimique du résidu formé. Il s'agit d'un domaine de recherche très actif de la communauté des matériaux polymère et des évolutions des modèles de dégradation sont probablement à attendre.

Une autre perspective envisageable pour l'installation ARTEMIS est la réalisation d'études d'émission de particules lors de la dégradation thermique de polymères contenant des nanoparticules. Il s'agit d'une question récurrente dans la communauté des matériaux polymères et cette installation pourrait permettre d'y apporter une réponse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFTIS T. (2005), Protocole expérimental pour l'étude, à petite échelle, de la fraction mise en suspension, lors de la dégradation thermique de combustibles (LEXAN, PMMA) contaminés (Al_2O_3 , CsI). Rapport IRSN/DSU/SERAC/LPMA/05-24.

ALENGRY J. (2014), « Étude numérique et expérimentale des longueurs de bon mélange : application à l'évaluation de la représentativité des points de prélèvement en conduit », thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille.

BARON P.A., WILLEKE K. (2001), Aerosol measurement - Principles, techniques and applications (2nd ed), John Wiley & Sons, New York.

BIASI L., de los REYES A., REEKS M.W., de SANTI G.F. (2001), Use of a simple model for the interpretation of experimental data on particle resuspension in turbulent flows, *Journal of Aerosol Science*, **32**, 1175-1200.

BOUILLLOUX L. (1998), « Etude de la mise en suspension physico-chimique des oxydes de plutonium et d'uranium lors de la combustion de polycarbonate et de ruthénium lors de la combustion des solvants de retraitement du combustible irradié », thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, rapport CEA-R-5821.

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 plywood pyrolysis, *Fire Safety Journal*, **51**, 53-60.

BRESCIANINI C.P., YEOH G.H., CHANDRASEKARAN V., YUEN R. (1988), A Numerical Model for Pilot Ignition of PMMA in a Cone Calorimeter, *Combustion Science and Technology*, **129**, 321-345.

BUIJS K., CHAVANNE DE DALMASSY B. (1988), Contaminated smoke: a simulation of the heavy metal containing aerosols from fires in plutonium glove boxes, *Nuclear Science and Technology*, **VI**, 199-207.

BUIJS K., CHAVANNE DE DALMASSY B., PICKERING S. (1989), The dispersion of radioactive aerosols in fires, *Journal of Nuclear Materials*, **166**, 199-207.

BUTLER K.M. (2002), A Numerical Model for Combustion of Bubbling Thermoplastic Materials in Microgravity, NISTIR 6894.

BYBERG R.L., VOSKIAN S. (2011), Contact angle of polymer solutions on anodized Aluminium oxide templates and their effects on nanostructure morphology, Worcester Polytechnic Institute.

CHENG Y., GUIMETTE R.A., ZHOU Y., GAO J., LABONE T., WHICKER J.J., HOOVER M.D. (2004), Characterization of plutonium aerosol collected during an accident, *Health Physics*, **87**, 596-605.

CINAUSERO N., AZEMA N., COCHEZ M., FERRIOL M., ESSAHLI M., GANACHAUD F., LOPEZ-CUESTA J.-M. (2008), Influence of the surface modification of alumina nanoparticles on the thermal stability and fire reaction of PMMA composites, *Polymers for Advanced Technologies*, **19**, 701-709.

CRETON N., OPTASANU V., MONTESIN T., GARRUCHET S., DESGRANGES L. (2009), A thermodynamic approach of the mechano-chemical coupling during the oxidation of uranium dioxide, *Defect and Diffusion Forum*, **289-292**, 447-454.

DAVIES C. N. (1979), Particle-Fluid interaction, *Journal of Aerosol Science*, **10**, 477-513.

DAVIES A., GOLDEN J.H. (1965), Competition between scission and cross-linking in the thermal degradation of polycarbonate, *Nature*, **206**, 397.

DORRIAN M.-D., BAILEY M.R. (1995), Particle size distributions of radioactive aerosols measured in workplaces, *Radiation Protection Dosimetry*, **60**, 119-133.

FENG J., HAO J., DU J., YANG R. (2012), Using TGA/FTIR, TGA/MS and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol A, bis(disphenyl phosphate) and montmorillonite, *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 605-614.

FERNANDEZ Y. (1993), Etude expérimentale de l'émission d'aérosols radioactifs lors de la dégradation thermique des matériaux organiques contaminés présents dans les installations nucléaires, thèse de doctorat, Rapport CEA-R-5663.

FERNANDEZ Y., BURGHOFFER P. (1995), Radioactive aerosols emissions in fires, *Aerosol Science and Technology*, **23**, 231-238.

FERRIOL M., GENTILHOMME A., COCHEZ M., OGET N., MIELOSZYNSKI J.L. (2003), Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves, *Polymer Degradation and Stability*, **79**, 271-281.

FRIEDRICH B., LAACHACHI A., FERRIOL M., COCHEZ M., SONNIER R., TONIAZZO V., RUCH D. (2012), Investigation of fire-resistance mechanism of the ternary system (APP/MPP/TiO₂) in PMMA, *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 2154-2161.

HALVERSON M.A., BALLINGER M.Y., DENNIS G.W. (1987), Combustion aerosols formed during burning of radioactively contaminated materials. Experimental results. NUREG/CR 4736. PNL-5999.

HUGGETT C. (1980), Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements, *Fire and Materials*, **4**, 61-65.

ICRP (1994), Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection, ICRP Publication 66. Ann. ICRP 24 (1-3).

ISO 12136 (2011), Reaction to fire tests - Measurement of material properties using a fire propagation apparatus.

ISO 4053 (1977), Mesurage de débits de gaz dans les conduites - Méthodes par traceurs.

ISO 5660 (2002), Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate.

van KREVELEN D.W. (1975), Flame resistance of polymeric materials, *Polymer*, **16**, 615-620.

JANG B.N., WILKIE C.A. (2005), The thermal degradation of bisphenol A polycarbonate in air, *Thermochimica Acta*, **426**, 73-84.

KASHIWAGI, T., OHLEMILLER, T.J. (1982), A study of oxygen effects on nonflaming transient gasification of PMMA and PE during thermal Irradiation, *19th Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 815-823.

KASHIWAGI, T., INABA, A., BROWN, J.E., HATADA, K., KITAYAMA, T., MASUDA, E. (1986), Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of Poly(methyl methacrylates), *Macromolecules*, **19**, 2160-2168.

KASHIWAGI T. (1994), Polymer combustion and flammability - Role of the condensed phase, *25th Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1423-1437.

KISSINGER H.E. (1957), Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical Chemistry*, **29**, 1702-1706.

LAACHACHI A. (2005), Polyméthacrylate de méthyle : Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés. Thèse de doctorat, Université de Metz.

LAACHACHI A., COCHEZ M., FERRIOL M., LOPEZ-CUESTA J.M., LEROY E. (2005), Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate), *Material Letters*, **59**, 36-39.

LACQUE J. (2001), Terme Source Incendie - Compte rendu de la réunion du groupe de travail du 26 juin 2001.

Note DES/SERS/SPIn° 01- 4080 3 septembre 2001

LE NEINDRE B. (1993), Tensions superficielles et interfaciales, Techniques de l'Ingénieur, k475.

LYON R.E., WALTERS R.N. (2004), Pyrolysis combustion flow calorimetry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 27-46.

MARPLE V.A., WILLEKE K. (1976), Impactor Design, *Atmospheric Environment*, **10**, 891-896.

MANRING, L.E. (1988), Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate), *Macromolecules*, **21**, 528-530.

MANRING, L.E. (1989), Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer, *Macromolecules*, **22**, 2673-2677.

MANRING, L.E. (1991), Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate). 4. Random side-group scission, *Macromolecules*, **24**, 3304-3309.

MANRING, L.E., SOGAH, D.Y., COHEN, G.M. (1989), Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages, *Macromolecules*, **22**, 4652-4654.

NERISSON Ph. (2009), Modélisation du transfert des aérosols dans un local ventilé, thèse de doctorat, Université de Toulouse.

OUF F.-X., PONTREAU S. (2009), Mise en suspension de contamination en cas d'incendie (MISSI) - essais à petite échelle - cas de l'alumine Al_2O_3 déposée sur une plaque de PMMA. Rapport IRSN/DSU/SERAC/LPMA/09-12.

OUF F.-X., PONTREAU S. (2009), Mise en suspension de contamination en cas d'incendie (MISSI) - essais à petite échelle - cas de l'alumine Al_2O_3 déposée sur une plaque de LEXAN. Rapport IRSN/DSU/SERAC/LPMA/09-16.

OUF F.-X., PONTREAU S., FAUVEL S. (2011), Mise en suspension de contamination en cas d'incendie (MISSI) - essais à petite échelle - Analyse des résidus obtenus lors des essais de mise en suspension d'alumine Al_2O_3 et d'iodure de césium CsI déposés sur une plaque de LEXAN. Rapport IRSN/DSU/SERAC/LPMA/11-14.

OUF F.-X., DELCOUR S., AZEMA N., COPPALLE A., FERRY L., GENSDARMES F., LOPEZ-CUESTA J.-M., NIANG A., PONTREAU S. (2013), Contribution to the study of particle resuspension kinetics during thermal degradation of polymers, *Journal of Hazardous Materials*, **250-251**, 298-307.

PARKER W.J., JENKINS R.J., BUTLER C.P., ABBOTT G.L. (1961), Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity, *Journal of Applied Physics*, **32**, 1679.

PICKERING S. (1989), The resuspension of radioactive dusts in fires, *Journal of Aerosol Science*, **20**, 1397-1400.

PICKERING S. (1987), Resuspension of Uranium-Plutonium oxide particles from burning plexiglas, *Journal of Aerosol Science*, **18**, 927-930.

PICKERING S. (1986), A mechanism for the resuspension of particles from burning plexiglas, *Journal of Aerosol Science*, **17**, 602-607.

POPOV S.G., CARBAJO J.J., IVANOV V.K., YODER G.L. (2000). Thermophysical properties of MOX and UO₂ fuels including the effects of irradiation, ORNL/TM-2000/351.

POULESQUEN A., DESGRANGES L., FERRY C. (2007), An improved model to evaluate the oxidation kinetics of uranium dioxide during dry storage, *Journal of Nuclear Materials*, **362**, 402-410.

QUINTIERE J. G. (1998), A review of experiments on the airborne release of simulated radioactive compounds from fire, *Fire Technology*, **34**.

RHODES, B.T. (1994), Burning rate and flame heat flux for PMMA in the cone calorimeter, NIST-GCR-95-664.

SCORAH M.J., (2005), Experimental and modelling investigation of a novel tetrafunctional initiator in free radical polymerization, PhD Thesis.

SIEGEL D.J., HECTOR L.J., ADAMS J.B. (2002), Adhesion, stability and bonding at metal/metal-carbide interfaces: Al/WC, *Surface Science*, **498**, 321-336.

SONG, J., FISHER, Ch.-H., SCHNABEL, W. (1992), Thermal oxidative degradation of poly(methyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability*, **36**, 261-266.

STOLIAROV S.I., LYON R.E. (2008), Thermo-kinetic model of burning, DOT/FAA/AR-TN08/17.

STOLIAROV S.I., CROWLEY S., LYON R.E., LINTERIS G.T. (2009), Prediction of the burning rates of non-charring polymers, *Combustion and Flame*, **156**, 1068-1083.

STOLIAROV S.I., CROWLEY S., WALTERS R.N., LYON R.E. (2010), Prediction of the burning rates of charring polymers, *Combustion and Flame*, **157**, 2024-2034.

The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (3rd ed) (2002), NFPA, Quincy.

VISHWA PRASAD K., BALBUDHE A.Y., SRIVASTAVA G.K., TRIPATHI R.M., PURANIK V.D. (2010), Aerosol size distribution in a uranium processing and fuel fabrication facility, *Radiation Protection Dosimetry*, **140**, 357-361.

WALKER M.E., McFARLANE J., GLASGOW D.C., CHUNG E., TABOADA-SERRANO P., YIACOUMI S., TSOURIS C. (2010), Influence of radioactivity on surface interaction forces, *Journal of Colloid and Interface Science*, **350**, 595-598.

WALTERS R.N., HACKETT S.M., LYON R.E. (2000), Heats of combustion of high temperature polymers, *Fire and Materials*, **24**, 245-252.

