



THESE

Présentée en vue

D'obtenir le grade de

#### DOCTEUR

En

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par

Johan Sarazin

Doctorat Délivré par l'Université de Lille

Développement de formulations avec un comportement au feu amélioré.

# <u><u>&</u> <u>Design et développement de protocoles expérimentaux.</u></u>

Soutenue le 29/05/2024 devant le jury d'examen :

Rapporteur	Dr.(HDR) Eric Guillaume, Efectis, France
Rapporteur	Prof. Thomas Rogaume, CNRS-Université de Poitiers
Président	Prof. Guillaume Legros, CNRS-Université d'Orléans
Examinateur	Dr.(HDR) Brigitte Defoort, ArianeGroup
Examinateur	Prof. Gaëlle Fontaine, Centrale Lille Institut France
Directeur de thèse	Prof. Serge Bourbigot, Centrale Lille Institut France

Thèse préparée dans le Laboratoire Unité Matériaux et Transformation (UMET) - CNRS UMR 8207

Ecole doctorale SMRE 104











universitaire de France

« Un voyage de mille lieues commence toujours par un premier pas. »

Lao-Tseu

## Remerciements.

ivaux présentés dans ce manuscrit ont été menés au sein du laboratoire Unité iviacements et Transformations (CNRS UMR 8207).

Je tiens à exprimer ma gratitude envers le Professeur Patrice Woisel, directeur du laboratoire UMET, pour m'avoir offert l'opportunité de rejoindre l'équipe.

L'ensemble de ces travaux, y compris la supervision de ce manuscrit, a été réalisé sous la direction du Professeur Serge Bourbigot. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la richesse de ses enseignements et les échanges constructifs tout au long de cette progression. Ses conseils exceptionnels et ses compétences ont largement contribué à enrichir cette expérience, tant d'un point de vue humain que scientifique. Je lui adresse un grand merci pour la confiance qu'il m'a accordée et pour avoir encouragé ma créativité, ce qui a permis de progresser dans ces différentes études.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été menés au sein du laboratoire Unité Matériaux et Transformations (CNRS UMR 8207).

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers le Professeur Gaëlle Fontaine pour nos échanges enrichissants, sa disponibilité, son implication, ses enseignements, et son accompagnement tout au long de nombreux projets.

Un grand merci à Pierre Bachelet pour son soutien, ainsi que pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire il y a déjà bien longtemps. Il m'a formé, accompagné et soutenu dans mes moments de folie créatrice.

Je voudrais également remercier Tsilla Bensabath Perez pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues, notamment concernant BOB et les mesures d'émissivité.

Un grand merci à Anaïs Dhenin, pour son support infaillible, son implication dans de nombreux projets, et son enthousiasme.

Et enfin, un grand merci à Benjamin Dewailly, avec qui les échanges ont été toujours enrichissants et nos discussions passionnantes, dans le cadre de divers projets.

Merci à tous pour votre précieuse contribution.

Un immense merci à Corinne Henri, Isabelle Samain et Brigitte Versmessen pour leur soutien précieux et leur disponibilité constante, toujours offerts avec le sourire, même face à des demandes de dernière minute. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers l'ensemble des permanents de l'UMET, de l'UCCS, de l'École Centrale de Lille, ainsi que de la start-up 4D Pioneers, avec lesquels les échanges ont toujours été fructueux et enrichissants. Leur disponibilité pour discuter des projets a été inestimable.

Je souhaite également associer à ces remerciements l'ensemble des doctorants, postdoctorants, stagiaires, professeurs, partenaires industriels et académiques, dont la gentillesse et les compétences ont grandement contribué à la réussite de mes travaux dans des conditions optimales.

Un message spécial à ceux qui pourraient penser que j'aurais pu citer des noms : sachez que je préfère ne pas le faire par crainte d'oublier quelqu'un. Toutefois, si vous lisez ce manuscrit, et plus particulièrement ces remerciements, c'est que vous êtes forcément inclus.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement ma famille et mes amis pour leur soutien inconditionnel, sans lequel je n'aurais pas pu atteindre le point où je me trouve aujourd'hui.

Finalement, je tiens à adresser un merci particulier à mon épouse Virginie pour ses relectures, nos soirées de rédaction, et pour avoir supporté mes interminables présentations. Je n'oublie pas mes petites princesses, Lily et Ysaé. Merci à toutes les trois pour m'avoir soutenu, aidé à traverser les moments difficiles, et pour m'avoir encouragé au cours de ces années.

## Table des matières.

REMERCIEMENTS.	1
TABLE DES MATIÈRES.	3

## Volume 1 :

Curriculum Vitae, Résumé des activités, Liste des publications.

Ι.	Curriculum Vitae	10
A.	Etat civil.	10
В.	Titres universitaires	10
С.	Expériences professionnelles	11
<i>II.</i>	Fonction d'Ingénieur d'études.	12
A.	La recherche dans le domaine de la réaction et la résistance au feu.	13
В.	Support au laboratoire	13
	1. Gestion d'un parc analytique et cogestion d'une plateforme de mise en œuvre de polymère.	13
	2. Cogestion d'une plateforme technologique.	14
	3. Animation de la sécurité au laboratoire.	14
C.	Support académique et industriel	14
<i>III</i> .	Liste exhaustive des travaux de recherche.	14
A.	Etude de la réaction et de la résistance au feu.	15
В.	Développement de nouvelles approches expérimentales et design de bancs d'essai petite échelle.	16
IV.	Publications et communications.	17
A.	Tableau récapitulatif	17
В.	Articles, Actes, conférences	17
	1. Publications en revues internationales à comité de lecture	17
	2. Actes de conférence à des congrès internationaux avec comité de lecture.	19
	3. Autres communications orales à des congrès, communications par affiches.	20
V.	Activités d'encadrement	23
VI.	Collaborations industrielles.	24

# Volume 2 :

Synthèse des activités de recherche :

Etude de la réaction et la résistance au feu & Design et développement de protocoles expérimentaux.

LISTE DES ABRÉVIATIONS.	27
LISTE DES FIGURES.	29
LISTE DES TABLEAUX.	33
INTRODUCTION.	34

### Chapitre 1 : Contexte et stratégies.

Ι.		Ľ	ince	ndie : Les causes et les conséquences	39
,	A.		La s	cience de l'incendie	39
I	B.		Les	scénarios feu.	41
		1.	G	énéralités	41
		2.	F	SI : Fire Scenario Indicator.	42
			a)	La source d'ignition.	45
			b)	Le flux de chaleur	46
			c)	L'environnement.	48
			d)	L'atmosphère	49
			e)	Le combustible	50
			f)	La flamme	50
		3.	Le	es conséquences d'un incendie	52
11.		Са	стр	ortement des polymères face au feu	53
,	A.		Le p	rocessus de combustion	53
1	Β.		Les	retardateurs de flamme	55
		1.	Le	es mécanismes	56
			a)	Action en phase condensée	57
			b)	Action en phase gaz	58
		2.	Le	es additifs retardateurs de flamme	58
			a)	Les systèmes radicalaires : les halogènes	60
			b)	Les hydroxydes métalliques	61
			c)	Les systèmes intumescents	62
(	C.		La t	oxicité, la corrosivité et l'opacité des retardateurs de flamme.	64
///.		Le	es es	sais de caractérisation du comportement au feu des matériaux.	64
/	A.		Tes	t feu petite échelle basé sur la normalisation	67
		1.	IS	O 5660 Cône calorimètre	67
		2.	U	L 94	68
		3.	G	low wire	69
I	В.		Dév	eloppement des bancs d'essai feu à échelle réduite.	70
		1.	С	aractérisation de la réaction au feu des câbles électriques.	71

	2.	Caractérisation du comportement au feu des produits de construction.	72
		a) Réaction au feu : SBI (Single Burning Item)	72
		b) Résistance au feu : Four de résistance au feu	74
	3.	Caractérisation du comportement au feu des produits aéronautiques.	76
	4.	Caractérisation du comportement au feu des produits ferroviaires / maritimes.	78
C.		Développement de bancs d'essai feu originaux pour l'étude du comportement au feu des matériaux.	80
	1.	Développement d'un banc d'essai permettant l'étude de revêtement intumescent.	81
	2.	Développement d'un essai pouvant déterminer la limite d'inflammabilité des matériaux ignifuges minc	es
dans les	envi	onnements de microgravité.	82
IV.	С	onclusions et stratégies	_ 83
V.	R	źférences bibliographiques	_ 84

## <u>Chapitre 2 : Amélioration de la réaction au feu de matériaux</u> <u>via le concept d'intumescence.</u>

Intro	Introduction.	
Ι.	Résumé des travaux	90
A.	. Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer:	90
В.	. Intumescent polypropylene: Reaction to fire and mechanistic aspects.	91
11.	Démarche scientifique.	92
A.	. Matériaux	92
В.	. Méthodologie expérimentale.	93
C.	. Démarche expérimentale.	94
	1. Etude de l'intumescence chimique.	94
	2. Etude de l'intumescence physique.	96
	3. Etude de la combinaison des deux types d'intumescence.	96
<i>III.</i>	Conclusions et perspectives.	98
PUBLICA	TIONS :	101

## <u>Chapitre 3 : Etude de l'anisotropie d'un système</u> <u>intumescent : Développement de nouvelles approches</u> <u>expérimentales.</u>

Introduction.		142
Ι.	Résumé des travaux	142
A	A. Intumescent polypropylene: Interactions between physical and chemical exp	oansion142
E	B. Anisotropy of expandable graphite to explain its behavior as a flame-retarda	nt144
11.	Démarche scientifique.	144
A	A. Matériaux	144

В	B. Méthodologie expérimentale.	145
111.	Démarche expérimentale.	146
IV.	Conclusions et perspectives.	161
PUBLICA	ATIONS :	163

## <u>Chapitre 4 : Amélioration de la résistance au feu de</u> <u>matériaux soumis à un scénario feu extrême.</u>

Intro	Introduction	
Ι.	I. Résumé des travaux	
A.	Intumescent polypropylene in extreme fire conditions.	196
В.	Flame resistance of geopolymer foam coatings for the fire protection of steel.	197
11.	Démarche scientifique.	198
A.	Matériaux.	198
В.	Méthodologie expérimentale.	199
C.	Démarche expérimentale.	200
///.	Conclusions et perspectives :	204
PUBLICAT	TIONS :	207

## <u>Chapitre 5 : Design de banc d'essai petite échelle</u> <u>instrumenté</u>

Intro	Introduction	
Ι.	I. Résumé des travaux	
A	. Fire behavior of simulated low voltage intumescent cables with and without electric current.	259
В.	Jetfire lab : Jetfire at reduced scale.	260
11.	Démarche scientifique.	261
A	. Matériaux	261
В.	Approches scientifiques et stratégies	262
C.	Démarche expérimentale.	265
	1. Détermination des paramètres clés.	265
	2. Design du banc d'essai.	268
	3. Validation des résultats.	272
	a) Etude de l'inflammation et de la propagation de la flamme de câble électrique simulé.	278
	b) Elaboration de matériaux (Jet fire).	280
<i>III.</i>	Conclusions et perspectives.	283
PUBLICA	TIONS :	287

## Conclusion & Perspectives

CONCLUSION GENERALE.	332
PERSPECTIVES	334
RESUME	338
ABSTRACT.	338

# Volume 1 :

# *Curriculum Vitae, Résumé des activités, Liste des publications.*

#### I. <u>Curriculum Vitae.</u>

A. Etat civil.

M. Johan SARAZIN

Né le **FRANCE** Téléphone +33

Ingénieur de recherche

Assistant de prévention

Laboratoire UMET - Unité de Matériaux et Transformation CNRS UMR 8207

Equipe ISP Ingénierie des Systèmes Polymères

Téléphone: +33 (0)3 20 43 47 12

Mail: johan.sarazin@univ-lille.fr

Mail: johan.sarazin@centralelille.fr

https://orcid.org/0000-0002-6542-1506

Adresse : Centrale Lille Institut : Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)

Bâtiment C7, Bureau 12

BP 90108

59652 Villeneuve d'Ascq – France

B. Titres universitaires.

2015	Diplôme National d'Ingénieur du Conservatoire National des Arts et
	<u>Métiers</u> (CNAM), spécialité procédés chimiques option : Génie des procédés.
	(Cursus effectué hors temps de travail). Diplôme obtenu avec mention très
	bien.
	CNAM – 8 Boulevard Louis XIV, 59000 Lille.
	CNAM – 292 Rue Saint-Martin, 75003 Paris.
	- Mémoire d'ingénieur : Développement et validation de tests à l'échelle
	laboratoire d'évaluation du comportement au feu des gaines de câble
	électrique. Soutenu avec les félicitations du jury.

	Mémoire effectué dans l'équipe UMET CNRS UMR 8207 ISP sous la direction
	du Pr. Bourbigot. (Villeneuve d'Ascq).
	- Projet de recherche (effectué sur temps personnel) : Influence des
	paramètres d'extrusion sur les propriétés finales de formulations ignifuges
	de PET.
	Projet effectué dans l'équipe UMET CNRS UMR 8207 ISP sous la direction du
	Pr. Bourbigot. (Villeneuve d'Ascq).
2002	D II T Chimia antion productique
2002	<u>D.O.T.Chimie, Option productique.</u>
	- Stage de DUT : Optimisation d'une synthèse organique.
	Stage effectué au sein du Laboratoire de chimie fine, département chimie
	sucre et polyol, Roquette Frères Rue de la Haute Loge, 62136 Lestrem.
2000	Baccalauréat Sciences et Technologies de Laboratoire,
	<i>Option :</i> Chimie de laboratoire et procédés industriels (mention bien).
	Lycée A. Malraux 976 Rue de Lille, 62400 Béthune.
С.	Expériences professionnelles.
2016 - auj.	Ingénieur d'études.
	Laboratoire UMET - Unité de Matériaux et Transformation CNRS UMR
	8207 Team ISP – Polymer Systems Engineering.
	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) 59652 Villeneuve
	d'Ascq.
2014-2015	Chargé de projet amélioration continue & Responsable
	sécurité/environnement.
	EUROFINS IPL Nord.
	1 Rue du Professeur Calmette, 59000 Lille.
	ZI de Dorignies, Rue Maurice Caullery, 59500 Douai.
2012-2013	Mémoire d'ingénieur.
	Laboratoire UMET - Unité de Matériaux et Transformation CNRS UMR
	8207 Equipe ISP – Ingénierie des systèmes polymères.