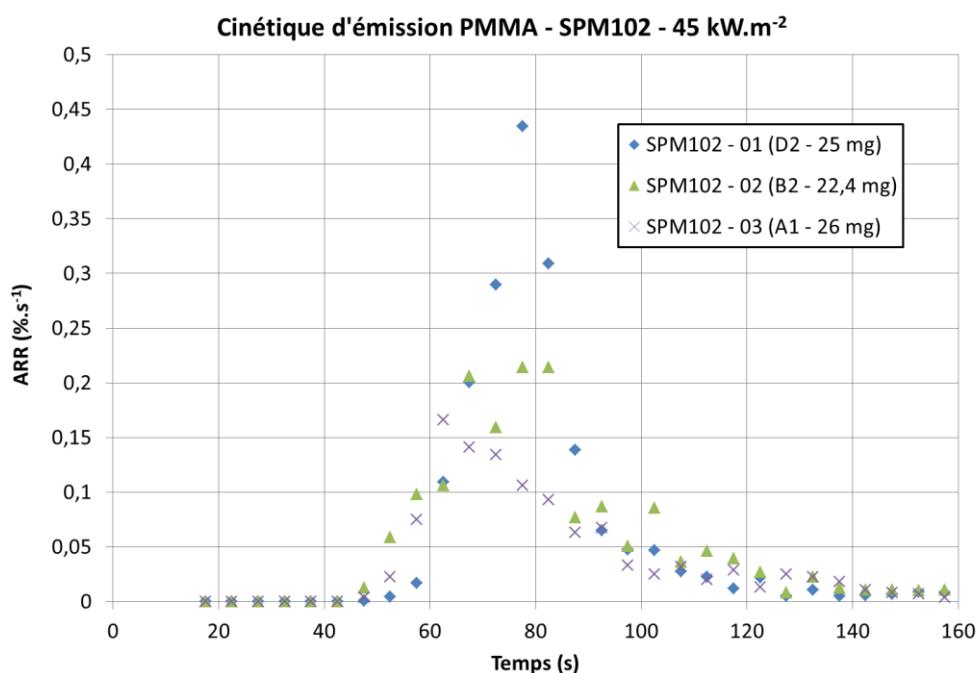
WASHBURN E.W. (1921), The dynamics of capillary flow, *The Physical Review*, **17**, 273-283.

WAYNE D., MARTINEZ C., BLUHM B., GALLIMORE D., DYKE J., SMITH D., NEUMAN A. (2008), Characterization of plutonium oxide powders, *Actinide Research Quarterly* (1st/2nd Quarter), 18-23.

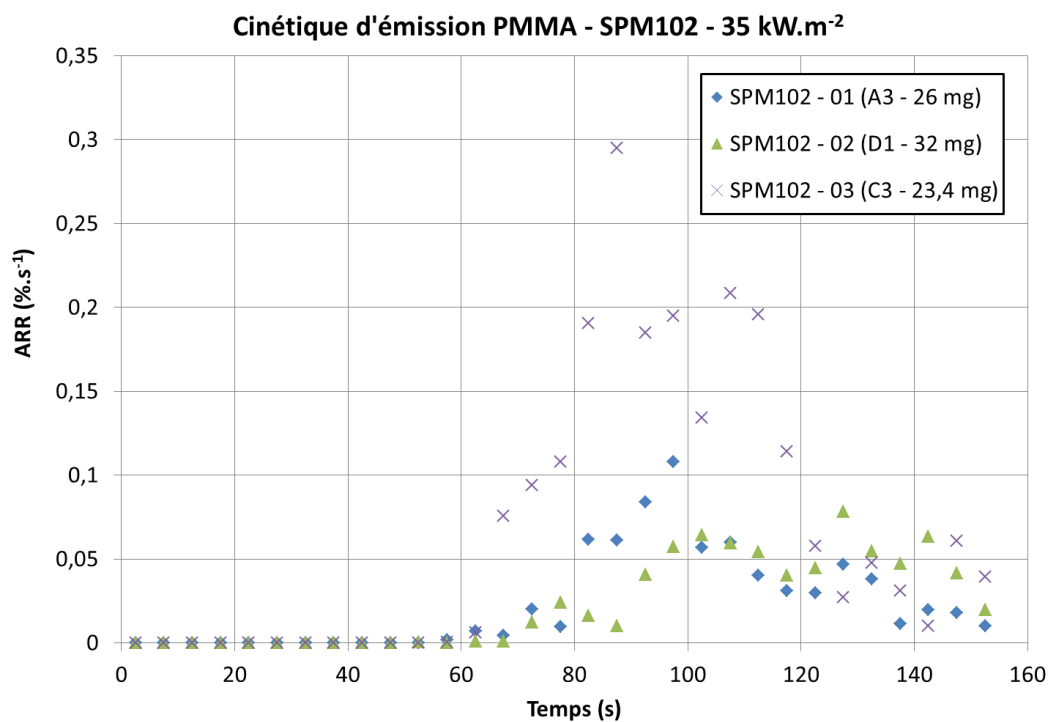
WICHMAN I.S. (1986), A Model describing the Steady-State Gasification of Bubble-Forming Thermoplastics in Response to an Incident Heat Flux, *Combustion and Flame*, **63**, 217-229.

YANG D., XU Z., LIU C., WANG L. (2010), Experimental study on the surface characteristics of polymer melts, *Colloids and Surfaces A*, **367**, 174-180.

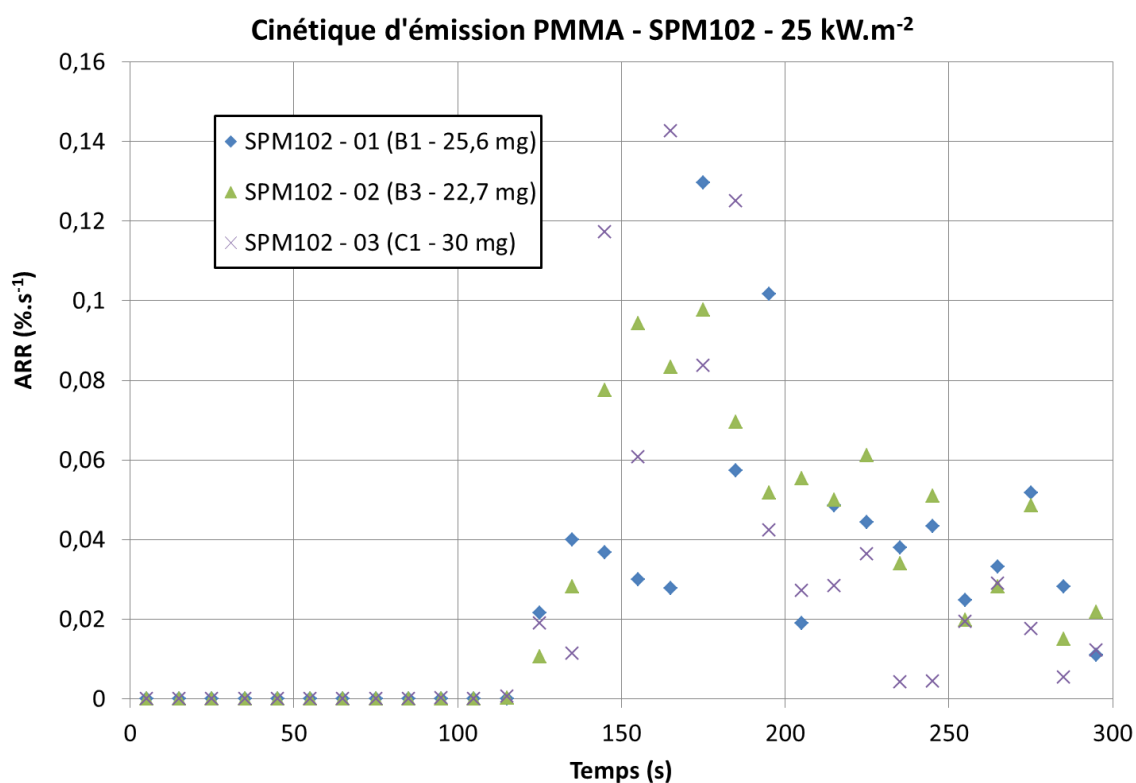
ANNEXE A: MESURE DE TAUX DE MISE EN SUSPENSION



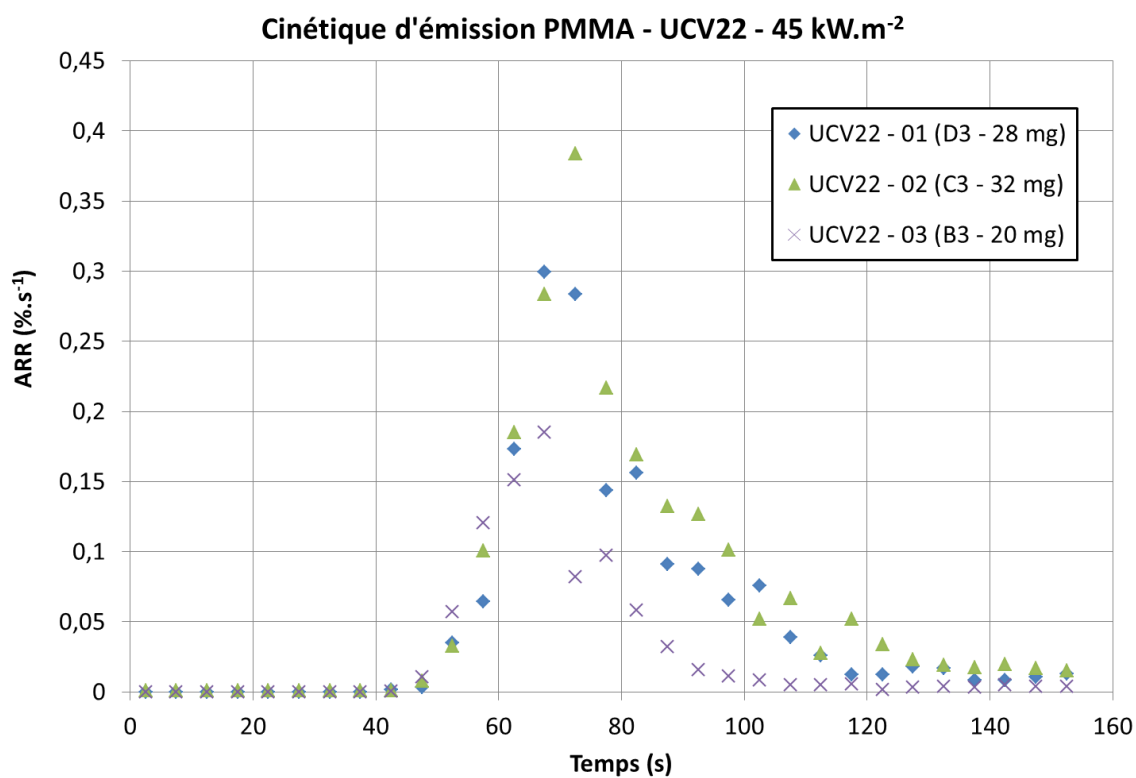
Taux de mise en suspension (SPM102 - 45 kW.m⁻²)