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) 59652 Villeneuve d'Ascq. 2010-2012 Secrétaire adjoint au CHSCT. IPL Santé Environnement Durable Nord (2010) / EUROFINS IPL Nord (2011). 1 Rue du Professeur Calmette, 59000 Lille. 2002-2012 Technicien polyvalent chimiste/microbiologiste. Fonctions : Analyses d'eau de rejet, d'eau de consommation, contrôle qualité de matières premières, de produits en cours ou en fin de fabrication. Sociétés : Institut Pasteur de Lille / IPL Santé Environnement -Durable Nord / EUROFINS IPL Nord en (CDI 2005-2015). 1 Rue du Professeur Calmette, 59000 Lille. -Roquette Frères. Rue de la Haute Loge, 62136 Lestrem. 61 Av. des Lilas, 80800 Vecquemont. Sucreries Distilleries des Hauts de France. 100 Rue de Verdun, 62190 Lillers. \_ Lyd France. Rue du Chemin des Dames, 62700 Bruay-la-Buissière. Sotrenor. \_ 120 Rte d'Harnes, 62710 Courrières.

#### II. Fonction d'Ingénieur d'études.

Mes fonctions d'ingénieur d'études peuvent être décomposées en trois missions. La principale correspond à l'étude de la réaction et de la résistance au feu des matériaux. Deux autres missions viennent compléter ce poste.

L'une d'entre elles concerne les fonctions de support du laboratoire, comprenant la gestion d'équipements analytiques et le déploiement d'un management de la sécurité dans le laboratoire.

La troisième consiste à l'accompagnement de projets de recherches académiques et industriels. Cet accompagnement se caractérise par la formation sur l'utilisation des équipements, l'interprétation des résultats expérimentaux et la réalisation d'études spécifiques.

A. La recherche dans le domaine de la réaction et la résistance au feu.

Mes activités de recherche peuvent se résumer en deux axes majeurs :

- L'étude de la réaction et de la résistance au feu de matériaux. Cet axe se concentre sur l'élaboration de nouveaux matériaux ignifuges, sur l'étude du comportement au feu selon des scénarios feu définis et de la compréhension des mécanismes mis en jeu.
- Le développement de nouveaux protocoles expérimentaux originaux appliqués à des scénarios feu. Deux approches sont envisagées :
  - La première approche est centrée sur l'instrumentation des essais, basée sur l'élaboration d'une méthodologie originale de caractérisation et de mesures permettant d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu.
  - La seconde approche se concentre sur l'élaboration de bancs d'essai à petite échelle pouvant s'inspirer de tests normalisés ou se basant sur des scénarios feu originaux. Cette démarche nous permet de caractériser le comportement au feu des matériaux, d'améliorer nos connaissances sur les phénomènes mis en jeu et de répondre par une amélioration des concepts.

#### B. Support au laboratoire.

Cette fonction de support, au sein du laboratoire, regroupe plusieurs missions. Elles comprennent : la gestion d'un parc analytique, la cogestion d'une plateforme de mise en œuvre de polymère et d'une plateforme technologique d'essais feu. J'ai également en charge, au sein du laboratoire, l'animation de la sécurité au sein de l'équipe.

#### 1. <u>Gestion d'un parc analytique et cogestion d'une plateforme de mise en</u> <u>œuvre de polymère.</u>

A ce titre, je prends en charge la gestion et la cogestion d'équipement de laboratoire, ce qui implique l'établissement d'un suivi métrologique des équipements, avec mise en place de protocole de calibration et de vérification de ces derniers (étalonnage, essai interlaboratoire). J'assure également la formation sur les différents appareils, ainsi que la maintenance et la réparation des différents outils. De même, dans ce cadre, je m'occupe de tout ou partie de l'installation et/ou de la mise en service de nouveaux outils et appareils analytiques avec la validation et la vérification d'un protocole d'utilisation.

#### 2. <u>Cogestion d'une plateforme technologique.</u>

Cette activité venant compléter la gestion du parc analytique et la cogestion de la plateforme de mise en forme des polymères, j'ai activement participé à la mise en place de la plateforme technologique : définition des besoins, élaboration des plans d'implantation, suivi des travaux, étude et mise en place d'une tarification.

#### 3. <u>Animation de la sécurité au laboratoire.</u>

Fort de mon expérience précédente en tant que responsable sécurité, j'ai pris en charge l'animation de la sécurité lors de mon arrivée au sein du laboratoire en 2015. Celle-ci a débuté avec l'instauration d'un accueil sécurité au sein du laboratoire. Cette première étape a permis par la suite l'application d'une démarche globale de prévention des risques. Cette démarche consiste à effectuer un suivi des risques liés à chaque poste de travail, le suivi et la mise en place des actions correctives identifiées sur le document unique de l'établissement.

#### C. Support académique et industriel.

La dernière mission correspond à l'accompagnement académique et industriel à travers différents projets ou prestations effectuées au laboratoire.

L'accompagnement académique permet la transmission des compétences et connaissances acquises. Cet accompagnement correspond à la formation sur les nouveaux équipements, protocoles expérimentaux et à l'interprétation des résultats.

L'accompagnement industriel s'inscrit dans la prise en charge de prestations correspondant à des demandes spécifiques telles que l'étude du comportement au feu de solutions industrielles ou la détermination de paramètres thermophysiques.

#### III. Liste exhaustive des travaux de recherche.

Mes activités de recherche s'organisent autour de deux grandes thématiques :

 L'étude de la réaction et de la résistance au feu des matériaux polymères en fonction du scénario feu.  Le développement de nouvelles approches expérimentales et le design de bancs d'essai à petite échelle.

Le second axe est complémentaire au premier ; il permet, par le développement d'approches expérimentales originales, d'identifier les phénomènes spécifiques et de comprendre les mécanismes d'action. Le design de banc d'essai à petite échelle permet quant à lui de pouvoir évaluer les formulations avec des scénarios spécifiques.

#### A. Etude de la réaction et de la résistance au feu.

Avant de décrire la méthodologie de cet axe, il est nécessaire de définir deux concepts inhérents au travail exposé ici : la réaction et la résistance au feu des matériaux.

La réaction au feu correspond à l'alimentation et au développement de l'incendie provoqué par la combustion du produit, c'est-à-dire la manière dont le matériau va se comporter comme un combustible.

La résistance au feu correspond à la durée pendant laquelle un élément, par exemple de construction, peut assurer sa fonction malgré l'action de l'incendie. Pour ce faire, il doit conserver ses propriétés physiques et mécaniques lorsqu'il est exposé à une contrainte thermique pendant un temps défini.

La méthodologie de cet axe de recherche, se compose de 4 étapes :

- L'étude de processabilité des formulations.
- La définition du comportement au feu (scénario).
- La caractérisation du comportement au feu.
- L'étude des phénomènes mis en jeu.

La première étape, l'étude de processabilité, consiste à déterminer la compatibilité du couple matériaux / charges dans les conditions de mélange. Cette étape doit valider la faisabilité du mélange en vérifiant si les conditions de température et d'atmosphère permettent la mise en forme de la formulation. Elle comprend également l'étude de la dispersion et de la compatibilité en mélange des composés.

La seconde étape consiste à déterminer les conditions de l'essai, c'est-à-dire à définir le scénario feu que l'on veut simuler pour éprouver la réaction et/ou la résistance au feu du matériau. Cela va permettre, entre autres, de définir les contraintes thermiques appliquées aux matériaux, le type de flux thermique, le temps d'application de ces contraintes... La caractérisation du comportement au feu correspond à l'application du scénario feu aux matériaux. Lors des essais, la réaction ou la résistance au feu du matériau est étudiée. Cette étape a deux objectifs : le premier permettra d'évaluer différentes formulations, le second est de valider un concept lorsqu'il est soumis à un scénario feu spécifique.

L'étude des phénomènes est une étape clé lors du développement de solutions retard au feu. L'objectif est de déterminer les mécanismes mis en jeu permettant d'améliorer le comportement au feu du matériau. Pour ce faire, des méthodes de caractérisation off-line sont utilisées afin de mesurer par exemple la conductivité thermique des matériaux, d'étudier la cinétique de décomposition ou la résistance d'un revêtement charbonné. Des méthodes on-line permettent également de mesurer et d'identifier certains phénomènes comme la composition des gaz de décomposition lors d'un essai, l'opacité des fumées générées, ou encore l'évolution de la température au sein du matériau.

# *B.* Développement de nouvelles approches expérimentales et design de bancs d'essai petite échelle.

Le développement de protocoles expérimentaux originaux basés sur l'instrumentation permet de construire des scénarios de compréhension. L'élaboration des scénarios est basée sur une nouvelle approche expérimentale originale. Un exemple de cette approche est la mise en place de méthodes de caractérisation on-line permettant de suivre l'évolution des propriétés du matériau soumis à un scénario feu.

La conception de bancs d'essai est établie selon le scénario feu défini. Ici on distingue deux possibilités : la première est l'élaboration d'un banc basé sur une norme. Dans ce cas, il s'agit de reproduire ou de réduire à l'échelle le banc décrit dans la norme, en y incluant une instrumentation additionnelle. La seconde possibilité est le prototypage d'un banc d'essai basé sur un scénario feu original. Il est nécessaire dans ce cas, d'identifier l'ensemble des paramètres définissant le scénario afin de pouvoir le reproduire au laboratoire.

#### IV. <u>Publications et communications.</u>

#### A. Tableau récapitulatif.

#### (Mise à jour le 15 janvier 2024).

	Nombre
Publications en revues internationales à comité de lecture	18
Actes de conférences à des congrès internationaux avec comité de lecture	10
Autres communications orales à des congrès, communications par affiches	22

B. Articles, Actes, conférences.

#### 1. Publications en revues internationales à comité de lecture.

<u>S. Thlaijeh</u>, K. Lepot, Y. Carpentier, A. Riboulleau, D. Duca, M. Vojkovic, A. Tewari, J.
 Sarazin, M. Bon, N. Nuns, N. Tribovillard, C. Focsa.

Characterization of Sulfur-Rich Microbial Organic Matter in Jurassic Carbonates Using Laser-Assisted Mass Spectrometry, ASTROBIOLOGY Volume 24, Number 1, 2024.

• <u>S. Bourbigot</u>, A. Ramgobin, **J. Sarazin**, M. Fleurotte, A. Amokrane, O. Authier, G. Debenest, G. Fontaine.

Photogrammetry for making real-time measurements of the deformation of fire retarded material subjected to an external heat flux, *Fire Safety Journal* 140, 103894 (2023).

• <u>D. Merah</u>, L. Bedjaoui, N. Zeggai, Z. Bouberka, **J. Sarazin**, D. Boutalbi, A.-L. Barrera Almeida, H. Boughrara, F. Dubois, F. Cazaux, P. Supiot, U. Maschke.

Enhanced thermal stability of biobased crosslinked poly (isobornylacrylate-co-2ethylhexylacrylate) copolymers, Journal of Polymer Research 29;7, (2022).

• <u>A. Coimbra</u>, J. Sarazin, S. Bourbigot, G. Legros, J. L. Consalvi.

A semi-global kinetic mechanism for the thermal decomposition of low-density polyethylene blended with ammonium polyphosphate and pentaerythritol. Fire safety Journal (2022).

•S. Bourbigot, J. Sarazin, C. Davy, G. Fontaine.

Foamed geopolymers for fire protection: burn-through testing and modeling. Fire and Materials (2021).

• J. Sarazin, E. Franchini, A. Quere, V. Drean, R. Chiva, S. Bourbigot.

Jetfire lab: Jetfire at reduced scale Journal of Fire Sciences 2021 Vol. 39 Issue 6 Pages 455-476 (2021).

• J. Sarazin, C. Davy, S. Bourbigot, G. Tricot, J. Hosdez, D. Lambertin, G. Fontaine.

Flame resistance of geopolymer foam coatings for the fire protection of steel. Composite part B: Engineering (2021).

• T. Bensabath, J. Sarazin, S. Bourbigot.

Anisotropy of expandable graphite to explain its behavior as a flame-retardant. Journal of Fire Sciences (2020).

<u>A-L. Davesne</u>, T. Bensabath, J. Sarazin, S. Bellayer, F. Parent, F. Samyn, M. Jimenez,
 F. Sanchette, S. Bourbigot.

Low-Emissivity Metal/Dielectric Coatings as Radiative Barriers for the Fire Protection of Raw and Formulated Polymers. ACS Applied Polymer Materials (2020).

• <u>S. Bourbigot</u>, J. Sarazin, T. Bensabath.

Intumescent polypropylene in extreme fire conditions. Fire Safety Journal (2020).

• <u>S. Bellayer</u>, M. Jimenez, S. Barrau, A. Marin, J. Sarazin, S. Bourbigot.

Formulation of eco-friendly sol–gel coatings to flame-retard flexible polyurethane foam. Green materials 1-11 (2020).

• <u>T. Perez</u>, J. Sarazin, M. Jimenez, F. Solarski, S. Bourbigot.

Intumescent polypropylene: Interactions between physical and chemical expansion. Fire and Materials (2019).

• <u>S. Bourbigot</u>, **J. Sarazin**, T. Bensabath, F. Solarski, M. Jimenez.

Intumescent polypropylene: Reaction to fire and mechanistic aspects. Fire Safety Journal Volume 105, April 2019, Pages 261-269.

• <u>S. Bourbigot</u>, J. Sarazin, F. Solarski, M. Jimenez.

Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer: Reaction to fire and mechanistic aspects. Polymer Degradation and Stability 161, 235-244 (2019).

<u>C. Delgado-Sánchez</u>, J. Sarazin, F. Santiago-Medina, V. Fierro, A. Pizzi, S. Bourbigot,
 A. Celzard.

Impact of the formulation of biosourced phenolic foams on their fire properties. Polymer Degradation and Stability 153, 1-14 (2018).

• <u>D. Vadas</u>, T. Igricz, J. Sarazin, S. Bourbigot, G. Marosi, K. Bocz.

Flame retardancy of microcellular poly (lactic acid) foams prepared by supercritical CO2-assisted extrusion. Polymer Degradation and Stability 153, 100-108 (2018).

• <u>S. Bellayer</u>, M. Jimenez, B. Prieur, B. Dewailly, A. Ramgobin, **J. Sarazin**, B. Revel, G. Tricot, S. Bourbigot.

Fire retardant sol-gel coated polyurethane foam: Mechanism of action. Polymer Degradation and Stability 147, 159-167 (2018).

• J. Sarazin, P. Bachelet, S. Bourbigot.

Fire behavior of simulated low voltage intumescent cables with and without electric current. Journal of Fire Sciences 35, 179-194 (2017).

#### 2. <u>Actes de conférence à des congrès internationaux avec comité de</u> lecture.

• J. Sarazin, S. Bourbigot, A. Ramgobin, M. Fleurotte, A. Amokrane, O. Authier, G. Debenest, G. Fontaine.

Photogrammetry for making real-time measurements of the deformation of fire retarded material subjected to an external heat flux, 14th International Symposium on Fire Safety Science, **IAFSS2023**, Tsukuba, Japan (2023).

• <u>Y. Li</u>, A. Guibaud, J. M. Citerne, J. L. Consalvi, A. Coimbra, **J. Sarazin**, S. Bourbigot, J. L. Torero, G. Legros.

Effects of flame retardants on extinction limits, spread rate, and smoke release in opposed-flow flame spread over thin cylindrical polyethylene samples in microgravity. 39<sup>th</sup> international symposium on combustion, Vancouver, Canada July 2022.

• <u>S. Bourbigot</u>, J. Sarazin, P. Bachelet, T. Bensabath.

Downsizing fire: Novel methods for investigating fire behavior of materials. 6th International Symposium on Flame-Retardant Materials & Technologies (ISFRMT), Qingdao, Chine, Octobre 2020.

• <u>R. Adanmenou</u>, F. Solarski, M. Jimenez, S. Duquesne, J. Sarazin, S. Bourbigot.

Fire Bench for Extreme fire scenario from Experimental to Simulation. ESIA (École des Sciences des Incendies et Applications), Obernai, France, Mai 2018.

19

• <u>T. Perez</u>, J. Sarazin, M. Jimenez, F. Solarski, S. Bourbigot.

Intumescent polypropylene: Interactions between physical and chemical expansion. 15th International Conference and Exhibition on Fire Science and Engineering, Egham, Royaume-Uni, Juillet 2019.

• <u>S. Bourbigot</u>, J. Sarazin, F. Solarski, M. Jimenez.

Going into the deep intumescence: A journey to the mechanistic aspects. 5th International Symposium on Flame-Retardant Materials & Technologies (ISFRMT2018), France, Juin 2018.

• <u>S. Bellayer</u>, M. Jimenez, B. Prieur, B. Dewailly, A. Ramgobin, **J. Sarazin**, P. Bachelet, B. Revel, G. Tricot, S. Bourbigot.

Fire retardant sol-gel coatings for flexible polyurethane foams. Flame 2018, Stamford, Etats-Unis d'Amérique, Mai 2018.

• <u>S. Bourbigot</u>, J. Sarazin, F. Solarski, M. Jimenez.

New concepts for intumescent polyolefins. Flame 2018, Stamford, CT, Etats-Unis d'Amérique, Mai 2018.

• <u>S. Bourbigot</u>, A.D. Naik, P. Bachelet, **J. Sarazin**, P. Tranchard, F. Solarski, M. Jimenez, S. Duquesne.

Latest developments in scale reduction for fire testing. 27th BCC Conference (Flame 2017) - Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Boston (Massachusetts), Etats-Unis d'Amérique, Mai 2017.

• <u>S. Bourbigot</u>, J. Sarazin, F. Solarski, M. Jimenez.

Maze running into intumescence: mechanistic aspects in polypropylene. 3rd European Symposium on Fire Safety Science, ESFSS 2018 (J. Phys.: Conf. Ser.), Nancy, France, Septembre 2018.

#### 3. <u>Autres communications orales à des congrès, communications par</u> <u>affiches.</u>

• <u>S. Bourbigot</u>, J. Sarazin, P. Bachelet, J.L. Consalvi, G. Legros.

Intumescence in O2 rich environment: Fire retarded polymers for spacecraft and space habitat. Colloque Annuel du GDR MFA 2799 – 24-26 Octobre 2023 – Hyères.

• <u>Y. Li</u>, J-M. Citerne, A. Coimbra, J-L. Consalvi, **J. Sarazin**, P. Bachelet, S. Bourbigot, A. Guibaud, F. Clément, G. Legros.

Non-premixed flames over cylindrical samples in microgravity : passive/active mitigation strategies. Colloque Annuel du GDR MFA 2799 – 24-26 Octobre 2023 – Hyères.

• J. Sarazin, P. Bachelet, S. Bourbigot.

Extreme fire scenario at the lab scale, 14th International Symposium on Fire Safety Science, *IAFSS2023*, Tsukuba, Japan (2023).

• J. Sarazin, P. Bachelet, S. Bourbigot.

Laboratory-scale instrumented bench for the evaluation of fire-resistant systems, European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials, Zurich Switzerland (FRPM), Jun 2023, Dübendorf, Switzerland.

• K. Dedey, H. Goosen, J. Sarazin, G. Fontaine, S. Bourbigot.

One-dimensional transient pyrolysis model for intumescent fire retardant polymers use in Electric vehicles packs applications: validation with fire-retarded polycarbonate. European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials (FRPM), Jun 2023, Dübendorf, Switzerland.

• <u>Q. Yang</u>, S. Bourbigot, J. Sarazin, C. Davy, G. Fontaine.

Fire resistance of Na/K based geopolymer containing oil. European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials (FRPM), Jun 2023, Dübendorf, Switzerland.

• Z. Sdiri, J. Bassetti, C. Thery, J. Sarazin, S. Bourbigot, et al..

Benefit of 3D printing on the flame resistance of geopolymer coatings for the fire protection of steel Civil Engineering structures. 76th RILEM Annual Week and International Conference on Regeneration and Conservation of Structures (ICRCS 2022), Sep 2022, Kyoto, Japan.

• <u>G. Fontaine</u>, C.Davy, J.Sarazin, J.Hosdez, G.Tricot, et al..

Geopolymer foams for fire protection. European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials, Aug 2021, Budapest, Hungary.

• <u>C. Davy</u>, J. Sarazin, B. Dewailly, G. Fontaine, S. Bourbigot, et al..

Incorporation of organic liquids in cement-based materials – novel applications for waste mineral and sunflower oils. 4th International Conference on Bio-Based Building Materials, Jun 2021, Barcelone, Spain.

• T. Perez, J. Sarazin, P. R. Thirumuru, A-L. Davesne, S. Bourbigot.

Présentation d'un banc optique de mesures d'émissivité. 51èmes journées de calorimétrie et d'analyse thermique, Jun 2021, Webinaire, France.

• <u>S. Bourbigot</u>, G. Okyay, J. Sarazin, T. Perez.

Fire retardancy odyssey: A journey through the mechanisms. 3rd Asia-Oceania Symposium on Fire Safety Materials Science and Engineering - AOFSM'3, Villeneuve d Ascq, France, Octobre 2019.

• <u>S. Bourbigot</u>, J. Sarazin, T. Perez, F. Solarski, M. Jimenez.

Intumescent polyolefins : A journey from fire behavior to mechanistic aspects. AMI Conference (Fire Resistance in Plastics), Pittsburgh, PA, Etats-Unis d'Amérique, Avril 2019.

• <u>S. Bourbigot</u>, J. Sarazin, G. Okyay, P. Tranchard, F. Solarski, M. Jimenez.

Novel methods for characterizing intumescent polymeric materials upon burning. 7th International Seminar on Modern Polymeric Materials for Environmental Applications (MPM), Cracovie, Pologne, Mai 2019.

• <u>S. Bourbigot</u>, J. Sarazin, T. Perez, F. Solarski, M. Jimenez.

Intumescent polyolefins : synergy and mechanistic aspects. Flame 2019, San Antonio, Etats-Unis d'Amérique, Mai 2019.

• <u>S. Bellayer</u>, M. Jimenez, B. Prieur, B. Dewailly, A. Ramgobin, **J. Sarazin**, B. Revel, G. Tricot.

Fire retardant sol-gel coatings for flexible polyurethane foams. AMI Fire resistance in plastics, Cologne, Allemagne, Décembre 2018.

• <u>G. Fontaine</u>, J. Sarazin, C. Volkringer, P. Devaux, T. Loiseau, S. Bourbigot.

Metal-Organic Frameworks: a new fire retardant for polymeric materials. 16th European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials, Manchester, Royaume-Uni, Juillet 2017.

• <u>P. Bachelet</u>, J. Sarazin, S. Duquesne, S. Bourbigot.

Scale reduction of SBI: Correlation methodology between the standard and the small scale test 16th European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials, Manchester, Royaume-Uni, Juillet 2017.

22

<u>S. Bellayer</u>, M. Jimenez, S. Barrau, P. Bachelet, B. Dewailly, A. Ramgobin, J. Sarazin,
 S. Bourbigot.

Fire Retardant sol-gel coatings for flexible polyurethane foams. Ecofram 2018, Metz, France, Mars 2018.

• <u>S. Bourbigot</u>, J. Sarazin, F. Solarski, M. Jimenez.

Physics and chemistry of intumescence : application to the degradation of polyolefins. 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt 2018), Tokyo, Japon, Septembre 2018.

• J. Sarazin.

Engineering of fire scenario. Séminaire franco-allemand, Juin 2018.

• <u>R. Adanmenou</u>, F. Solarski, M. Jimenez, S. Duquesne, J. Sarazin, S. Bourbigot.

Fire Bench for Extreme fire scenario from Experimental to Simulation. ESIA (École des Sciences des Incendies et Applications), Obernai, France, Mai 2018.

#### J. Sarazin.

Influence of electrical current on the flammability of materials. Séminaire francoallemand, Mars 2016.

V. <u>Activités d'encadrement.</u>

• Projet transversal : Camille Bermond, Jonathan Lawniczak, Adrien Soloy.

Elaboration et évaluation de formulations présentant une amélioration du comportement au feu (taux d'encadrement 50%).

Stage de DUT Département Mesures Physiques Option Matériaux et Contrôles
Physico-Chimiques : Victor Hauchart.

Métrologie sur un test feu : Mass Los Cône sous atmosphère contrôlé (taux d'encadrement 50%).

 Stage de Master Maîtrise et Optimisation des Procédés Industriels (2018) : Bastien Bailleul.

Caractérisation et validation d'appareils analytiques (Métrologie) (taux d'encadrement 100%).

• Stage de Licence 3 Chimie (2020) : Kim Vanden Broeck.

Utilisation de composés à base de cuivre pour l'ignifugation du polyamide 6 (taux d'encadrement 50%).

• Stage de Master 2 ENSCL (2020) : Amandine Boulmé.

Création d'un site web et d'outils de communication autour de la plateforme technologique 'Fire Resist' (taux d'encadrement 50%).

Stage de Master 2 Master of Science in Aeronautical Mechanics and Energetics (2020)
Thirumuru Polireddy Ramakrishna Reddy.

Understanding and Developing a protocol for using a bench for Thermal Emissivity Measurement (taux d'encadrement 50%).

• Stage d'immersion recherche (2021) : Patricia Vilares.

L'évaluation de matériaux retard au feu pour les vols habités spatiaux vers Mars (taux d'encadrement 50%).

• Stage de première année ENSCL (2021) : Chloé Rheinart.

Mise en place d'un protocole d'analyse quantitative par Py-GC/MS des composés de décomposition de formulations à base de polyamide (taux d'encadrement 50%).