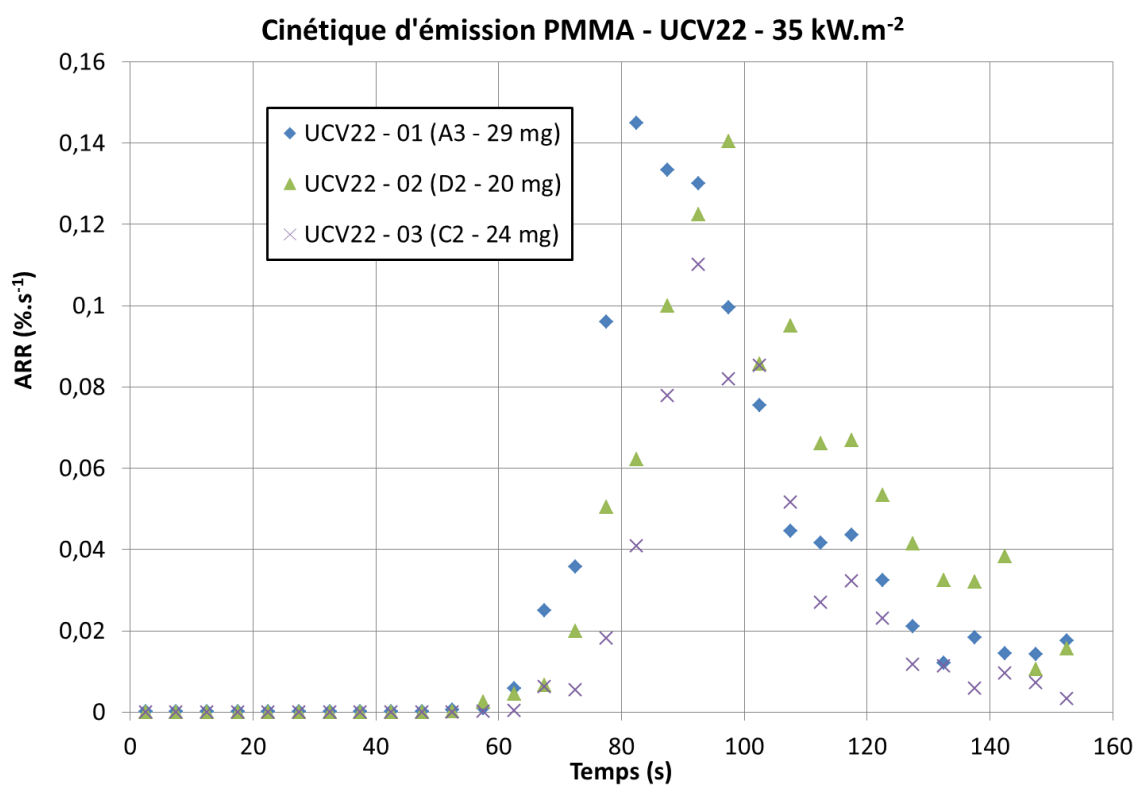
Taux de mise en suspension (SPM102 - 35 kW.m⁻²)



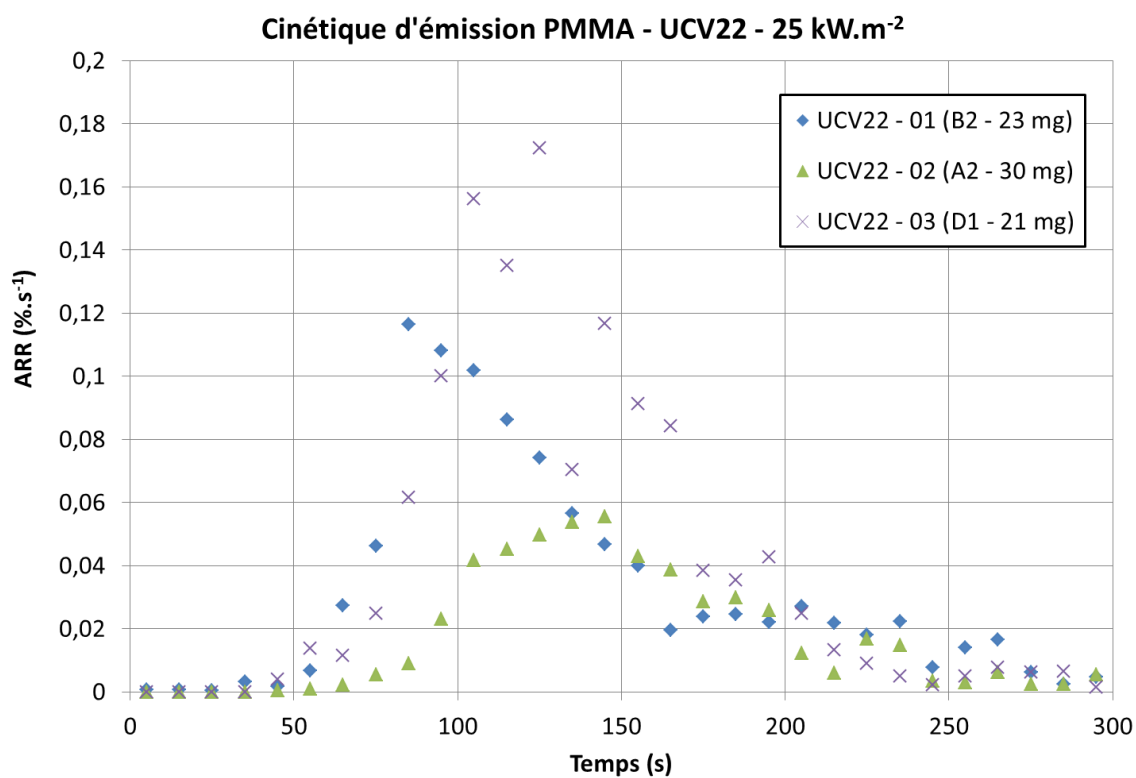
Taux de mise en suspension (SPM102 - 25 kW.m⁻²)



Taux de mise en suspension (UCV22 - 45 kW.m⁻²)

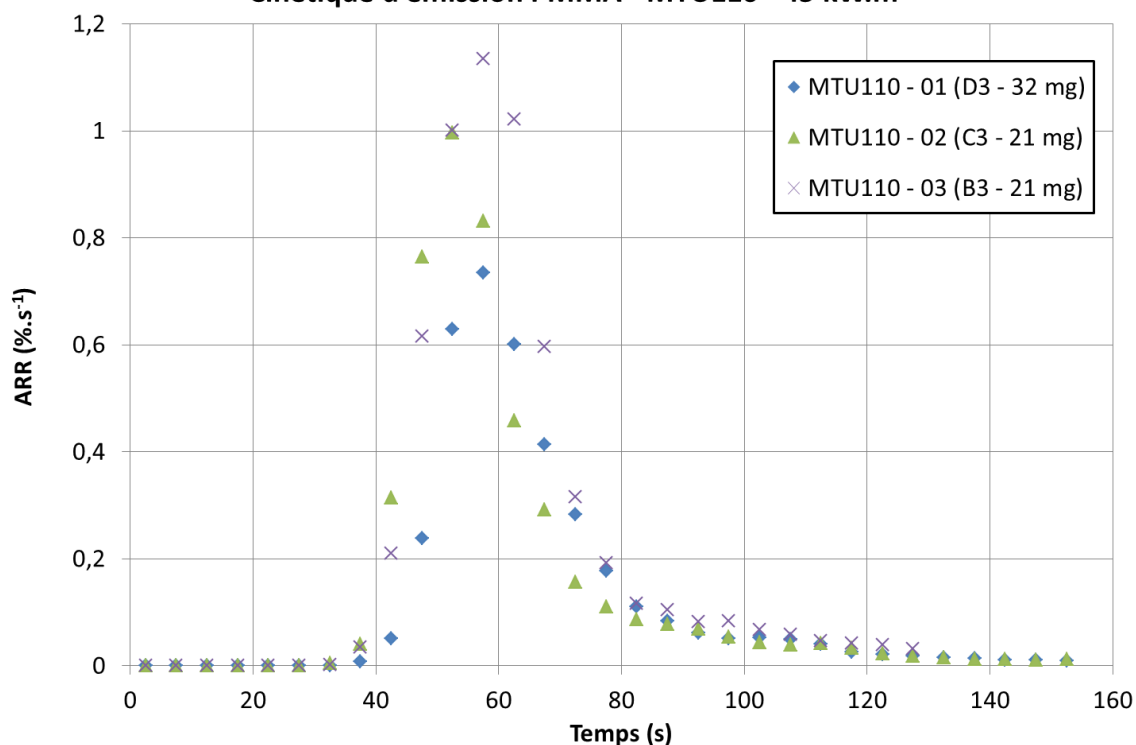


Taux de mise en suspension (UCV22 - 35 kW.m⁻²)



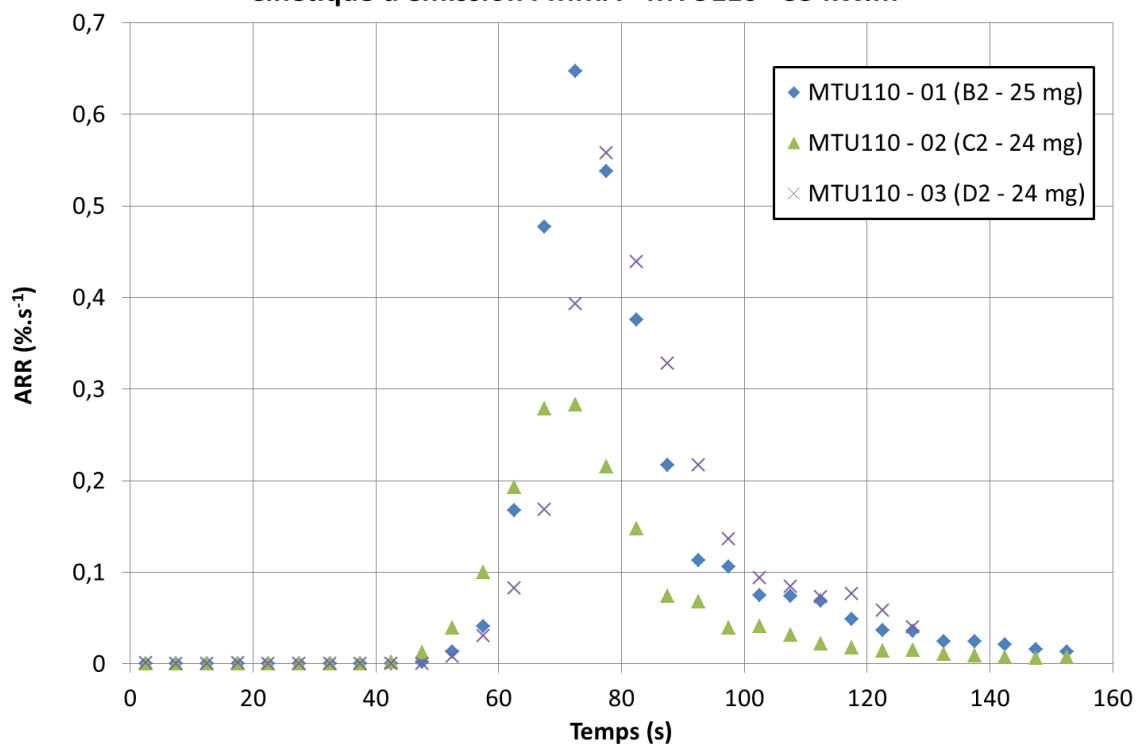
Taux de mise en suspension (UCV22 - 25 kW.m⁻²)

Cinétique d'émission PMMA - MTU110 - 45 kW.m⁻²



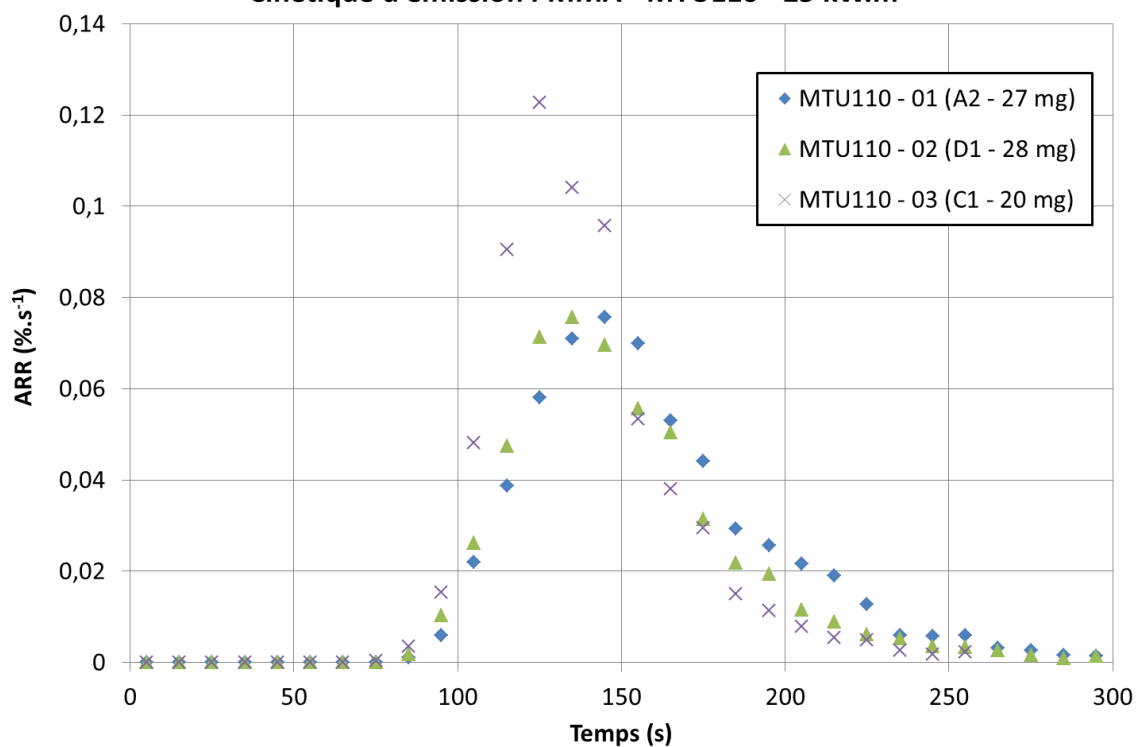
Taux de mise en suspension (MTU110 - 45 kW.m⁻²)