VI. <u>Collaborations industrielles.</u>



### 



# *Synthèse des activités de recherche :*

# *Etude de la réaction et la résistance au feu*

R

Design et développement de protocoles expérimentaux

# Liste des abréviations

AP	Ammonium polyphosphate
ATH	L'hydroxyde d'aluminium Al(OH) <sub>3</sub>
BLEVE	Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion
CFBT	Compartment Fire Behavior Training
CFE	Critical heat Flux at Extinguishement
CTABr	Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide
CTIF	Center for World Fire Statistics
EG	Expandable graphite
EPS	Expanded Polystyrene
EVA	Copolymères éthylène – acétate de vinyle
FBI	Fire Behavior Indicator
FSI	Fire Indicator Scénario
FTIR	Fourier Transform InfraRed
HRR	Heat Release Rate
LOI	Limiting oxygen index
MDH	L'hydroxyde de magnésium Mg(OH) <sub>2</sub>
MLC	Mass Loss Cône
MLOC	Minimum Limiting Oxygen Concentration
MLR	Mass loss rate
PE-HD	Polyéthylène Haute Densité
PE-LD	Polyéthylène Basse Densité
PE-LLD	Polyéthylène linéaire Basse Densité
PE-MD	Polyéthylène Moyenne Densité
PET	Polyéthylène téréphtalate
pHRR	peak of Heat Release Rate
РР	Polypropylène
PS	Polystyrène
PUR	Polyuréthane

PVC	Polyvinyl chloride
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
TGA	Analyse thermogravimétrique
THR	Total Heat Release
TTI	Time to ignition
UL	Underwriters Laboratories
VCE	Vapour Cloud Explosion
XRD	X Ray Diffractograms
ZB	Zinc borate

# Liste des figures

Figure 1 : Production annuelle mondiale de résines et de fibres polymères en millions de tonnes de 1950 à 20.	18.
[2]	. 35
Figure 2 : Demande européenne de transformation de plastique par polymère en 2017 [3]	. 35
Figure 3 : Triangle du feu	. 40
Figure 4 : Tétraèdre du feu	. 41
Figure 5 : Les étapes du développement du feu [9]	. 42
Figure 6 : Concept du FBI (Fire Behavior Indicators) [11]	. 43
Figure 7 : FSI (Fire Scenario Indicators)	. 44
Figure 8 : Schématisation des configurations	. 48
Figure 9 : Développement d'un incendie avec un apport d'air limité	. 49
Figure 10 : Développement d'un incendie induit par la ventilation	. 50
Figure 11 : Représentation de la flamme avec les modes de transfert de chaleur [25]	. 51
Figure 12 : Etapes du cycle de combustion des polymères	. 54
Figure 13 : Evolution du nombre de publication avec le topic flame retardancy (Scifinder nov. 2021)	. 56
Figure 14 : Mode d'extinction des espèces à base d'halogène libérées en phase gazeuse	. 61
Figure 15 : Mécanisme du retardateur de flamme à base d'hydroxyde métallique [58]	. 62
Figure 16 : Combustion d'un polymère non ignifugé et mode d'action des systèmes intumescents [50]	. 63
Figure 17 : Évolution des contraintes réglementaires en fonction de la difficulté d'évacuation dans les différer	nts
moyens de transport [50]	. 65
Figure 18 : Schéma : a) cône calorimètre selon ISO 5660 b) Mass los scone selon ISO 13927	. 68
Figure 19 : Description des tests UL 94	. 69
Figure 20 : Description du test Glow wire	. 70
Figure 21 : Représentation du test décrit dans la norme NF EN 50399 [56]	. 71
Figure 22 : Représentation de l'appareil d'essai (a) et schématisation latérale de l'essai (b)	. 72
Figure 23 : Photo prise lors d'un test SBI (Single Burning Item) selon la norme NF EN 13823 (effectis® France)	
[58]	. 73
Figure 24 : Small Scale Single Burning Item : Test développé au laboratoire UMET ISP R2Fire	. 73
Figure 25 : Evolution de la température en fonction du temps pour les scénarios décrits dans la norme ISO 83	4 et
UL 1709	. 75
Figure 26 : Représentation schématique d'un essai de four à petite échelle équipé de l'essai de jet	. 75
Figure 27 : Présentation du banc d'essai small scale vertical propane test	. 77
Figure 28 : Présentation du banc d'essai small scale horizontal propane test	. 78
Figure 29 : Schéma du dispositif d'essai du test selon la norme ISO 5658-2	. 79
Figure 30 : Appareil "RIFT (Reduced scale Ignition and Flame spread Test) pour l'essai d'allumage et de	
propagation de la flamme	. 80
Figure 31 : Description du banc d'essai développé pour l'étude de revêtement intumescent [65]	. 82

Figure 32 : FSI (Fire Scenario Indicators) pour un test MLC sous un flux radiatif de 35kW/m <sup>2</sup>
Figure 33 : Comportement de la formulation PP (9% en masse AP760 et 1% en masse EG) avant inflammation et
visualisation de la morphologie du matériau à certains temps caractéristiques
Figure 34 : Courbe représentant le flux de chaleur dégagé en fonction du temps pour le PPH9060 et le PP 089
Y1E chargé ou non d'ES350F5 lors d'un test MLC à 35kW/m²146
Figure 35 : a) Courbe représentant le flux de chaleur dégagé en fonction du temps
Figure 36 : Courbe représentant le flux de chaleur dégagé en fonction du temps pour les formulations PPH9060
chargées de 10% en masse de différents grades de graphite expansible lors d'un test MLC à 35kW/m <sup>2</sup> 148
Figure 37 : Courbes représentant le flux de chaleur dégagé et la température mesurée au dos en fonction du
temps pour les formulations PP 089 Y1E chargées à 1 et 10% en ES350F5 ou ES700F5 lors d'un test MLC à
35kW/m²
Figure 38 : Courbes représentant le flux de chaleur dégagé et la température mesurée au dos en fonction du
temps pour les formulations PP chargées à 5% EG avec ou sans 5% d'AP760 ou d'AP766 lors d'un test MLC à
35kW/m²
Figure 39 : Courbes représentant le flux de chaleur dégagé et la température mesurée au dos en fonction du
temps pour les formulations PP chargées à 1% EG avec 9% AP760/766 lors d'un test MLC à 35kW/m <sup>2</sup> 151
Figure 40 : Courbes représentant le flux de chaleur dégagé et la température mesurée au dos en fonction du
temps pour les formulations PP chargées à 1% EG avec ou sans 9% AP760 lors d'un test MLC à 35kW/m <sup>2</sup> 152
Figure 41 : Courbes représentant le flux de chaleur dégagé et la température mesurée au dos en fonction du
temps pour les formulations PP chargées à 0.5, 1 et 2% EG avec l'AP lors d'un test MLC à 35kW/m <sup>2</sup> 152
Figure 42 : Suivi du développement du système intumescent pour la formulation PP 1%ES350F5 9%AP760 lors
d'un test MLC à 35kW/m²
Figure 43 : Photos après et pendant un test MLC à 35kW/m <sup>2</sup> pour une formulation PP 10% en masse d'AP 155
Figure 44 : Cartographie de la température d'un échantillon de 6 mm d'épaisseur de polypropylène (PP) avec
AP760/EG 350 F5 dans les rapports (wt%/wt%) 9/1 lors d'un test MLC à 35kW/m². La ligne noire représente
l'expansion du système
Figure 45 : Photos d'un échantillon de 6 mm d'épaisseur de polypropylène (PP) avec AP760/ES350 F5 dans les
rapports massiques 9/1 lors d'un test MLC à 35kW/m² et après test feu
Figure 46 : Photos d'un d'échantillon de 6 mm d'épaisseur de polypropylène (PP) avec 10% EG 350 F5 lors d'un
test MLC à 35kW/m <sup>2</sup> et résultat de la cartographie de la température en fonction du temps 156
Figure 47 : Disposition des thermocouples dans les échantillons de PP-EG (10% en masse)
Figure 48 : Résultats des mesures de température dans les différentes zones lors d'un test MLC pour un
échantillon PP 10%ES350F5
Figure 49 : Définition des mesures de température par rapport à l'application du point chaud 158
Figure 50 : Regroupement des différentes mesures de température effectuées lors de l'application de « points
chauds » dans le système (les points non mesurés ont été mathématiquement extrapolés permettant d'obtenir
une cartographie globale)
Figure 51 : Mesures de l'élévation de la température du point chaud lors des différentes expérimentations 159

Figure 52 : Cartographie de la température de la structure PP/EG après test MLC à un flux de 35kW/m² à
différents temps représentés par l'élévation de la température du point chaud
Figure 53 : Etude de la dissipation de la chaleur (différence entre la température mesurée à distance équivalente
horizontale/verticale) à différents temps représentés par l'élévation de la température du « point chaud » 161
Figure 54 : FSI (Fire Scenario Indicators) pour un test dit de percement selon la norme ISO 2685 :1998 à
116KW/m²
Figure 55 : Temps de percement pour les formulations FlameOff®
Figure 56 : Moules pour la fabrication de câble
Figure 57 : Représentation des échantillons réalisés à l'aide de la presse
Figure 58 : Schéma du couplage cône calorimètre / FTIR
Figure 59 : Détermination des paramètres clés pour le test permettant de suivre la propagation de la flamme
d'un câble simulé pouvant être mis sous tension
Figure 60 : Détermination des paramètres clés pour le test basé sur la norme ISO 22899-1:2007
Figure 61 : Température du conducteur en fonction du diamètre de câble pour différentes intensités et une
longueur de conducteur de 0.52m +/-0.01m
Figure 62 : Design de la structure pour l'étude de l'inflammation et de la propagation de la flamme
Figure 63 : Réalisation de la structure pour l'étude de l'inflammation et de la propagation de la flamme 269
Figure 64 : Design de la structure pour la réduction d'échelle du test jet fire
Figure 65 : Réalisation de la structure pour la réduction d'échelle du test jet fire
Figure 66 : Suivi de la température de la gaine isolante en fonction du temps à l'aide de thermocouples et par
caméra thermique pour une formulation EVA/ATH/FB pour différentes intensités
Figure 67 : Evolution de la température du conducteur de diamètre 0,63mm soumis à une intensité équivalente
de 32A
Figure 68 : Evolution de la température de la gaine isolante en EVA lorsque le conducteur (0,63 mm) est soumis
à une intensité équivalente de 16A 273
Figure 69 : Propagation de la flamme sur un câble en EVA vierge en position horizontale
Figure 70 : Propagation de la flamme sur un câble en EVA vierge en position verticale
Figure 71 : Mesures de température obtenues sur plaque d'acier 10mm sur test jet fire (ISO 22899-1 :2007)
Source Efectis France
Figure 72 : Mesures de températures obtenues sur plaque d'acier 10mm sur test mini jet fire avec la
configuration initiale
Figure 73 : Schémas de la configuration initiale. 1: plaque isolante (calcium silicate); 2: échantillon (100 * 100
mm2); 3: plaque métallique pour maintien de l'échantillon à la surface; 4: box; 5: vis; 6: plaque d'acier 276
Figure 74 : Schémas de la seconde configuration. 1: plaque métallique ; 2: échantillon (100 * 100 mm2); 3: vis;
4: box; 5: plaque d'acier
Figure 75 : Mesures de température obtenues sur plaque d'acier 10mm sur test mini jet fire avec la seconde
configuration

Figure 76 : Mesures de température obtenues sur plaque d'acier 10mm sur test mini jet fire avec la seconde
configuration comparer aux résultats obtenus sur l'essai jet fire (Efectis)
Figure 77 : Etude de la répétabilité de l'évolution de la température sur plaque d'acier 10mm lors d'un essai au
banc mini jet fire basé sur la norme ISO 22899-1 :2007 277
Figure 78 : Photos de la caméra thermique des différentes configurations
Figure 79 : Suivi de la vitesse de propagation de la formulation EVA / AP760 (80%w / 20%w) par rapport à l'EVA
en position horizontale pour différentes intensités
Figure 80 : Distance détruite par la flamme en configuration verticale avant délamination de la gaine
enflammée en fonction de l'intensité appliquée pour une formulation EVA (80%w) / AP760 (20%w) 279
Figure 81 : Délamination du char pour un câble possédant une gaine isolante en EVA/AP760 (70%w / 30%w)
sous une intensité de 32Aeq soumis à la flamme
Figure 82 : Température en fonction du temps pour les références (a) A1, (b) A2, et (c) comparaison sur le banc
d'essai jet-fire
Figure 83 : schémas précisant la localisation des thermocouples lors de l'essai Jetfire
Figure 84(a) : Courbes temps/température enregistrées lors du test d'incendie à grande échelle
Figure 85 : Photo après l'essai jet fire à grande échelle réalisé par Efectis France
Figure 86 : Comparaison des courbes temps/température enregistrées lors des tests d'incendie à l'échelle du
banc d'essai et à grande échelle, loin de la zone de jonction
Figure 87 : (a) Courbes temps/température enregistrées lors du test d'incendie à grande échelle. (b) et (c)
Comparaison entre les résultats obtenus sur le banc d'essai et ceux obtenus sur l'essai jet fire à grande échelle
des courbes temps/température enregistrées à l'emplacement atteignant la température de défaillance 283

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Sources ignition.    45
Tableau 2 : Principaux modes d'action des ignifugeants [42]
Tableau 3 : Principales classes d'additif présentant une action « Flame retardant » [44]
Tableau 4 : Critères de classement des matériaux d'après le test UL-94       69
Tableau 5 : Données techniques du PPH9060 et du PP 089Y1E144
Tableau 6 : Caractéristiques des polyphosphates modifiés étudiés.       145
Tableau 7 : Caractéristiques d'expansion de différents graphites expansibles.       145
Tableau 8 : Résultats obtenus pour le PPH9060 et le PP 089 Y1E chargé ou non d'ES350F5 lors d'un test MLC à
35kW/m²
Tableau 9 : Résultats obtenus lors des essais post mortem sur l'application de « point chaud » sur la structure
formée de vers de graphite
# Introduction

Le progrès de la science des matériaux a profondément marqué l'évolution des civilisations. À tel point que les principales phases préhistoriques de notre civilisation ne portent pas le nom de nos prouesses linguistiques, de nos interactions sociales ou de nos réalisations économiques, mais celui des matériaux d'ingénierie de l'époque. À l'aube de l'humanité, nous avons appris à façonner la pierre. Avec le temps, nous avons lancé les premiers processus industriels reconnaissables avec la fabrication du bronze. Après que les conditions économiques créées par une série d'événements ayant entraîné une pénurie d'étain, les métallurgistes ont été contraints d'améliorer le fer en le durcissant par des procédés physiques et chimiques. Depuis lors, l'humanité n'a cessé d'innover pour développer de nouveaux matériaux offrant des avantages que l'on ne trouve pas dans les matériaux naturels [1].