Cinétique d'émission PMMA - MTU110 - 35 kW.m⁻²



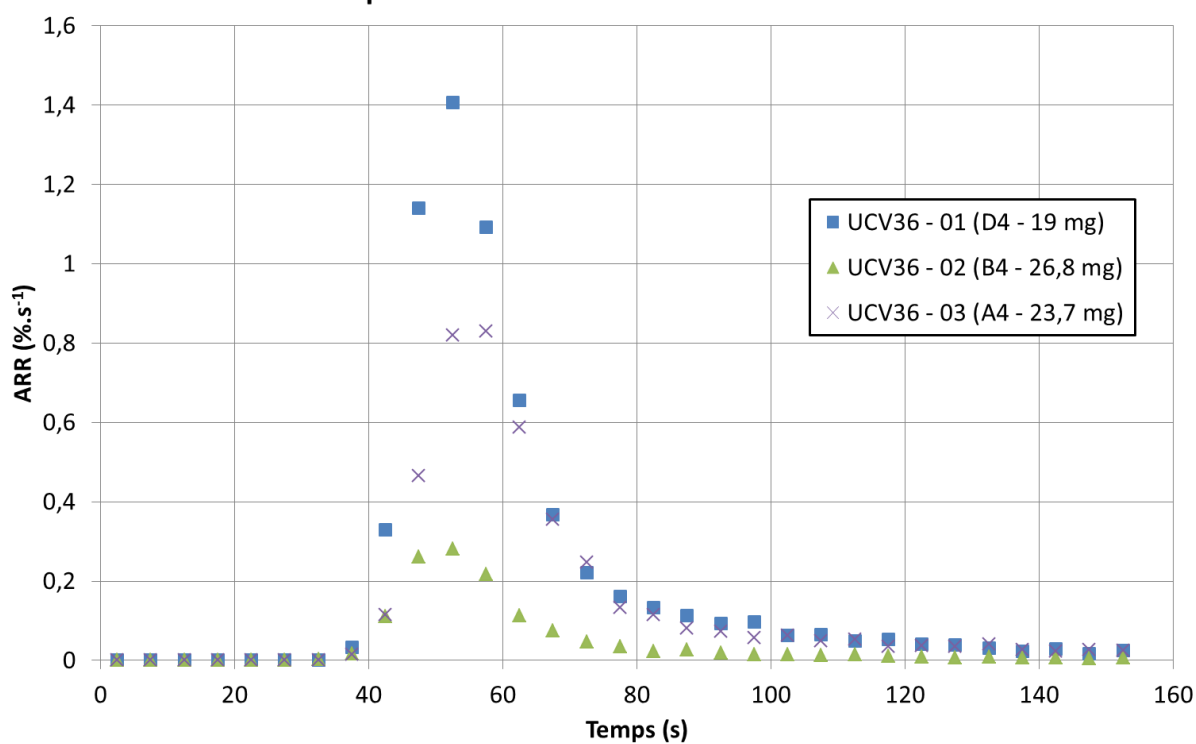
Taux de mise en suspension (MTU110 - 35 kW.m⁻²)

Cinétique d'émission PMMA - MTU110 - 25 kW.m⁻²



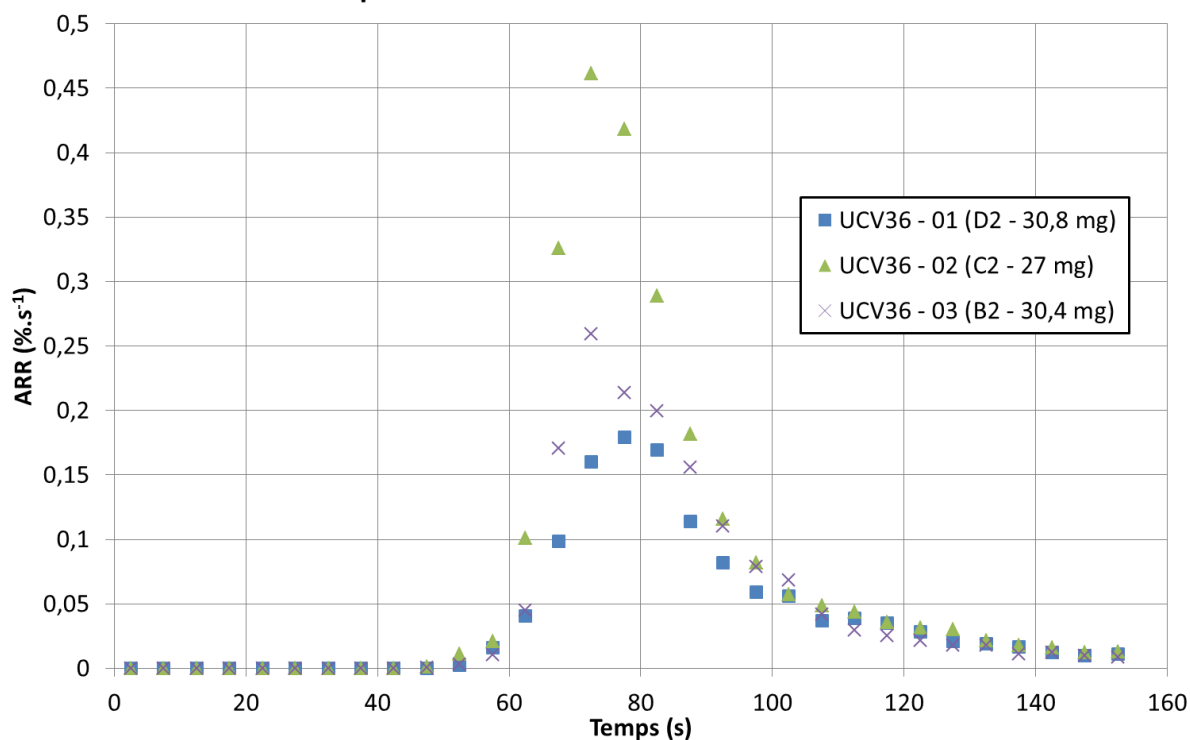
Taux de mise en suspension (MTU110 - 25 kW.m⁻²)

Cinétique d'émission PMMA - UCV36 - 45 kW.m⁻²



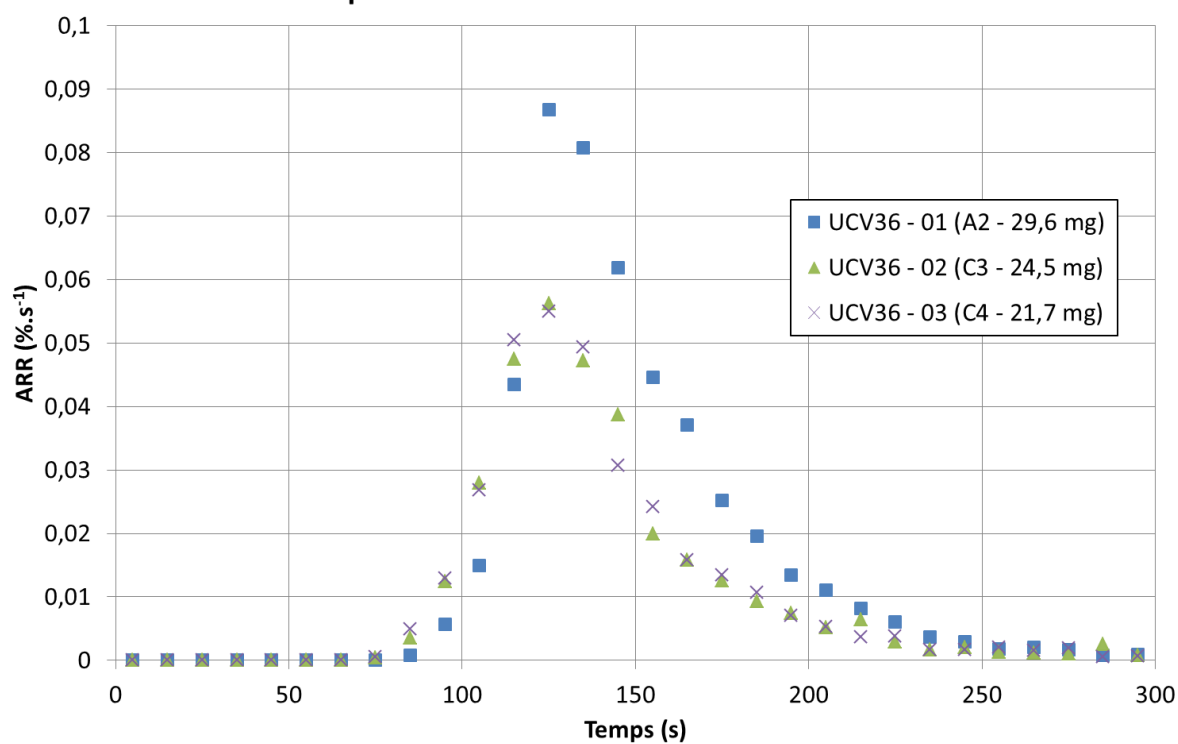
Taux de mise en suspension (UCV36 - 45 kW.m⁻²)

Cinétique d'émission PMMA - UCV36 - 35 kW.m⁻²



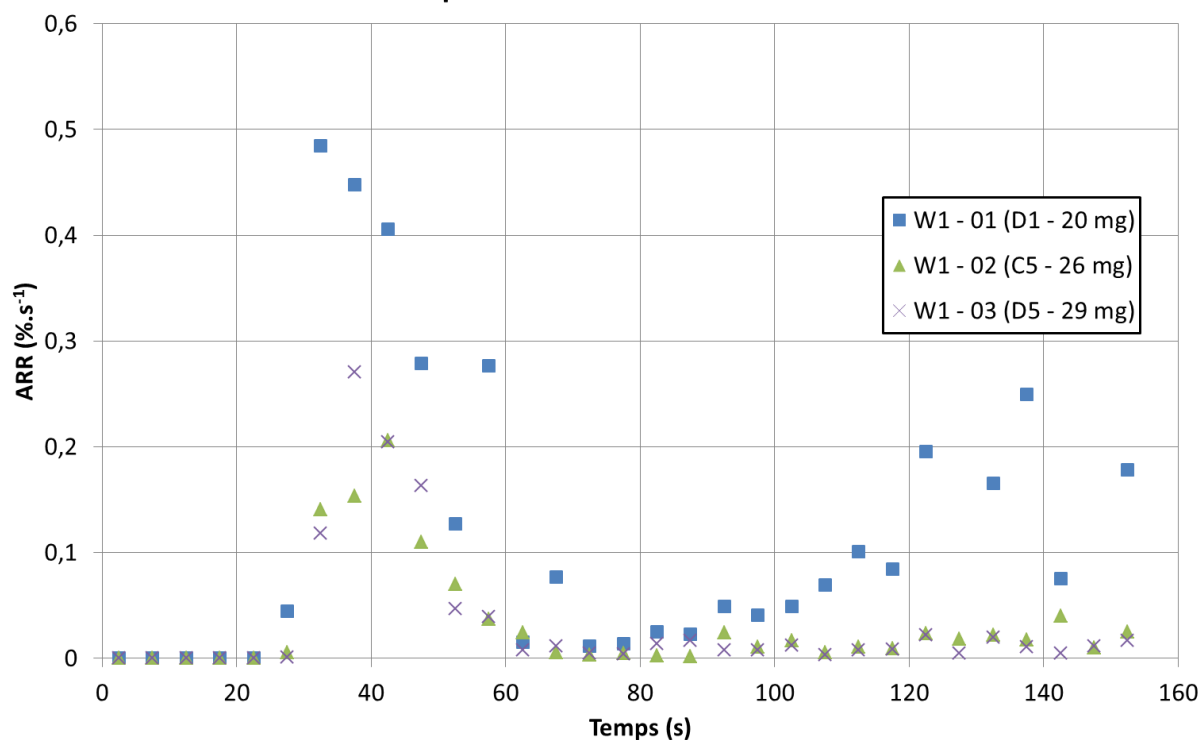
Taux de mise en suspension (UCV36 - 35 kW.m⁻²)