Même si l'utilisation des plastiques peut être retracée jusqu'à l'Antiquité, leur véritable essor s'est produit à la fin du XIXe siècle. Plastique, du grec ancien "plastikos " est un mot qui signifiait à l'origine "malléable et facilement façonnable", n'est devenu que récemment un nom pour une catégorie de matériau appelé polymère, qui signifie "de plusieurs parties". En 1862, Alexander Parkes a été l'un des pionniers de l'industrie plastique moderne en développant le Parkesin, dérivé de la cellulose, qui est considéré comme l'un des plus anciens polymères artificiels. En 1907, Leo Baekeland a inventé la Bakélite, le premier plastique entièrement synthétique. Ces succès ont conduit les grandes entreprises chimiques à investir dans la recherche et le développement de nouveaux polymères. La production de masse de matériaux polymères commencée vers les années 1940, a connu une croissance rapide dans les années 1950 et n'a pratiquement jamais diminué (Figure 1). Seuls les chocs pétroliers de 1973 et 1979 et la crise de 2008 ont ralenti ou diminué la production mondiale de matières plastiques.



Figure 1 : Production annuelle mondiale de résines et de fibres polymères en millions de tonnes de 1950 à 2018. [2]

En effet, depuis lors, une multitude de matériaux polymères polyvalents a été mise au point. Grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques, leur large éventail de propriétés physiques et leur facilité de mise en œuvre, ils offrent aujourd'hui une alternative aux matériaux traditionnels tels que le bois ou les métaux (Figure 2).



Figure 2 : Demande européenne de transformation de plastique par polymère en 2017 [3].

En dépit de leurs excellentes propriétés, l'inconvénient majeur de l'utilisation de ces matériaux est leurs comportements face à une source de chaleur ou une flamme. En raison de leur nature organique, les polymères sont inflammables lorsque les quantités de chaleur et d'oxygène nécessaires à leur combustion sont atteintes.

Le feu fascine et terrifie depuis la nuit des temps. Maitrisé, il est à l'origine de l'évolution de l'humanité, s'il ne l'est pas, il est à l'origine de nombreuses catastrophes. Cellesci, liées à l'incendie se sont perpétuées au fil des siècles. Dans l'Iliade, Homère nous raconte la destruction de la ville mythique de Troie dans un gigantesque incendie, à l'issue de la guerre qui aurait opposé les Grecs d'Achille aux Troyens de Priam au XIIe siècle avant Jésus-Christ. Depuis cette date très lointaine, la liste est longue des villes ou monuments détruits dans de grands incendies. De nos jours, des événements plus ou moins récents ont montré les effets catastrophiques des incendies sur les personnes et les biens. Les statistiques du CTIF (Association internationale des services d'incendie et de secours) font état de 3 200 000 incendies en 2017 dans le monde [4], cela correspond à un départ de feu toutes les 10 secondes. Les conséquences humaines des incendies sont tragiques. La même année, le feu a causé, dans le monde, 16 847 décès ce qui correspond à un décès toutes les 31 minutes et 47 948 blessures ce qui correspond à un blessé toutes les 10 minutes. De plus, l'incendie entraîne des conséquences financières importantes avec des coûts directs (ex : dommages matériels) et indirects (ex : interruption d'activité). Toujours la même année, aux Etats-Unis, 23.6 milliards de dollars de dommages matériels sont rapportés [5].

Face à ce constat alarmant, l'homme, s'appuyant sur un cadre réglementaire, a adopté une stratégie de classification du comportement au feu des matériaux. Celle-ci est fonction des risques liés au secteur d'activité servant à améliorer la sécurité incendie. Conscient qu'un incendie est un phénomène d'une grande complexité, divers secteurs industriels, comme celui du bâtiment, de l'aéronautique ou encore du ferroviaire, développent depuis plusieurs années de nouveaux concepts permettant de réduire les risques liés au feu.

Dans ce processus de développement et d'amélioration des solutions de demain, il est impératif d'inclure la compréhension des phénomènes mis en jeu lorsqu'un matériau est soumis à un scénario feu spécifique. Cette étude des mécanismes permet d'améliorer la sécurité incendie en travaillant sur deux axes :

- Le premier est l'amélioration du comportement au feu des matériaux en identifiant les mécanismes clés et en apportant des solutions permettant de répondre au scénario feu.

- Le second concerne la simulation du comportement au feu à petite, moyenne et grande échelle des matériaux ou de structures afin de prédire le comportement du matériau pour aller jusqu'à la propagation de l'incendie à plus grande échelle.

La première partie de ce document se concentre sur les causes et les conséquences d'un incendie permettant d'aborder et de définir le scénario feu. Ensuite sera abordé les solutions retardatrices au feu permettant d'améliorer le comportement au feu des matériaux.

Il sera exposé ensuite les moyens de caractériser le comportement au feu des matériaux utilisés pour leur classification.

Pour présenter les stratégies et résultats obtenus, ce document se compose de cinq chapitres. Ceux-ci ayant pour objectif global la présentation des travaux sur l'étude du comportement au feu de formulations à matrice polymère répondant à un scénario feu spécifique.

Le premier chapitre expose le contexte de ce document.

Le second chapitre traite de l'élaboration de formulation à matrice polymère avec une amélioration de la réaction au feu.

Le troisième chapitre présente le développement d'une nouvelle approche expérimentale qui consiste à l'étude de l'anisotrope d'un système in situ lors de l'application d'un scénario feu.

Le quatrième chapitre décrit deux études originales : la première concerne l'élaboration de formulation à matrice polymères présentant une amélioration de la résistance au feu et la seconde le développement d'un revêtement inorganique permettant une protection des aciers lors d'un scénario feu.

Le dernier chapitre de ce document expose le développement de bancs d'essai petite échelle. Dans cette dernière partie, deux développements de bancs petite échelle seront présentés : le premier banc d'essai original permet d'étudier la réaction au feu de câble électrique simulé alimenté avec une intensité représentative d'un dysfonctionnement électrique. Le second banc d'essai permet de prédire le comportement d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à un essai dit de feu extrême basé sur la normalisation feu.

# Chapitre 1:

Contexte et stratégies.

L'incendie est un problème majeur dans notre société qui au fil des années à évoluer en termes d'intensité et de fréquence. Cette évolution est liée au développement croissant des nouveaux matériaux organiques et de leurs contraintes d'utilisation.

Dans ce premier chapitre, le contexte général du feu sera dans un premier temps discuté, en mettant l'accent sur l'origine et la spécificité des scénarios d'incendie et des conséquences liées à celui-ci. Dans un second temps, le comportement au feu des polymères et le mode d'action des additifs retardateurs de flamme entrainant l'amélioration de la réaction et/ou de la résistance au feu seront détaillés. Ce chapitre se terminera par un focus sur les outils de caractérisation et le développement de bancs d'essai permettant de caractériser le comportement au feu des matériaux selon un scénario feu spécifique. Enfin, les stratégies et l'approche scientifique envisagées seront entièrement détaillées.

# I. <u>L'incendie : Les causes et les conséquences.</u>

# A. La science de l'incendie.

Bien qu'il soit utilisé par l'Homme depuis de nombreux siècles, ce n'est qu'au XIXe siècle que le processus de naissance et de développement du feu a été formellement établi. De nos jours, il est une source d'énergie essentielle aux multiples usages : production d'électricité, traitement des déchets, transport, chauffage, production industrielle... Cependant, des événements plus ou moins récents nous rappellent la dangerosité de cette source d'énergie qui peut être extrêmement dévastatrice si elle n'est pas maîtrisée.

Par définition, l'inflammation est un processus d'oxydation rapide, qui est une réaction chimique exothermique, entraînant le dégagement d'énergie thermique et lumineuse d'intensité variable [6].

La naissance et le développement d'un incendie sont très complexes et dépendent de nombreux facteurs environnementaux. Tout d'abord, la naissance d'une flamme nécessite trois composants : le comburant (généralement l'oxygène), le combustible et la source d'inflammation. Ces trois composants forment ce qui est communément appelé le triangle du feu (Figure 3).



Figure 3 : Triangle du feu.

Le combustible fait référence à une matière inflammable qui est utilisée pour amorcer le processus de combustion. Le combustible peut être un solide (polymère), un liquide (solvant organique) ou un gaz (méthane).

L'oxygène présent dans l'air est l'agent oxydant couramment utilisé. Une fois que les gaz volatils libérés par le combustible ont atteint la température d'inflammation, les molécules du composé se désagrègent et se recombinent avec l'oxygène pour libérer davantage de chaleur (réaction exothermique) et former de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone et divers produits.

Dans le cas du feu, nous avons deux sources de chaleur différentes :

La première est l'énergie thermique nécessaire pour démarrer l'allumage du combustible. Bien que l'origine des sources de chaleur soit diverse, le processus de transfert de chaleur se fait par conduction, convection ou radiation.

La seconde provient de la chaleur produite lors de la combustion car la réaction (oxydation) est exothermique. Ces réactions de combustion libèrent suffisamment de chaleur pour que le feu puisse s'autoentretenir.

Le concept du feu a été symbolisé par ce triangle de combustion pendant de nombreuses années. Toutefois, les experts recommandent d'ajouter un quatrième élément. Celui-ci est essentiel, il permet d'obtenir une représentation plus précise du processus de combustion et d'expliquer le phénomène de développement et de propagation du feu. Cet élément indispensable au feu est le maintien de la "réaction chimique en chaîne". Avec ce nouvel élément, nous obtenons le tétraèdre du feu (Figure 4) [7].

Cette réaction en chaîne non inhibée est la rétroaction de la chaleur au combustible pour produire le combustible gazeux utilisé dans la flamme. En d'autres termes, la réaction en chaîne fournit l'énergie nécessaire à l'entretien du feu.



Figure 4 : Tétraèdre du feu

# B. Les scénarios feu.

# 1. <u>Généralités.</u>

Une partie du processus des scénarios d'incendie consiste à reconnaître les étapes du développement du feu qui sont impliquées. L'incendie peut se décomposer en 4 étapes : la phase d'initiation, la phase de croissance, la phase où l'incendie est pleinement développé et la phase de décroissance (Figure 5). L'embrasement généralisé n'est pas considéré comme une phase de développement, mais simplement comme une transition rapide entre la phase de croissance et la phase de développement complet, plus communément caractérisée comme la transition entre "un feu dans une pièce" et "une pièce en feu" [8].

L'ensemble de ces phases dépende de divers facteurs. De ces facteurs on peut identifier le flux de chaleur appliqué au matériau, les caractéristiques du matériau, l'environnement dans lequel le scénario feu se développe et l'atmosphère.



#### Figure 5 : Les étapes du développement du feu [9].

Il est important de préciser que le scénario incendie peut varier considérablement en fonction des paramètres initiaux et de la variation de ceux-ci.

# 2. FSI : Fire Scenario Indicator.

Comme énoncé précédemment, de nombreux facteurs sont nécessaires pour définir un scénario incendie. L'objectif ici est de déterminer tous ces paramètres clés définissant ce scénario incendie permettant ainsi de reproduire expérimentalement celui-ci.

Dans la littérature, de nombreuses utilisations du terme scénario d'incendie dépendent uniquement du flux thermique appliqué aux matériaux. Cependant, cette description ne prend pas en compte les spécificités réelles d'un incendie. Le CFBT (Compartment Fire Behavior Training) définit différents indicateurs permettant d'identifier et de décrire les scénarios d'incendie. Cette approche nommée FBI (Fire Behavior Indicator) permet aux pompiers d'évaluer les étapes du développement de l'incendie et de la progression probable de celui-ci. Cette évaluation permettra la mise en place d'une action tactique qui sera fonction du type de scénario feu présent. Ces indicateurs sont au nombre de 5 : le bâtiment, les fumées, la chaleur, le trajet d'air et la flamme (Figure 6) [10].



Figure 6 : Concept du FBI (Fire Behavior Indicators) [11].

Sur la base de l'approche développée par le CFBT, il semble approprié de ne pas se baser uniquement sur un flux thermique ou une élévation de température fonction du temps pour définir un scénario feu. Il est pertinent d'inclure dans le terme générique de scénario incendie différents indicateurs supplémentaires. Nous définissons ici les paramètres complémentaires suivants : l'environnement, l'atmosphère, les caractéristiques de la flamme et les matériaux impliqués dans le scénario. Il est possible d'inclure également la source d'ignition si l'on considère la naissance du feu dans le scénario. Le concept de Fire Indicator Scénario est présenté sur la Figure 7. Cette figure permet de visualiser l'ensemble des paramètres définis précédemment. Le paramètre flux thermique permet d'identifier les caractéristiques de la source de chaleur comme sa nature et sa puissance. On inclut également dans cet indicateur la temporalité qui correspond au temps d'application de la source. Le paramètre environnemental décrit ici l'environnement en terme spatial, c'est à dire l'endroit où se passe le scénario feu comme la dimension, la géométrie de l'espace et la configuration des éléments constituant l'espace par rapport au flux de chaleur et les matériaux présents dans l'environnement. Le terme atmosphère complète le concept d'environnement en introduisant le paramètre de la concentration en oxygène présent lors du scénario. Les caractéristiques de la flamme définissent les paramètres physiques et chimiques de celle-ci comme la nature et la température de celle-ci, sa vitesse et sa géométrie. La notion de

matériaux permet de déterminer le type de matériaux/matrice et sa géométrie. La source d'ignition indique comment et pourquoi le feu est né.

Tous ces paramètres sont interconnectés et permettent de définir le scénario de l'incendie. Dans cette étude, ces indicateurs pourront servir de base pour appréhender et élaborer différents scénarios feu permettant d'éprouver les matériaux. Il est important de préciser que cette liste n'est pas exhaustive. Même si elle peut définir la plupart des scénarios feu, elle peut être complétée par des éléments spécifiques comme la microgravité.



Figure 7 : FSI (Fire Scenario Indicators).

# a) <u>La source d'ignition.</u>

Point de départ d'un incendie, les sources d'inflammation qu'elles soient naturelles, accidentelles ou intentionnelles, sont nombreuses. Nous pouvons regrouper ces causes en quatre sources (Tableau 1) : les sources mécaniques, les sources électriques, les sources thermiques et les sources chimiques [12].

Sources d'ignition	Туреѕ	Exemples	
Sources mécaniques	Frinking	Métal contre métal	
	rittion	Pièces de machine cassée	
	Missiles	Missiles chauds	
	Fracture du métal	Fissuration du métal	
Sources électriques	Courant électrique	Appareillage de commutation Lumière brisée	
	Electrostatique	Charge de surface Flux de particule sur du plastique	
	Foudre	Frappe directe Tension induite	
	Courant de fuite	Lignes ferroviaires Rupture de câble	
	Radiofréquence	Connexion aérienne Contact intermittent	
	Surface chaude	Point chaud Fumée	
		Chauffage électrique	
Sources thermiques	Auto-échauffement	Oxydation Réaction	
	Flammes	Veilleuse Incendie criminel	
	Compression	Piston	
	Moteurs	Échappement	
	Diffusion	Changement de pression élevé	
Sources chimiques	Peroxydes	Libération d'oxygène Décomposition	
	Polymérisation	Réaction exothermique Catalyse	
	Combustion spontanée	Dépôts pyrophoriques	
	Réaction avec d'autres substances		
	Réaction de thermite		
	Substances instables et décomposition		

# Tableau 1 : Sources ignition.

# b) <u>Le flux de chaleur.</u>

Dans un scénario incendie, plusieurs paramètres peuvent définir le flux de chaleur. Le premier identifié est la source de chaleur. Celle-ci peut être de nature conductive, convective, radiative ou de nature mixte.

Le second paramètre est lié à la puissance de la source de chaleur, qui correspond au flux de chaleur dégagé lors du scénario incendie.

Le dernier paramètre défini ici est la temporalité d'un incendie, c'est-à-dire la durée de l'incendie qui se caractérise ici par le temps d'application d'un flux de chaleur constant ou non.

Dans la littérature, nous voyons de nombreux exemples de puissance du flux thermique pour déterminer le scénario d'incendie. Le flux thermique, dont l'utilisation est plus pratique, est le flux par unité de surface. Ce terme est plus communément nommé par les thermiciens par la densité de flux de chaleur et s'exprime en W/m<sup>2</sup>. Dans cette démarche, deux limites (20kW/m<sup>2</sup> et 150kW/m<sup>2</sup>) permettant de définir un classement de la puissance du feu en trois classes ont été définies :

- Un flux thermique faible est inférieur à 20 kW/m<sup>2</sup>.
- Un flux thermique moyen se situe entre 20 kW/m<sup>2</sup> et 150 kW/m<sup>2</sup>.
- Un flux thermique important est supérieur à 150 kW/m<sup>2</sup>.

Les flux de chaleur inférieurs à 20KW/m<sup>2</sup>, sont des flux ressentis lors de différents scénarios feu mais où on intègre une notion de distance. L'éloignement de la source va induire une diminution du flux de chaleur reçu. Les études sur les faibles flux thermiques peuvent être utilisées, par exemple, pour étudier les équipements de protection, comme pour les pompiers qui sont soumis à ces flux de chaleur lors des interventions. [13]

Le flux de chaleur moyen se situant entre 20 kW/m<sup>2</sup> et 150 kW/m<sup>2</sup>, correspond par exemple à l'échelle des flux thermiques observés dans les incendies de bâtiments.

Il a été établi qu'un flux de chaleur de 25 kW/m<sup>2</sup> correspond au début d'un incendie. Les flux de chaleur de 35 ou de 50 kW/m<sup>2</sup>, qui sont les plus utilisés dans les tests d'incendie, correspondent aux flux de chaleur trouvés dans les incendies en développement (conditions de pré-emballement). Un flux de chaleur de 75 kW/m<sup>2</sup> décrit le stade de post-emballement. Brabauskas et al précisent qu'un feu de chambre brûlant à son rythme maximal peut présenter des températures de gaz supérieures à 1000°C, produisant une irradiation pouvant atteindre 150 kW/m<sup>2</sup> [14] [15] [16].

Les flux de chaleur importants définis ici supérieurs à 150 kW/m<sup>2</sup>, correspondent principalement à des scénarios d'accident industriel. Ces flux de chaleur peuvent être observés dans le cas de feu de « jet » qui correspondent à un jet de flamme observé lors d'accident sur les stations offshores ou des feux de nappe. Ces flux sont également mesurés lors d'explosion, comme le cas d'un BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion) ou de VCE (Vapour Cloud Explosion). La principale distinction entre les incendies et les explosions est la vitesse de libération de l'énergie. Les incendies libèrent l'énergie lentement (seconde), tandis que les explosions libèrent l'énergie rapidement (microsecondes) [17]. Dans le cas d'un BLEVE, la boule de feu peut atteindre, selon les travaux de Johnson et Pritchard, en moyenne des flux thermiques de 250-350 kW/m<sup>2</sup> et de 500 kW/m<sup>2</sup> en valeurs maximales [18]. En ce qui concerne les feux de flaque et les feux de jet, les flux thermiques totaux peuvent atteindre respectivement 50 - 250 kW/m<sup>2</sup> et 100 - 400 kW/m<sup>2</sup>. [19]

Certains flux de chaleur ne sont pas exprimés en W/m<sup>2</sup> dans la littérature, mais plutôt décrits en termes d'élévation de température en fonction du temps. Par exemple, les normes UL 1709 ou ISO 834 décrivent des scénarios de feux d'hydrocarbures ou cellulosiques de cette façon. Le temps est un paramètre crucial en matière de sécurité incendie, car le développement d'un incendie se déroule en plusieurs étapes. Un adage bien connu des pompiers stipule qu'il faut un verre d'eau dans la première seconde, un seau d'eau dans la première minute, et une tonne d'eau au-delà de 10 minutes pour arrêter un incendie [20]. La définition du temps d'application du flux de chaleur est donc essentielle pour décrire le déroulement d'un scénario d'incendie et est liée à son intensité.

Les différentes étapes du déroulement d'un incendie varient en durée selon le scénario, tout comme l'évolution de la puissance du dégagement de chaleur. Pour prendre en compte l'effet du temps, il est important de comprendre deux notions clés dans le comportement au feu des matériaux : la réaction au feu et la résistance au feu. La résistance au feu décrit la capacité d'un matériau à conserver son intégrité et/ou sa fonctionnalité pendant une période donnée dans un scénario d'incendie. Cette notion est importante pour évaluer le temps pendant lequel un élément peut répondre à certains critères lors d'un scénario d'incendie, par exemple pour contenir le feu ou résister mécaniquement sans perdre ses propriétés structurelles, garantissant ainsi l'évacuation en toute sécurité des personnes.

La réaction au feu est caractérisée par la contribution des matériaux à la propagation d'un incendie. Cette notion décrit, en fonction du temps, le dégagement de chaleur et la propagation du feu causé par les matériaux impliqués dans le scénario d'incendie.

# c) <u>L'environnement.</u>

L'espace, la configuration, les matériaux à proximité de la source de chaleur constituent l'environnement où se développe l'incendie. L'ensemble de ces paramètres ont une influence sur sa propagation et le déroulement de l'incendie. Ils vont influencer la rapidité avec laquelle le feu passera de la phase de naissance à la phase de croissance.

Dans un scénario incendie, l'espace ou plus précisément le volume de la pièce, si celleci est ouverte ou fermée, va induire ou non une variation temporelle de la quantité d'oxygène. Ce facteur a une influence importante sur le potentiel de développement de l'incendie [20].

La configuration correspond ici à la géométrie de l'environnement et plus particulièrement à la disposition des matériaux vis-à-vis de la flamme. La configuration à co ou à contrecourant va influencer la vitesse de propagation de la flamme (Figure 8).

Les matériaux à proximité de l'incendie vont ici être victimes du scénario feu. En fonction de leurs caractéristiques, ils peuvent bloquer l'incendie, limiter la propagation de celui-ci ou au contraire aggraver le scénario en favorisant l'augmentation du flux généré et la propagation du feu.

Propagation de la flamme



Figure 8 : Schématisation des configurations.

# d) <u>L'atmosphère.</u>

L'atmosphère est un paramètre essentiel dans le scénario incendie. La composition de celle-ci (concentration d'oxygène) permet au feu de naître et de croître, la vélocité affectant la propagation du feu. En général, le feu est contrôlé par le combustible, mais les modifications de l'atmosphère influencent directement la combustion du matériau. Revenons au triangle du feu, sans oxygène il n'y a pas de feu. Si la température est assez élevée en absence d'oxygène, on se retrouve dans un scénario appelé pyrolyse. S'il y a suffisamment de chaleur et d'oxygène, le feu est contrôlé par la quantité de combustible. Dans le cas d'un scénario d'incendie avec une ventilation limitée, la vitesse de développement du feu est limitée par la disponibilité de l'oxygène. Une combustion incomplète entraîne la production de produits de pyrolyse et de produits inflammables et limite le flux de chaleur généré par la combustion du matériau (Figure 9).



Figure 9 : Développement d'un incendie avec un apport d'air limité

Lorsque le combustible brûle dans un état de ventilation contrôlée, toute augmentation de l'apport d'oxygène au feu se traduit par une augmentation du flux de chaleur. Selon les conditions, il peut en résulter un comportement extrême tel qu'un nouvel embrasement (flashover) ou une explosion des fumées (backdraft) (Figure 10). [21]



Figure 10 : Développement d'un incendie induit par la ventilation

Le régime d'écoulement de l'air, qu'il soit naturel ou forcé, a un impact sur la géométrie de la flamme (inclinaison, hauteur, largeur). L'inclinaison et l'élargissement de la base de la flamme peuvent être un facteur favorable à la propagation du feu. [22]

# e) <u>Le combustible.</u>

Le combustible a un impact important sur l'incendie. Selon sa nature, celui-ci va définir l'énergie nécessaire permettant de libérer une quantité de gaz inflammable suffisante pouvant donner naissance à la flamme. La combustion de celui-ci va influencer le flux de chaleur maximal et total dégagé lors de sa combustion, permettant ou non la propagation de l'incendie et impactant la vitesse de croissance du feu. De plus, la nature des gaz de décomposition est directement liée à la nature du matériau et de l'atmosphère [23].

# f) <u>La flamme.</u>

Résultat de la combinaison du triangle du feu, la flamme est l'élément principal pour caractériser un feu. Elle est définie comme la zone où a lieu la combustion en phase gazeuse.

De manière simple, une flamme est composée essentiellement de trois parties (Figure 11).

En partie basse, une zone dite « persistante » de géométrie quasi constante dans le temps et l'espace. Cette zone se distingue par des températures particulièrement élevées et en conséquence, un pouvoir émissif important.

Dans le reste de la partie lumineuse, une zone qualifiée « d'intermittente » pour laquelle la position et la géométrie de la flamme varient fortement au cours du temps. Les températures associées sont sensiblement inférieures aux températures de la zone persistante,

En partie haute, la zone des fumées est constituée des produits issus de la combustion. [24] [22]



Figure 11 : Représentation de la flamme avec les modes de transfert de chaleur [25].

Même si elle dépend de nombreux facteurs, il est possible de caractériser la flamme par différents paramètres. Les premiers paramètres de caractérisation sont la température de la flamme et le dégagement de chaleur. Un autre paramètre concerne la géométrie de celle-ci qui est directement liée au régime de combustion.

Tout d'abord, il est important de faire la distinction entre la température et le dégagement de chaleur. La température est une mesure qui exprime le degré d'activité moléculaire par rapport à un point de référence : le zéro Kelvin. Celui-ci correspond à la température absolue où l'activité moléculaire est la plus basse. La chaleur est l'énergie nécessaire pour changer la température d'un objet. Dans le cas d'une flamme, la chaleur produite peut se propager par convection et par rayonnement. Selon le type de flamme et la distance entre la flamme et le matériau, le ratio entre le transfert convectif et radiatif évolue [26] . On parle souvent du pouvoir émissif d'une flamme qui correspond au flux de chaleur dégagé par rayonnement. Ce pouvoir émissif est directement impacté par la géométrie de la flamme qui dépend principalement du régime d'écoulement. [22]

La détermination de flux de chaleur et des caractéristiques de la flamme sont bien entendu une étape primordiale pour la détermination du type de scénario incendie. Celui-ci, comme discuté précédemment, dépend en outre du type de combustible mais également de sa quantité et de sa surface.

L'ensemble des paramètres définis ici permet d'identifier les causes de l'incendie et le type de scénario feu impliqué. Cette étape marque donc l'introduction du scénario et son développement. Mais il est à noter que la conclusion du scénario incendie est catastrophique impactant l'Homme et la société.

# 3. <u>Les conséquences d'un incendie.</u>

Les conséquences d'un incendie sont diverses. On peut noter tout d'abord les conséquences humaines, même si le nombre de victimes demeure heureusement peu élevé, restent dramatiques. Les autres conséquences de l'incendie sont économiques et environnementales. Elles sont souvent définitives et laissent une empreinte forte dans notre société.