Cinétique d'émission PMMA - UCV36 - 25 kW.m⁻²



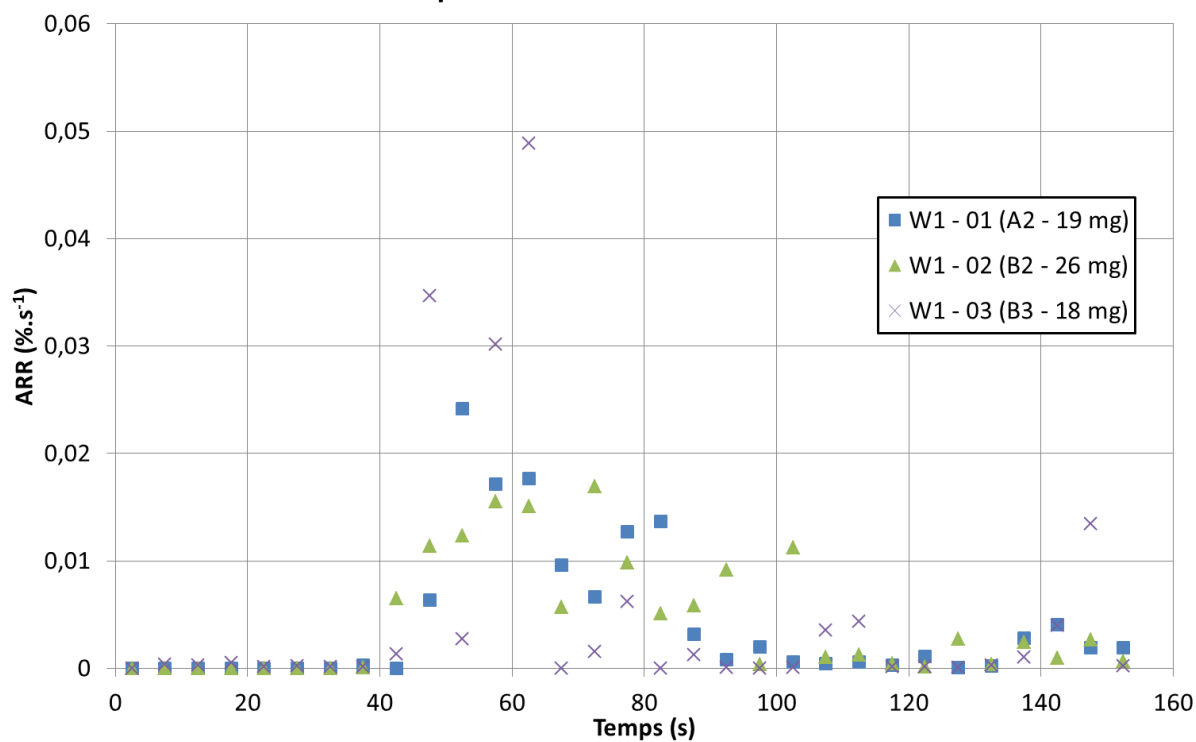
Taux de mise en suspension (UCV36 - 25 kW.m⁻²)

Cinétique d'émission - W1 - 45 kW.m⁻²



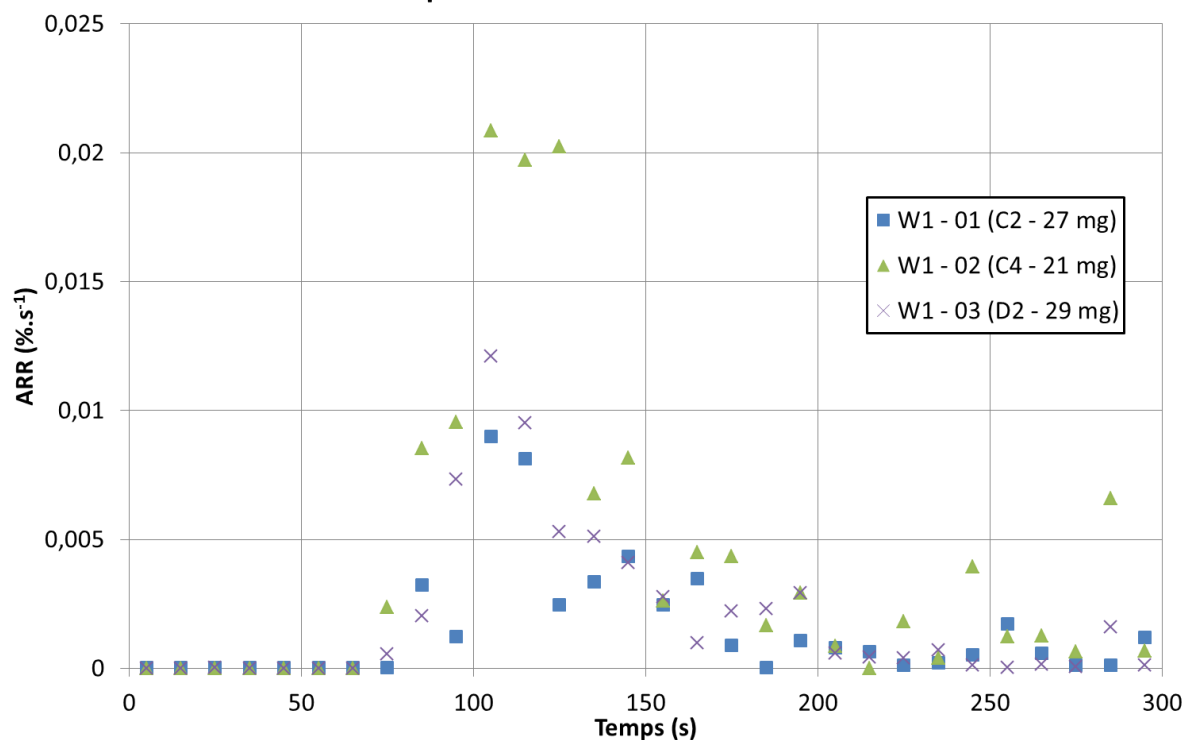
Taux de mise en suspension (W1 - 45 kW.m⁻²)

Cinétique d'émission - W1 - 35 kW.m⁻²



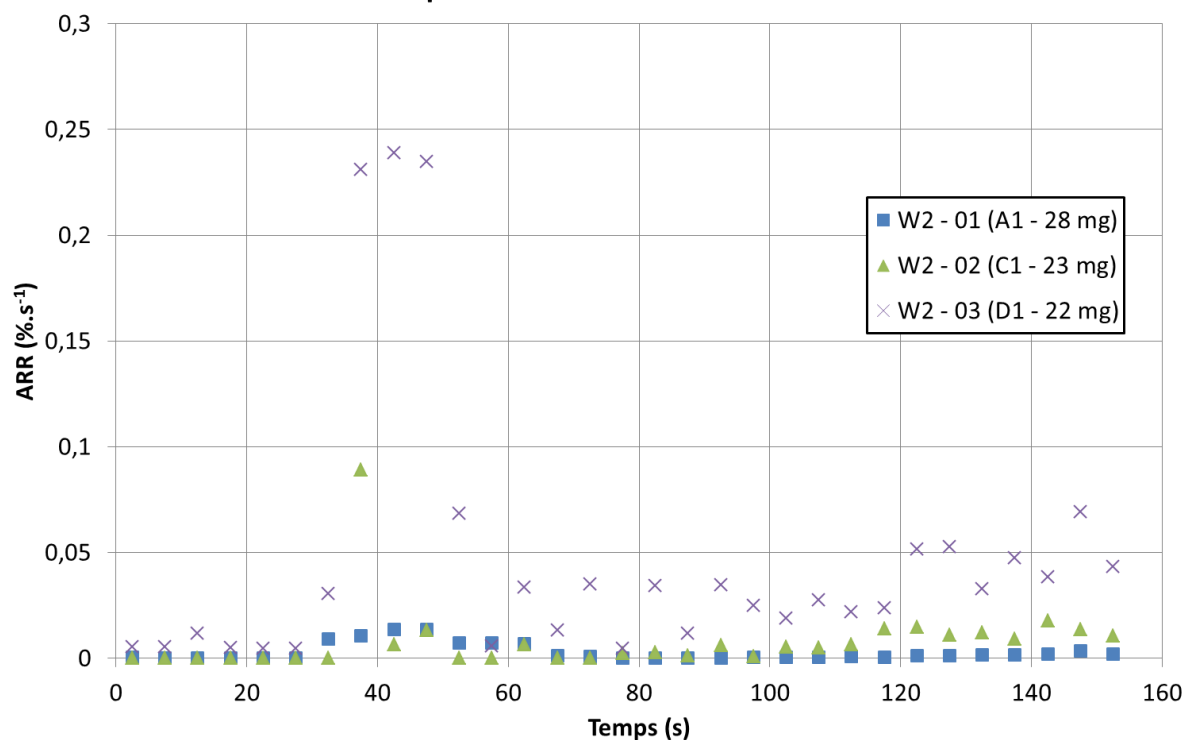
Taux de mise en suspension (W1 - 35 kW.m⁻²)