Lorsque l'on évoque le terme incendie, les premiers termes qui viennent à l'esprit sont la chaleur et les flammes. En effet, la chaleur et les flammes peuvent provoquer de graves brûlures [27]. Mais, en plus de générer de la chaleur, tous les feux génèrent également des gaz toxiques, corrosifs et de la fumée [28]. Que le feu ait lieu dans une résidence, un bâtiment commercial ou un véhicule de transport, l'exposition à ses effluents peut entraîner des conséquences graves pour les occupants, le personnel d'intervention chargé de la sécurité incendie et, dans le cas de feux plus importants, pour les personnes présentes dans l'environnement immédiat. Il est à noter également que, les fumées générées, du fait de leur opacité, gênent l'évacuation des occupants et l'intervention des secours [29]. L'effet lumineux des flammes constitue également un danger pour les yeux et les gaz chauds peuvent également provoquer des brûlures par inhalation [30].

Il est important de noter que les répercussions économiques et sociales sont souvent irrémédiables. Or les effets dévastateurs de l'incendie pour la structure, les produits de combustion générés lors d'un incendie [31] ou les moyens utilisés pour lutter contre le feu sont susceptibles de dégrader voire détruire le matériel.

Outre les atteintes directes aux biens, à la santé et à la vie des personnes, les incendies peuvent entraîner des répercussions non négligeables en termes d'environnement telles que la pollution de l'air des sols et ses eaux. [22].

La problématique incendie constitue un véritable enjeu, à la fois sécuritaire, économique, sociétal et environnemental. Face à ce constat, de nombreuses solutions ont été mises en œuvre pour améliorer le comportement au feu des matériaux permettant de diminuer leurs réactions au feu et/ou d'augmenter leurs résistances au feu face à un potentiel scénario feu.

# II. <u>Comportement des polymères face au feu.</u>

Les matériaux polymères ont envahi notre vie quotidienne, mais ils sont également de plus en plus utilisés pour des applications de haute technicité comme dans l'industrie automobile, l'aéronautique, le transport et le stockage d'énergie, le domaine sportif ... En dépit de leurs nombreux avantages, les matières plastiques possèdent une forte charge en carbone et en hydrogène, ce qui en font des matériaux particulièrement combustibles et constituent donc un véritable danger en cas d'incendie [32].

Face à ce constat, la recherche de solution permettant d'améliorer le comportement au feu des polymères est impérative et constitue un enjeu majeur pour la société.

### A. Le processus de combustion.

Lorsqu'un polymère est soumis à une source de chaleur, il s'échauffe. Si la température atteinte est suffisante, on observe pour les thermoplastiques, le ramollissement ou la fusion du matériau. Si cet échauffement est important, il va entrainer la décomposition thermique du matériau. Deux phénomènes peuvent se présenter, la décomposition thermo-oxydative et la thermolyse de l'échantillon, se distinguant par la participation ou non de l'oxygène (Figure 12) [33].

La décomposition par thermo-oxydation peut être décrite comme une succession de réaction chimique simple : initiation, propagation, branchement et terminaison [34]. Cette thermo oxydation du matériau produit un mélange gazeux composé de produits combustibles et incombustibles. Elle conduit, en fonction de la nature des matériaux, généralement à la formation en surface d'un résidu transitoire carboné ou inorganique où la concentration des produits d'oxydation est maximale. Une partie liquide peut également être générée lors du processus.

La décomposition par thermolyse de l'échantillon se caractérise comme lors de la thermo oxydation par la rupture de certaines liaisons du polymère sous l'effet de la chaleur.

Ce processus produit un mélange gazeux composé de produits combustibles et incombustibles.

La présence de gaz combustible, d'oxygène et d'une source d'ignition (une flamme, une étincelle, une particule incandescente, une température importante) va entrainer l'inflammation du matériau générant des produits de combustion et de la chaleur sous forme radiative et convective. Cette chaleur générée va avoir deux conséquences.

La première va permettre d'entretenir la décomposition du matériau. Celle-ci s'effectue par thermolyse car l'inflammation des gaz de combustion va induire au niveau de la flamme, la consommation de l'ensemble de l'oxygène présent. Le mécanisme de la combustion devient alors autoalimenté.

La seconde peut engendrer la propagation de l'incendie. La chaleur dégagée peut induire l'échauffement et la décomposition thermique des matériaux à proximité provoquant l'inflammation d'autres éléments.



Figure 12 : Etapes du cycle de combustion des polymères.

Il existe des différences importantes dans la décomposition des polymères selon leurs structures chimiques. Cinq possibilités peuvent être définies concernant la décomposition d'un polymère en fonction de sa structuration chimique et de ses constituants. [35]

Le polymère solide sublime directement en phase gazeuse sous l'effet de la chaleur Le polymère se ramollit ou fond puis se vaporise sans changement structurel. Le polymère se ramollit ou fond puis subit une décomposition thermique permettant la création de sous-produits gazeux (e.g. thermoplastique).

Le polymère est décomposé et forme des sous-produits liquides qui vont à leur tour se décomposer en créant des sous-produits gazeux (e.g. thermodurcissable).

Le polymère se décompose ce qui induit la création de sous-produits gazeux.

L'étude de la décomposition d'un matériau est primordiale. Elle est la base permettant d'élaborer des solutions permettant l'amélioration du comportement au feu des matériaux.

À la suite de ce constat, l'amélioration du comportement au feu des matériaux polymères peut se faire selon plusieurs voies.

La première consiste à l'utilisation de polymères, tels que certaines résines thermodurcissables (résine phénol/formaldéhyde) ou certains thermoplastiques (polyimide, polyétheréthercétone, aramide...), qui sont intrinsèquement résistants à la chaleur [36].

La seconde nécessite l'ajout de retardateurs de flamme réactifs. Ceux-ci sont généralement introduits dans le polymère lors de la synthèse (sous forme de monomères ou de polymères précurseurs) ou à un processus de post-réaction (greffage chimique). Ces retardateurs de flamme sont intégrés dans les chaînes de polymère.

La dernière comporte l'ajout d'additifs retardateurs de flamme directement dans des matrices polymères. Cette voie est la plus communément étudiée et utilisée commercialement. Ils sont généralement incorporés pendant le processus de transformation, lors de la polymérisation (thermodurcissable) ou par ajout directement dans la matrice polymère (thermoplastique) et ne réagissent pas à ce stade avec le polymère.

# B. Les retardateurs de flamme.

Historiquement la synthèse de matériaux retardateurs de flamme a précédé la compréhension du mécanisme du feu. L'utilisation de système améliorant le comportement au feu est connue depuis l'Antiquité où les Egyptiens utilisaient des minéraux comme l'argile pour rendre des tissus tel que le coton ou le lin plus « résistant » au feu [37]. L'histoire nous conte également quelques exemples antiques d'utilisation de système permettant d'améliorer le comportement au feu des matériaux comme le talc déposé sur des charpentes ou l'utilisation de l'alun (sulfate double d'aluminium et de potassium) en imprégnation du bois afin de prévenir les ravages du feu [38]. Nous pouvons également citer Nicolas Sabbatini qui

suggéra en 1638, l'utilisation d'argile et de gypse en tant qu'agents retardateurs de flamme pour les toiles peintes employées en tant que décors dans les théâtres.

C'est en 1735 que fut déposé le premier brevet concernant l'utilisation de retardateur de flamme à base d'alun, de borax et de vitriol [39]. Au début du XIXe siècle, Gay-Lussac suggéra l'emploi d'un mélange de phosphate d'ammonium, de chlorure d'ammonium et de borax pour l'ignifugation des textiles [40]. Depuis de nombreuses études ont été menées sur l'amélioration du comportement au feu des matériaux avec l'utilisation de retardateur de flamme. La Figure 13 montre l'évolution du nombre de publications référencées par Scifinder uniquement avec le mot clé « flame retardancy ». Ce qui donne une idée de l'essor de la recherche dans le domaine des retardateurs de flamme (Figure 13).



Figure 13 : Evolution du nombre de publication avec le topic flame retardancy (Scifinder nov. 2021).

# 1. Les mécanismes.

Actuellement, la tenue au feu des matériaux peut être optimisée :

- En augmentant leur résistance à l'ignition.
- En réduisant la propagation de la flamme par une dilution des gaz combustibles et/ou du comburant. Cette réduction est obtenue par émission d'un gaz inerte.
- En modifiant le régime de la flamme. Ce processus est obtenu par émission au sein de la phase gaz d'espèces gazeuses radicalaires qui agissent comme des agents de terminaison pour les réactions radicalaires en chaîne responsables de la flamme.

En diminuant le flux de chaleur émis lors de la combustion par abaissement du taux de « fuels » libérés dans la phase gaz et/ou en modifiant leur composition et donc leur pouvoir calorifique résultant de la dégradation du matériau [41].

En fonction du retardateur de flamme, différents mécanismes et modes d'action peuvent être mis en jeu. Ils peuvent agir grâce à des mécanismes chimiques et/ou physiques. De plus, ces mécanismes peuvent se présenter selon deux modes d'action complémentaire qui sont :

- Un mode d'action en phase gazeuse : l'action inhibitrice s'exercera au niveau de la flamme.
- Un mode d'action en phase condensée : l'action est liée à la perturbation de la dégradation thermique du matériau et/ou en formant une barrière protectrice Le Tableau 2 présente les principaux modes d'action des ignifugeants.

Tableau 2 : Principaux modes d'action des ignifugeants [42].

11 ...

. . .

.

Mécanismes d'action		Modes d'action	
Mécanismes physiques	Phase condensée	Refroidissement	
		Formation d'une couche protectrice	
	Phase gaz	Dilution	
Mécanismes chimiques	Phase condensée	Variation de la viscosité	
		Formation d'une couche charbonnée, expansée	
	Phase gaz	Inhibition radicalaire.	

#### Action en phase condensée. a)

L'action en phase condensée peut provenir de la décomposition de retardateurs de flamme, comme les composés hydroxydes métalliques, impliquant une réaction endothermique. Cette réaction endothermique entraine une réduction du flux de chaleur de la combustion des gaz vers le polymère. Cette action provoque une diminution de la température nécessaire pour entretenir ou provoquer la combustion, limitant ainsi l'émission de gaz combustibles par le polymère.

Certains retardateurs de flamme produisent un effet de barrière lorsqu'ils sont exposés au feu. Ils conduisent à la formation d'une couche protectrice solide limitant le transfert de chaleur. Certains composés vont induire la formation d'une couche céramique alors que d'autres vont permettre de produire un phénomène appelé intumescence, favorisant la formation d'une couche charbonnée, expansée communément appelée « char ». Cette couche permet d'isoler le matériau de la flamme et de l'oxygène limitant ainsi l'émission des gaz volatile inflammable produit par la dégradation du polymère.

D'autres composés, comme la silice, vont permettre d'accroitre la viscosité du polymère lors de sa décomposition et peuvent ralentir les émissions de composés volatiles combustibles. A contrario, certains retardateurs de flamme peuvent accélérer la rupture des chaînes du polymère. Cette réaction va provoquer une diminution de la viscosité du matériau et entrainer un phénomène de génération de goutte qui conduira au déplacement du matériau hors de la zone d'action de la flamme.

# b) <u>Action en phase gaz.</u>

L'action en phase gaz peut se manifester par la libération d'espèces ininflammables (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc...) issue de la décomposition thermique d'additifs contribuant à la dilution des gaz combustibles dans la phase gazeuse. Ce dégagement de gaz inertes diminue l'inflammabilité de la phase gaz. Une autre action consiste à la libération d'espèces actives produites par le retardateur de flamme ou ses produits de dégradation. Ces produits peuvent conduire à la libération de radicaux permettant un phénomène d'inhibition des réactions radicalaires à l'origine de la propagation de la flamme. Ainsi la réaction de combustion par coupure de la chaîne réactionnelle est ralentie.

Il est important de préciser que la présence d'ignifugeants peut retarder l'inflammation et dans certains cas provoque l'arrêt de la combustion, cependant ils n'empêchent pas la dégradation du matériau.

Les produits de décomposition (gaz et fumées) de l'ignifugeant s'ajoutent alors aux gaz dégagés par le polymère et ses adjuvants impliquant dans certains cas des problématiques d'opacité, de toxicité et de corrosivité [43]. Il faut également préciser que le choix du type d'additifs dépend de la nature du polymère, des conditions de mise en œuvre et/ou des propriétés et de la stabilité à long terme du matériau final.

# 2. <u>Les additifs retardateurs de flamme.</u>

Le Tableau 3 présente plusieurs systèmes permettant d'avoir une action ignifugeante sur les matériaux.