Cinétique d'émission - W1 - 25 kW.m⁻²

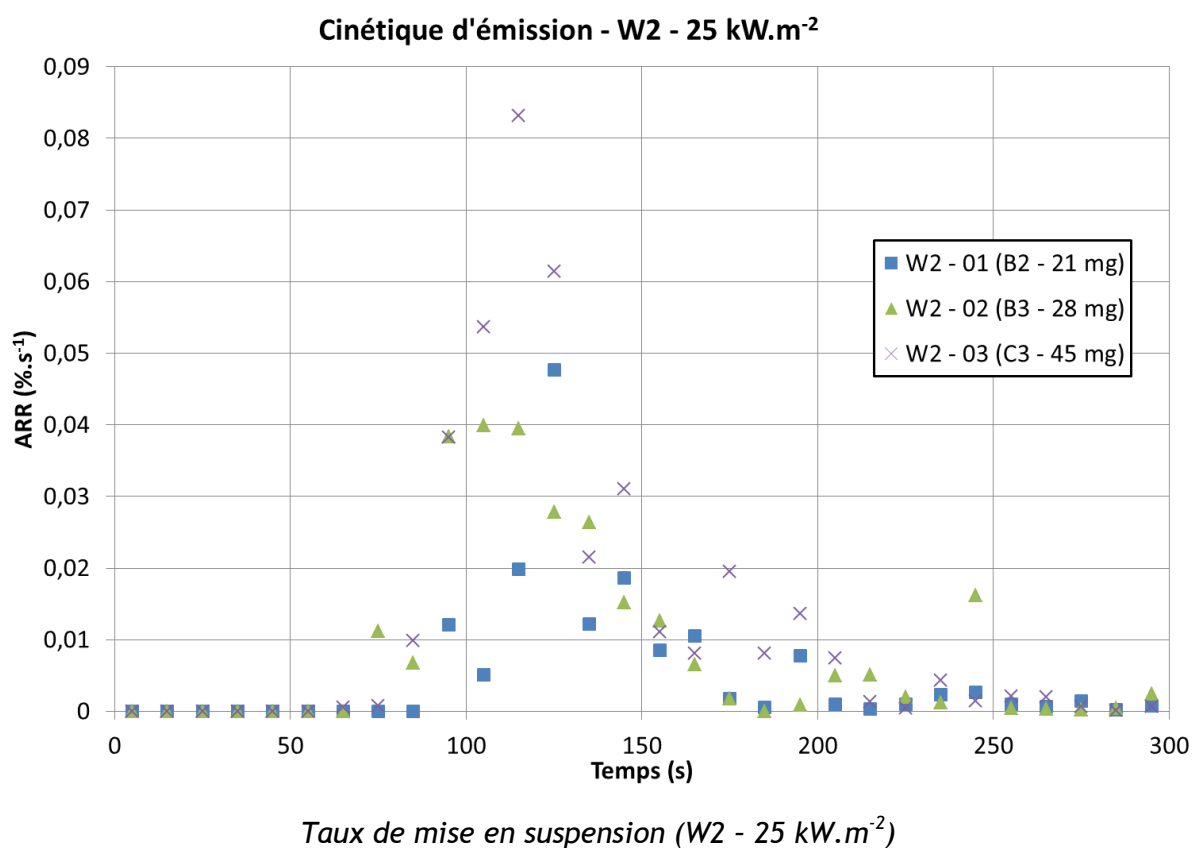
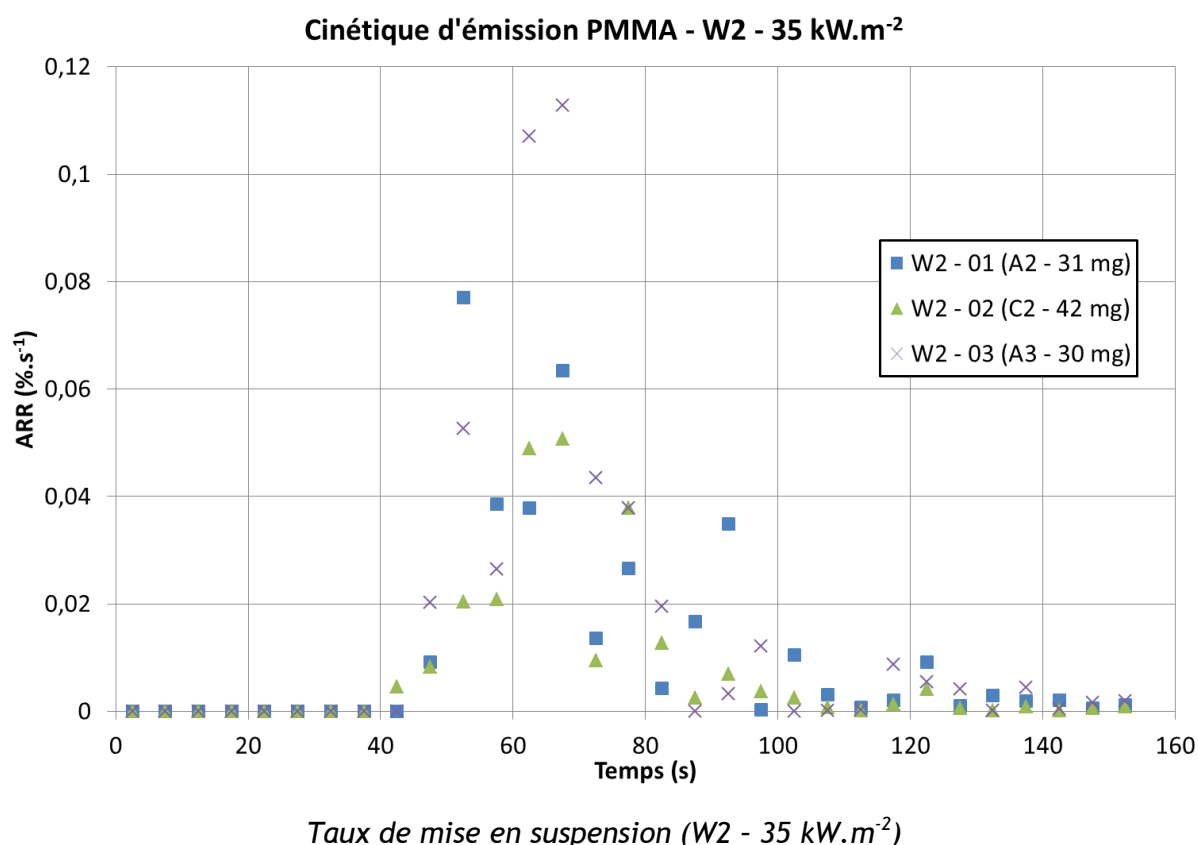


Taux de mise en suspension (W1 - 25 kW.m⁻²)

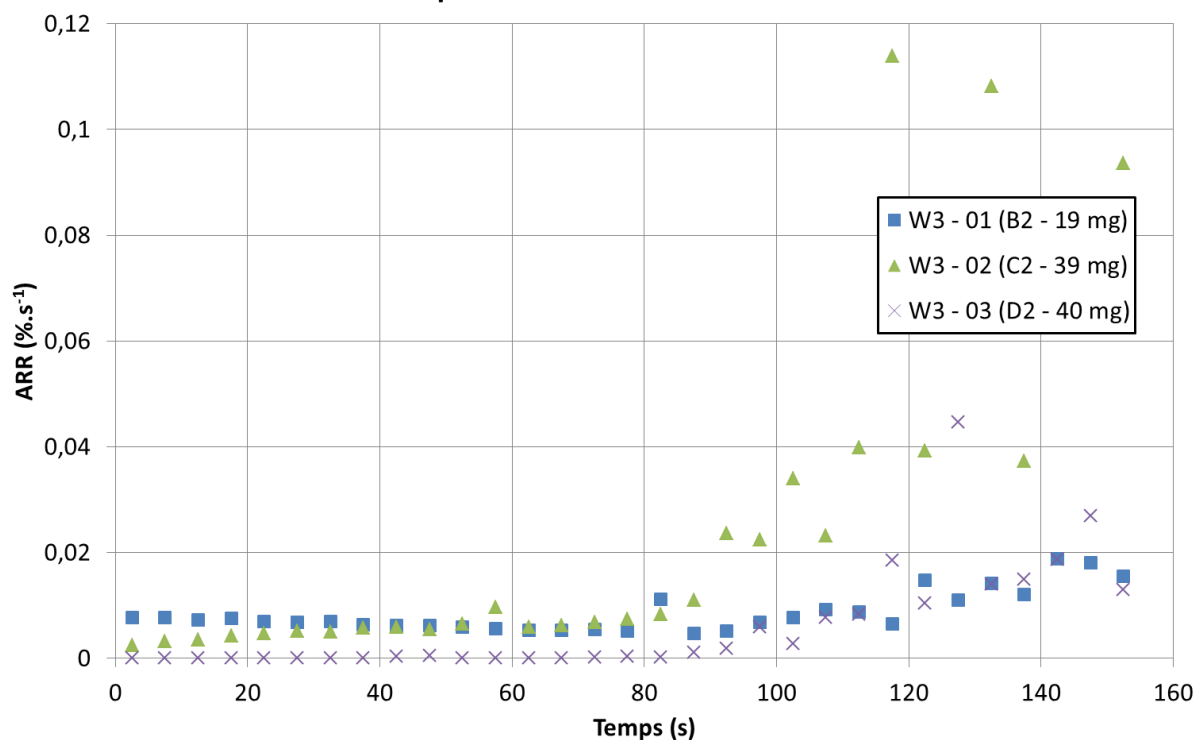
Cinétique d'émission - W2 - 45 kW.m⁻²



Taux de mise en suspension (W2 - 45 kW.m⁻²)

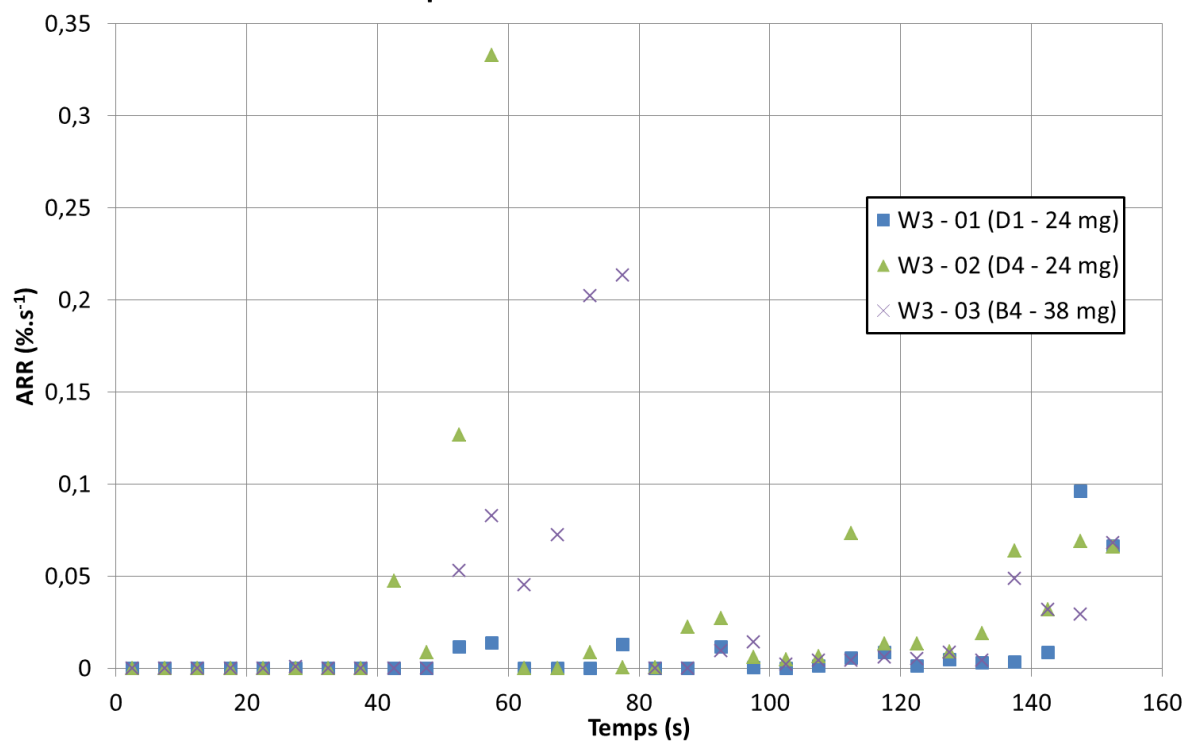


Cinétique d'émission - W3 - 45 kW.m⁻²

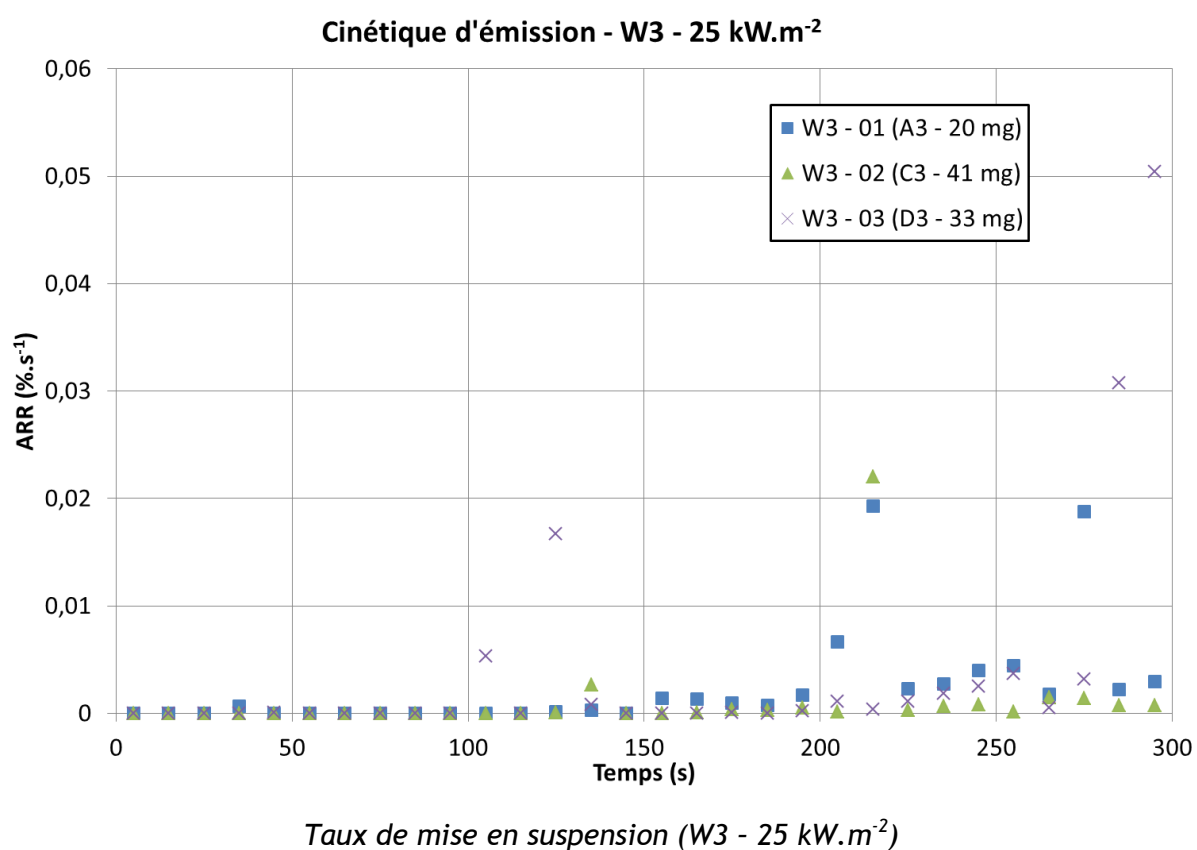


Taux de mise en suspension (W3 - 45 kW.m⁻²)

Cinétique d'émission - W3 - 35 kW.m⁻²



Taux de mise en suspension (W3 - 35 kW.m⁻²)



ANNEXE B: FICHIER D'ENTREE DU CODE **THERMAKIN**

Fichier décrivant les matériaux :

COMPONENT: PMMAb
STATE: S
DENSITY: 1190 -0.6 0 0
HEAT CAPACITY: -1330 8.6 0 0
CONDUCTIVITY: -0.0382 6e-4 0 0
TRANSPORT: 1.0e-2 0 0 0
EMISSIVITY & ABSORPTION: 0.95 2.242

COMPONENT: PMMAv
STATE: S
DENSITY: 1190 -0.6 0 0
HEAT CAPACITY: 1120 2.4 0 0
CONDUCTIVITY: -0.0515 7e-4 0 0
TRANSPORT: 1.0e-2 0 0 0
EMISSIVITY & ABSORPTION: 0.95 2.242

COMPONENT: MMA
STATE: G
DENSITY: 4.65 0 0 0
HEAT CAPACITY: 1120 2.4 0 0
CONDUCTIVITY: -0.0515 7e-4 0 0
TRANSPORT: 1.0e-2 0 0 0
EMISSIVITY & ABSORPTION: 0.95 2.242

COMPONENT: ISOL
STATE: S
DENSITY: 48.0 0 0 0
HEAT CAPACITY: 800.0 0 0 0
CONDUCTIVITY: 1e-10 0 0 0
TRANSPORT: 1.0e-180 0 0 0
EMISSIVITY & ABSORPTION: 0 1000

MIXTURES

S SWELLING: 0

L SWELLING: 0

G SWELLING LIMIT: 0

PARALL CONDUCTIVITY: 0.5

PARALL TRANSPORT: 0.5

REACTION: PMMAb + NOCOMP -> PMMAv + NOCOMP

STOICHIOMETRY: 1 0 1 0

ARRHENIUS: 1.0 0.0

HEAT: 0 0 0 0

TEMP LIMIT: L 393

REACTION: PMMAv + NOCOMP -> PMMAb + NOCOMP

STOICHIOMETRY: 1 0 1 0

ARRHENIUS: 1.0 0.0

HEAT: 0 0 0 0

TEMP LIMIT: U 393

REACTION: PMMAv + NOCOMP -> MMA + NOCOMP

STOICHIOMETRY: 1 0 1 0

ARRHENIUS: 1.75e13 1.88e5

HEAT: -8.7e5 0 0 0

TEMP LIMIT: L 473

Fichier décrivant les conditions expérimentales :

OBJECT TYPE: 1D

OBJECT STRUCTURE

THICKNESS: 0.008

TEMPERATURE: 293.15

MASS FRACTIONS:

PMMAb 1

PMMAv 0

MMA 0

ISOL 0

THICKNESS: 0.001

TEMPERATURE: 293.15

MASS FRACTIONS:

PMMA_b 0

PMMA_v 0

MMA 0

ISOL 1

OBJECT BOUNDARIES

TOP BOUNDARY

MASS TRANSPORT: YES

MMA LIN 1.0e2 0.0

OUTSIDE TEMP TIME PROG: 483.15 0

CONVECTION COEFF: 20.9

EXTERNAL RADIATION: YES

TIME PROG1: 45e3 0 140

TIME PROG2: 45e3 0 260

REPEAT: NO

ABSORPTION MODE: RAND

FLAME: NO

BOTTOM BOUNDARY

MASS TRANSPORT: NO

OUTSIDE TEMP TIME PROG: 300 0

CONVECTION COEFF: 0

EXTERNAL RADIATION: NO

FLAME: NO

INTEGRATION PARAMETERS

ELEMENT SIZE: 50.0e-6

TIME STEP: 0.01

DURATION: 400.0

OUTPUT FREQUENCY:

ELEMENTS: 2

TIME STEPS: 100

ANNEXE C: CODE MATLAB - MODELE DE MISE EN SUSPENSION

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%                               Modèle de mise en suspension par bullage  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
  
clear all  
clc  
close all  
  
tic                                % déclenchement chrono pour  
indication de la durée du calcul  
nom_fichier_1='PMMA45kw_1s.xlsx'; % fichier d'entrée dégradation  
nom_fichier_2='granulo.xlsx';      % fichier d'entrée particules  
poudre='W3-g';                     % nom de l'onglet dans le fichier  
granulo.xlsx  
Surf_spe=5.0;                      % (m2.g-1) %SPM102 1.7 %UCV22 0.87  
%MTU110 6.95 %UCV36 7.17 %W3 0.152 %W2 0.730 %W1 1.241 %PuO2 5.0  
duree=180;                          % durée de la simulation (s)  
dt=1.0;                             % pas de temps issu des données  
thermakin (s)  
Taille_maille=0.0001;              % m  
X=0.05;                             % m  
Y=0.05;                             % m  
Surface=X*Y;                       % Surface de l'échantillon (m2)  
Surface_maille=Taille_maille^2;    % Surface d'une maille (m2)  
NX=int16(X/Taille_maille);         % Nombre de mailles en X  
NY=int16(Y/Taille_maille);         % Nombre de mailles en Y  
Compteur_maille_z=0;  
Mailles_z_isol=10;                 % nombre de mailles dans l'isolant  
M_MMA=0.1;                         % Masse molaire MMA (kg.mol-1)  
P0=101325;                         % P atmo (Pa)  
T0=273.15;                         % Transition K - °C  
R=8.314;                           % (J.mol-1.K-1)  
Lambda_air=64e-9;                  % (m)  
N_mailles_surf=uint32(NX)*uint32(NY);  
  
Nfilt=5; % Taille de la fenêtre de lissage des résultats  
  
g=9.81;                            %m.s-2  
  
importfile(nom_fichier_1); % Récupération du fichier de données  
brutes
```

```

t_n=int32(duree/dt);
Masse=zeros(1,t_n);           % préallocation mémoire
Epaisseur=zeros(1,t_n);       % préallocation mémoire
Temps=zeros(1,t_n+1);         % préallocation mémoire
m=1;

%Récupération et mise en forme des résultats de Thermakin

for n=0:t_n
    a=1;
    b=0;
    Temps(n+1)=double(n).*dt;
    while Compteur_maille_z <= 0
        while ~isequal(textdata(m,2),textdata(31,2))
            m=m+1;
        end
        a=m;
        while char(textdata(m,2))
            m=m+1;
        end
        b=m;
        Compteur_maille_z=b-a;
    end

    for z=1:Compteur_maille_z-1-Mailles_z_isol
        Temperature(z,n+1)=str2double(textdata(a+z,2))-T0; %Champs
de température
    end
    Epaisseur(n+1)=str2double(textdata(m+1,2)); %Mesure de
l'épaisseur (m)
    Masse(n+1)=str2double(textdata(m+2,2)); %Mesure de la masse
(kg.m-2)
    m=m+5;
    Compteur_maille_z=0;
end

Flux_massique_moyen=single(zeros(1,t_n+1));           % préallocation
mémoire
Flux_masse_piegeage=single(zeros(1,t_n+1));           % préallocation
mémoire
Flux_masse_part_glob=single(zeros(1,t_n+1));          % préallocation
mémoire
Flux_masse_part_glob_2=single(zeros(1,t_n+1));        % préallocation
mémoire
ARF=single(zeros(1,t_n+1));                           % préallocation
mémoire
M_MES=double(zeros(1,t_n+1));                         % préallocation
mémoire

```

```
M_MES_2=double(zeros(1,t_n+1)); % préallocation
mémoire
M_Piege=zeros(1,t_n+1); % préallocation
mémoire
Depot_loc=double(ones(NX,NY,t_n+1)); % préallocation
mémoire
Seuil=double(ones(1,t_n+1));

clear textdata;

importfile2(nom_fichier_2,poudre);
m=1;

%Récupération et mise en forme des données granulométriques
while m<size(textdata,1);
    D_part(m)=str2double(textdata(m+1,1))*1e-6;
    Distri_D_part(m)=str2double(textdata(m+1,2))/100;
    if Distri_D_part(m)<1e-14
        Distri_D_part(m)=1/realmax;
    end
    m=m+1;
end

Distri_D_part_init=[D_part',Distri_D_part'];
% Distribution lognormale des particules

M_depot=25e-6;
% Masse déposé (kg)
Masse_vol_part=11470;
% masse volumique des particules (kg.m-3)

Masse_part=((4/3)*pi*(Distri_D_part_init(:,1)./2).^3)*Masse_vol_part
; % Masse d'une particule (kg)
Dens_depot_init=1e6*(M_depot/Surface);
% Densité initiale du dépôt (mg.m-2)
Distri_D_part_init(:,2)=M_depot.*Distri_D_part_init(:,2)*1e6;
Frac_piege=zeros(1,t_n+1);
% préallocation mémoire

disp=Surface_maille*Dens_depot_init*0.02;
% dispersion aléatoire des particules sur la surface (écart-type 2%)

MLRPUA=single(abs([0,diff(Masse)./diff(Temps)]));
% Calcul de la vitesse de perte de masse (kg.m-2.s-1)
Gamma=(44.372-0.083*Temperature(1,:))*1e-3; % calcul de la
tension de surface (N.m-1, Yang et al., Colloids & Surface A - 2010)
rho_p=1190-1.1*(Temperature(1,:)); % calcul de la
masse volumique du polymère (kg.m-3, Sangwai et al., Polymer - 2005)
```

```

rho_air=1.293.*(273./(273+Temperature(1,:)));

D_bulle=(501.44+2.9681*Temps)*1e-6;
% Corrélation issue des résultats d'ombroscopie

Mhu_p=min(1e12,708000*exp((187500/R)*((1./(273.15+sum(Temperature(1:
5,:))/5))-(1/(250+273.15)))));
% Modele Arrhenius pour la viscosite (Pa.s, Scorah - 2005)

Delta_P=4*Gamma./D_bulle;
% Différence de pression de la bulle (Pa)
m_bulle=(M_MMA.*(Delta_P+P0).*(pi.*D_bulle.^3)./6))./(R.*(T0+Temper
ature(1,:))); % Masse de gaz (kg) dans une bulle de diamètre donné

Flux_bulles_glob=single(MLRPUA./m_bulle);
% calcul du flux de bulles surfacique global(#.m-2.s-1)

clear Masse m_bulle ;

Depot_loc(:,:,1)=double(Surface_maille*Dens_depot_init+disp.*randn(N
X,NY)); % initialisation de la valeur du dépôt local (en masse
- dispersion suivant loi normale)
Dens_depot_init_2=sum(sum(Depot_loc(:,:,1),1))/Surface;
index=1;
index_2=1;
index_p_2=1;

Distri_1=double(ones(int16(size(D_part,2)),2,t_n));
Distri_2=(1/realmax)*double(ones(int16(size(D_part,2)),2,t_n));
Distri_3=double(zeros(int16(size(D_part,2)),2,t_n));
E_mes=0.6*double(ones(int16(size(D_part,2)),t_n));
Eff_remont=double(zeros(int16(size(D_part,2)),t_n));
Distri_1(:,:,1)=Distri_D_part_init(:,:,1);
Distri_2(:,1,1)=Distri_D_part_init(:,1);
Distri_3(:,1,1)=Distri_D_part_init(:,1);
Distri_surf=Distri_1;

for t=1:t_n

Distri_surf(:,2,t)=(6./Distri_D_part_init(:,1)).*(Distri_1(:,2,t)/Ma
sse_vol_part);
Mode=find(Distri_D_part==max(Distri_D_part(:)));

Surf_spe_th_2=(6/(Masse_vol_part*Distri_D_part_init(Mode,1)))/1000;

L1(:,t)=sqrt((Gamma(t).*(Distri_1(:,1,t)).*double(dt*t)*cos(31.3*2*pi
i/360))./(4*Mhu_p(t))); % Longueur d'avance dans le capillaire (m,
Washburn, The Physical Review - 1921)

```

```
Distri_3(:,1,t)=Distri_D_part_init(:,1);

Eff_remont(:,t)=min(1,(Distri_2(:,1,t)./D_bulle(t))*((pi*D_bulle(t)
^2)/4)/Surface)); % Efficacité de remontée

Matrice_bulles_1=double(zeros(NX,NY));
% Initialisation variables locales
Matrice_bulles_2=double(zeros(NX,NY));
% Initialisation variables locales
single(t)*dt
% indicateur d'avance dans le code
N_bulles=int32(Flux_bulles_glob(t)*Surface*dt);
% nombre de bulles entre t et t+dt sur la surface
temp1=Depot_loc(:,:,t);

Piegeage(:,t)=L1(:,t)-Distri_1(:,1,t);

index_p=find(Piegeage(:,t)>0,1,'last');

Seuil_p(t)=sum(index_p);

Frac_piege(t)=min(1,1/((0.15*Surf_spe*(M_depot*1000))/Surface))*sum(
Distri_surf(1:index_p,2,t))/(sum(Distri_surf(:,2,t)));
% Calcul du seuil de piegeage
index_p_2=index_p;

Depot_loc(:,:,t+1)=max(0,Depot_loc(:,:,t)-
(Frac_piege(t).*Depot_loc(:,:,t))); % première actualisation
(piégeage)

reste=temp1-Depot_loc(:,:,t+1);

Flux_masse_piegeage(t+1)=sum(sum(reste,1))/dt;
% actualisation du flux de piegeage
M_Piege(t+1)=M_Piege(t)+sum(sum(reste,1));
% Comptage des particules piégées (pour redistribution)

Distri_1(:,:,t+1)=Distri_1(:,:,t);
Distri_2(:,:,t+1)=Distri_2(:,:,t);

Distri_2(1:index_p,2,t+1)=Distri_2(1:index_p,2,t)+Distri_1(1:index_p
,2,t).*Frac_piege(t);
Distri_1(1:index_p,2,t+1)=Distri_1(1:index_p,2,t)-
Distri_1(1:index_p,2,t).*Frac_piege(t);

if N_bulles>0

Pos_min=int16((D_bulle(t)/2)/Taille_maille);
```

```
% equivalent au rayon de la bulle en nombre de mailles
Pos_max=int16(NX-(D_bulle(t)/2)/Taille_maille);
Range=Pos_max-Pos_min;
Position=int16(randi([Pos_min, Pos_max],N_bulles,2));
% dispersion aleatoire des bulles sur la surface
for k=1:N_bulles
    for x=Position(k,1)-Pos_min+1:Position(k,1)+Pos_min-1
% pour chaque bulle, balayage en X et Y autour du centre
        for y=Position(k,2)-Pos_min+1:Position(k,2)+Pos_min-1
1
            if (x-Position(k,1))^2+(y-Position(k,2))^2 <
Pos_min^2 % correction pixellisation
                Matrice_bulles_1(x,y)=1;
% Matrice binaire (oui - non)

Matrice_bulles_2(x,y)=Matrice_bulles_2(x,y)+1; % Matrice de
comptage (nombre de bulles passant par chaque maille dans un pas de
temps)
            end
        end
    end
end

Cr=max(max(Matrice_bulles_2));
% nombre max de croisements de bulles

Depot_loc(:,:,t+1)=Depot_loc(:,:,t+1)+sum(Eff_remont(:,t).*Distri_1(
(:,2,t)).*(M_Piege(t)/double(N_mailles_surf))*Matrice_bulles_2; %
remontée des particules par les bulles (linéaire du nombre de
bulles)

Distri_1(:,2,t+1)=Distri_1(:,2,t+1)+Distri_2(:,2,t+1).*Eff_remont(:,
t);
    Distri_2(:,2,t+1)=Distri_2(:,2,t+1)-
Distri_2(:,2,t+1).*Eff_remont(:,t);

    Depot_loc(:,:,t+1)=max(0,Depot_loc(:,:,t+1)-
Depot_loc(:,:,t+1).*Matrice_bulles_1.*sum(E_mes(:,t).*Distri_1(:,2,t
))));
% première passe de mise en suspension, pas d'overlap

    Matrice_b=Matrice_bulles_1;
    Matrice_comptage=Matrice_bulles_2;

    if Cr>1
        for k=1:Cr-1
```

```

        Matrice_comptage=Matrice_comptage-Matrice_b;
        Matrice_b=Matrice_comptage.*Matrice_b;
        Depot_loc(:, :, t+1)=max(0, Depot_loc(:, :, t+1)-
Depot_loc(:, :, t+1).*Matrice_b.*sum(E_mes(:, t).*Distri_D_part_init(:,
2))));
% traitement overlap par itérations d'une seule bulle
    end
end
clear Matrice_b Matrice_comptage;

    M_Piege(t+1)= max(0, M_Piege(t+1)-
sum(sum(sum(Eff_remont(:, t).*Distri_1(:, 2, t)).*(M_Piege(t)/double((N
_mailles_surf))))*Matrice_bulles_2, 1))); % Calcul du nombre de
particules piégées

    clear Matrice_bulles_1 Matrice_bulles_2
end

    M_MES(t+1)= max(0, Dens_depot_init_2*Surface-M_Piege(t+1)-
M_MES_2(t)-sum(sum(Depot_loc(:, :, t+1), 1))); % Calcul du nombre de
particules MES
    Flux_masse_part_glob(t+1)=single(((M_MES(t+1)-M_MES(t))/dt));
% Calcul du flux brut de particules MES

Distri_3(:, 2, t)=Distri_1(:, 2, t).*(M_MES(t+1)/(Dens_depot_init_2*Surf
ace));

    T_air=20;
% °C
    T_surface=Temperature(1, t);
% °C, la situation étudiée est très proche de la paroi, donc on
utilise T_surface, pas une température de mélange
    T_S=110.4;
% K
    Mhu_0=1.71e-5;
% Pa.s

Mhu=Mhu_0*((T0+T_S)/(T_surface+T0+T_S))*((T_surface+T0)/T0)^(3/2);
% Pa.s
    Masse_vol_MMA=(P0*(0.1))/(R*T_surface);
% masse volumique MMA (kg.m-3)
    V_deb_MMA(t)=double(MLRPUA(t)./Masse_vol_MMA);
% Calcul de la vitesse débitante à partir du MLRPUA

Cunningham(:, t)=1.+(2.*Lambda_air./Distri_3(:, 1, t)).*(1.142+0.558.*e
xp(-0.999./((2.*Lambda_air./Distri_3(:, 1, t))))); %Baron & Willeke
(2001)

```

```

    Distri_V_sedim(:,t+1)=(g.*Cunningham(:,t).*(Masse_vol_part-
rho_air(t)).*Distri_3(:,1,t).^2)/(18.*Mhu);

    Comparaison(:,t+1)=-Distri_V_sedim(:,t+1)+V_deb_MMA(t);

    index=find(Comparaison(:,t+1)>0,1,'last');
    if sum(index)>0

Frac_extrac(t+1)=min(1,sum(Distri_D_part_init(index_2:index,2))/sum(
Distri_D_part_init(:,2))); % Calcul de la fraction extraite par
l'écoulement
        index_2=index;
        Seuil(t+1)=sum(index_2);
        M_MES_2(t+1)=M_MES_2(t)+(Frac_extrac(t+1))*M_MES(t+1);
        M_MES(t+1)=max(0,M_MES(t)-Frac_extrac(t+1)*M_MES(t));
        Flux_masse_part_glob_2(t+1)=single((M_MES_2(t+1)-
M_MES_2(t))/dt);
        end

    Depot_loc(:,:,t+1)=Depot_loc(:,:,t+1)+double((M_MES(t+1))/(NX*NY));
    M_MES(t+1)=0;
    end

    ARF=max(0,(M_MES_2/(Dens_depot_init_2*Surface)));
    % Calcul de l'ARF
    Flux_massique_moyen=single(Flux_masse_part_glob_2);
    Flux_massique_moyen=filter(ones(1,Nfilt)/Nfilt,1,Flux_massique_moyen
); % Lissage sur N points
    ARF=filter(ones(1,Nfilt)/Nfilt,1,ARF);
    % Lissage sur N points

    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
    %%%%%%%%%%
    % mise en forme des résultats (transposition)

    ARF=ARF';
    Flux_massique_moyen=Flux_massique_moyen';
    Flux_bulles_glob=Flux_bulles_glob';
    Flux_masse_piegeage=Flux_masse_piegeage';
    Masse_piege=M_Piege; % masse piégée (en kg)
    Masse_piege=Masse_piege';
    temps_de_calcul=toc % indicateur de la durée du
calcul

```


Etude des mécanismes physico-chimiques de mise en suspension de contaminants particuliers lors de la dégradation thermique de matériaux représentatifs des installations nucléaires.

RESUME : Pour évaluer la gravité d'un accident de feu de boîte à gants dans une installation nucléaire, il est important de connaître le terme source, qui est la quantité de matière radioactive mise en jeu. On cherche à identifier les phénomènes à l'origine de la libération de contaminants particuliers lors de la dégradation thermique de ces boîtes à gants.

Deux matériaux (alumine et carbure de tungstène) ont été retenus pour simuler le comportement du contaminant considéré, le dioxyde de Plutonium. Deux dispositifs expérimentaux ont été conçus afin de contaminer et de dégrader thermiquement des plaques de PMMA. Un ensemble d'essais à petite échelle a également permis de mieux comprendre les phénomènes à l'origine de la libération ou du piégeage des particules. La masse volumique du matériau utilisé a un impact direct sur l'émission des particules, la granulométrie des particules a un impact lorsque la dégradation thermique est rapide (flux thermique élevé). Ceci s'explique par l'interaction entre les particules émises et l'écoulement en proche paroi, phénomène qui a pu être observé expérimentalement.

Une modélisation numérique de la situation étudiée a été réalisée et a permis de reproduire partiellement les résultats expérimentaux. Des améliorations peuvent encore être apportées, notamment sur la représentation du phénomène de piégeage des particules dans la matrice polymère. Cette étude pourra également donner des éclaircissements sur la problématique de l'émission des nanoparticules lors de la combustion de polymères nanochargés.

Mots clés : incendie, aérosol, mise en suspension, sûreté nucléaire

Study of the physical and chemical phenomena involved in the resuspension of particle contamination during thermal degradation of nuclear facilities materials

ABSTRACT : In order to assess the consequences of a glove box fire occurring in a nuclear facility, it is important to gather information on the source term, the amount of radioactive material that can be emitted to the environment. The objective is to identify the different phenomena contributing to the release of radioactive particles from the surface of glove box materials undergoing pyrolysis.

Two materials (alumina and tungsten carbide) were chosen as possible surrogates of the considered radioactive material, which is plutonium dioxide. Two experimental facilities were designed to generate deposit on PMMA plates and burn them. Several small-scale experiments were also conducted to obtain knowledge of the phenomenon causing the release or trapping of the particles. Material density was found to have a direct impact on the release of particles, while particle size distribution had an impact only for fast thermal degradation (corresponding to high external heat flux). The reason is the strong interaction between the particles and the air flow close to the sample surface, which has been observed experimentally.

A theoretical model of the process was constructed: it was able to reproduce the experimental results, albeit partially. Improvements can be made, especially on the modelling of the trapping of particle by the polymer matrix. This study could help in understanding the issue of nanoparticle emission from burning nanomaterials.

Keywords : fire, aerosol, resuspension, nuclear safety