Tableau 3 : Principales classes	d'additif présentant une	e action « Flam	ne retardant » [44]
---------------------------------	--------------------------	-----------------	---------------------

Retardateurs de flamme	Modes d'action
Halogène	Capture en phase gazeuse des radicaux énergétiques H° et HO°, remplacé par X° de plus faible énergie
Azoté	Réticulation qui favorise la formation d'un char
	Décomposition endothermique
	Libération de gaz inerte (NH3)
	Dans le cas des sels : sublimation endothermique
	Décomposition endothermique
Minéraux	Dilution des gaz combustible
	Formation d'une couche barrière d'oxyde métallique avec piégeage de composé poly aromatique
Bore	Formation d'une couche protectrice vitreuse
	Formation d'une couche barrière
Phosphore	Libération d'acide
i nospilore	Phosphorylation
	Formation de radicaux PO°, PO2°, HPO° et capture des radicaux HO° et H°
Système intumescent	Formation couche expansée
	Barrière thermique et gaz
Graphite expansible	Effet barrière
(Intumescence physique)	Charbonnement
	Confinement des produits de décomposition
	Limitation de la mobilité des chaines
Oxyde métallique	Couche barrière
	Promoteur de char
	Limitation de la mobilite des chaines
Silice (SiO2)	Couche barriere
	Augmentation de la viscosité
	Procédé physica chimique en phase condensée
Nanotube de carbone	Haute viscosité
	Réseau interpénétré
Phyllosilicate	Effet barrière
	Charbonnement
	Confinement des produits de décomposition
Hydroxyde lamellaire double (LDH)	Couche d'oxyde résiduel
	Libération d'eau
	Dilution
	Effet endothermique
Montmorillonite (MMT)	Exfoliation dans le polymère
	Formation du char

Retardateurs de flamme Modes d'action

Ensuite quelques systèmes cités précédemment seront détaillés : les systèmes radicalaires et plus précisément les additifs halogénés, les systèmes utilisant des hydroxydes métalliques et les systèmes dit intumescents.

# a) Les systèmes radicalaires : les halogènes.

L'évocation de la famille des retardateurs de flamme halogénés renvoie aux composés chlorés et bromés. En effet, les composés iodés et fluorés ne sont pas utilisés dans le domaine du retard au feu car ils ne présentent pas d'effet significatif en tant que retardateur de flamme [44]. Ces composés et leurs produits de dégradation, en particulier les halogénures d'hydrogène, ont une action principalement chimique en phase gaz. Ils vont arrêter le processus radicalaire de combustion [45].

Lors de la combustion, des radicaux H° et °OH sont formés. Ces radicaux de hautes énergies sont responsables de la pérennité de la combustion. Les radicaux H° sont à l'origine des réactions de réticulation des radicaux libres dans la flamme et les radicaux °OH de l'oxydation de CO en CO<sub>2</sub>. Cette dernière réaction hautement exothermique est responsable en grande partie de la chaleur générée dans la flamme. (Équations A, B, C, D avec RH la représentation de la matrice polymère).

$$O_2 + H^{\circ} \rightarrow HO^{\circ} + {}^{\circ}O^{\circ}$$
 A

$$CO + HO^{\circ} \rightarrow CO_2 + H^{\circ}$$
 B

$$^{\circ}O^{\circ} + H_2 \rightarrow HO^{\circ} + H^{\circ}$$
 C

$$^{\circ}O^{\circ} + RH \rightarrow HO^{\circ} + R^{\circ}$$
 D

En présence de retardateurs de flamme halogénés, ces radicaux vont réagir avec les radicaux halogénés X° issus de la dégradation des additifs retardateurs de flamme halogénés (RX) créant des radicaux moins réactifs qui diminuent la cinétique de combustion (Figure 14).



Figure 14 : Mode d'extinction des espèces à base d'halogène libérées en phase gazeuse.

Les équations E, F, G, H présentent le mode d'action des retardateurs halogénés.

Etape de génération primaire des espèces actives :

$$R'X \rightarrow R'^{\circ} + X^{\circ}$$

Réactions d'inhibition des radicaux :

$$HX + H^{\circ} \rightarrow H_2 + X^{\circ}$$

$$HX + HO^{\circ} \to H_2O + X^{\circ}$$
 G

L'acide est régénéré par une réaction de transfert d'hydrogène à partir des espèces présentes dans la flamme

$$RH + X^{\circ} \rightarrow R^{\circ} + HX$$
 H

# b) <u>Les hydroxydes métalliques.</u>

Une autre voie permettant de développer une solution ignifuge, consiste à introduire dans le matériau des charges inorganiques hydratées de type hydroxyde métallique.

La classe des retardateurs de flamme « hydroxyde métallique » est principalement composée d'additifs inorganiques ou minéraux. Les plus courants sont l'hydroxyde d'aluminium (ATH) et l'hydroxyde de magnésium (MDH).

La Figure 15 présente le mode d'action de l'ATH. Le mode d'action des hydroxydes métalliques se résume en trois phénomènes [46]:

Le premier phénomène est la dégradation endothermique (équation I, J). Elle commence vers 180-200°C pour Al(OH)<sub>3</sub> et vers 300°C pour Mg(OH)<sub>2</sub> selon les équations cidessous :

$$2 \text{ Al}(\text{OH})_3 \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 (+1\ 050 \text{ kJ/kg}: réaction endothermique}) \qquad \qquad \text{I}$$

$$Mg(OH)2 \rightarrow MgO + H_2O (+1 050 kJ/kg: réaction endothermique)$$
 J

Le second est la formation d'une couche protectrice céramique composée d'oxydes métalliques. Le troisième phénomène se caractérise par la libération d'eau provoquant la dilution des gaz générés lors de la décomposition du matériau.



Figure 15 : Mécanisme du retardateur de flamme à base d'hydroxyde métallique [58].

Le principal inconvénient de ces additifs retardateurs de flamme est la charge élevée (généralement 35% à 65% en poids) nécessaire pour se conformer aux exigences de la réglementation feu des matériaux. Cette quantité de charge implique une diminution de leurs propriétés mécaniques telles que la résistance, l'allongement à la rupture ou les propriétés d'impact. Les composés minéraux sont largement utilisés dans les polyoléfines, les élastomères thermoplastiques, le poly chlorure de vinyle et les caoutchoucs même s'ils peuvent également être utilisés dans les plastiques techniques.

# c) <u>Les systèmes intumescents.</u>

Le concept d'intumescence est utilisé dans le domaine de l'ignifugation. Ces systèmes dit intumescents peuvent être obtenus à partir d'une série de réactions chimiques se produisant en temps opportun ou en utilisant des phénomènes d'expansion physique. Ce phénomène se réfère à la formation d'une structure expansée et alvéolaire. Cette structure peut être obtenue par un mécanisme chimique avec l'action combinée d'une source de carbone, d'un agent de gonflement ou d'expansion et d'un acide. D'autres mécanismes physiques peuvent conduire également à la formation d'un tel système comme par exemple ceux à base de graphite expansible.

La Figure 16 présente le mode d'action d'un système intumescent. Le développement de ce système conduit à la formation d'une couche charbonnée solide en surface du matériau appelée aussi char. La structure physique de cette couche (densité, cohésion, résistance à l'oxydation, propriétés d'isolation thermique, perméabilité) peut fortement affecter le processus de décomposition thermique. Ce résidu charbonné permet en effet d'isoler le matériau polymère non dégradé du flux thermique incident et de l'oxygène, et de limiter l'émission de gaz combustibles par emprisonnement [47] [48] [49].



Figure 16 : Combustion d'un polymère non ignifugé et mode d'action des systèmes intumescents [50].

# *C.* La toxicité, la corrosivité et l'opacité des retardateurs de flamme.

L'utilisation des retardateurs de flamme est devenue une solution facile permettant d'apporter une amélioration du comportement au feu du matériau. Mais sous cet aspect d'amélioration de la tenue au feu du matériau, un impact négatif des additifs dans la matrice, lorsqu'ils sont soumis à un scénario incendie, émerge depuis de nombreuses années. Des études ont montré les conséquences sur la toxicité, la corrosivité et l'opacité des fumées provoquées par ces mêmes retardateurs de flamme. Les retardateurs de flamme auraient tendance, en ralentissant la combustion d'un matériau, à dégager des gaz toxiques, première cause de décès lors d'un incendie [43]. De plus, l'ajout de retardateurs de flamme implique une problématique recyclage des matériaux et d'éventuel risque sanitaire liés à leurs toxicités.

Suite à ces différents constats, il est nécessaire de trouver des moyens d'évaluer le comportement au feu des solutions développées. Pour cela, différents essais de caractérisation ont été mis au point permettant le classement des matériaux vis-à-vis de leur réaction et/ou résistance au feu des matériaux.

# III. Les essais de caractérisation du comportement au feu des matériaux.

La réglementation vis à vis des incendies s'est créée, développée et enrichie au fil des drames. Tirant les leçons des expériences du passé, la réglementation évolue permettant de ne pas reproduire les drames d'antan. De nos jours, la réflexion n'est plus sur la progression de la réglementation suite à un drame mais la nécessité d'anticiper les scénarios afin d'apporter une solution avant que le drame ne se produise. Cette évolution vise à remplir trois objectifs.

Le premier objectif est de prévenir le feu ou de retarder le plus longtemps possible le déclenchement du « flashover », ce qui nécessite une diminution de la vitesse de propagation et du débit calorifique. Les réglementations du bâtiment et documents similaires applicables aux véhicules de transport prévoient généralement l'évacuation ou la mise en sécurité des occupants. En effet, il est nécessaire que le temps disponible pour l'évacuation soit supérieur au temps nécessaire pour l'évacuation (Figure 17).



Figure 17 : Évolution des contraintes réglementaires en fonction de la difficulté d'évacuation dans les différents moyens de transport [50]

Le second objectif est de protéger les individus des effets induits par un incendie qui vont ralentir l'évacuation. Il s'agira de limiter l'opacité et la toxicité des fumées.

Le troisième objectif est de minimiser l'impact du feu en maintenant le plus longtemps possible l'intégrité de différents éléments comme les systèmes de signalisation pour l'évacuation.

Il est donc important, en matière d'ingénierie de sécurité incendie d'inclure les effets des effluents du feu. Pour être exhaustif, il est nécessaire, en fonction des scénarios d'incendie, de combiner les informations sur le potentiel toxique des effluents du feu, des effets combinés du dégagement de chaleur et de la vitesse de perte de masse, de la densité de fumée, pour apprécier le risque lié à l'incendie.

Pour répondre à ces réglementations, des codes normatifs sont édictés, permettant de garantir la fiabilité des matériels et matériaux vis-à-vis du risque incendie en fonction de l'utilisation. Dans cette même philosophie, de nombreux laboratoires de recherche ont établi de nombreux protocoles d'essai afin d'étudier les mécanismes mis en jeu et d'élaborer de nouveaux matériaux répondant à un scénario feu spécifique. Les Underwriters Laboratories (UL) ont imposé, à travers le monde, des essais simples, qui sont la base d'un système de qualification pour les matières plastiques aux États-Unis où elles doivent être certifiées. L'obtention d'un classement dans les laboratoires UL donne lieu à la délivrance d'une « carte jaune » requise lorsque les matières doivent être utilisées, par exemple, dans la construction d'éléments du bâtiment et de matériels électriques.

Les professionnels de l'incendie (pompiers, assureurs...) et tous ceux qui sont amenés à faire des expertises sur des incendies réels considèrent généralement que chaque incendie a sa propre histoire et son propre développement, et qu'il est impossible de donner un modèle général [51]. Cette position, malheureusement véridique, étant énoncée, il faut néanmoins se donner des règles pour préparer des normes dont on saura qu'elles ne sont pas représentatives de l'ensemble des événements qui peuvent se produire.

Chacun de ces essais décrit dans les différentes normes reproduisent une situation représentative d'un scénario donné. Les paramètres de chaque essai doivent être spécifiés de façon telle que leurs reproductibilités puissent être assurées et que les résultats soient similaires, indépendamment du lieu ou de l'opérateur. Il est important de noter que les notions de réaction et de résistance au feu sont indépendantes et qu'il n'y a pas de hiérarchie entre les essais correspondants. Les termes de réaction et de résistance au feu font partie d'une terminologie aujourd'hui largement acceptée, tant en France, où elle sert de base à la réglementation, qu'à l'étranger.

Outre la problématique liée au scénario feu, il est important de souligner qu'une grande divergence est à noter entre les tenants des essais sur matériaux et ceux qui estiment que seuls sont valables les essais sur matériels. Une première constatation importante est qu'il n'est pas question, sauf exception, de faire des essais sur de grands matériels ou de grandes structures, pour des raisons évidentes de coût. Mais cet aspect n'est pas le seul qui entre en jeu. En effet, certaines instances comme les laboratoires des assurances des États-Unis (UL) développent l'hypothèse suivant laquelle l'emploi de matériaux de résistance au feu suffisante, suivant des critères définis, assurera à tout matériel constitué de ces produits un comportement satisfaisant. C'est ce qui est appelé procédure de présélection. Des objections sont généralement faites à cette position pour les raisons suivantes : la mise en œuvre d'un matériau peut modifier substantiellement ses propriétés intrinsèques, déterminées sur des éprouvettes pas toujours représentatives du produit fini. De plus, l'essor des technologies d'impression 3D a récemment mis en avant cette problématique de la mise en œuvre des matériaux. Les laboratoires (UL) ont reconnu dans une étude qu'il est nécessaire d'établir un nouveau programme de certification des matériaux utilisés en impression 3D. En effet, cette étude a démontré que l'impression 3D peut donner lieu à des performances de matériaux très différentes, voire critiques, en fonction des paramètres d'impression et de l'équipement d'impression [52].

Afin de répondre à la problématique incendie dans divers secteurs d'activité et de proposer des solutions ayant un comportement au feu acceptable pour la société, de nombreuses méthodes d'essai ont été élaborées permettant de caractériser et de classifier le comportement au feu des matériaux ou matériels. Ces méthodes d'essai permettent également d'accompagner le secteur de la recherche pour le développement de nouvelle solution ayant un comportement au feu amélioré.

Ces différentes méthodologies seront classées ici en deux catégories : les méthodologies utilisant des test nommés « petite échelle » c'est-à-dire à l'échelle laboratoire et les essais dits « grande échelle ». La différence majeure entre les essais est la taille des échantillons mais également les flux thermiques associés qui restent modérés pour les tests à petite échelle. Depuis quelques années, de nombreux secteurs notamment les laboratoires de recherche ont mis au point divers bancs d'essai à échelle intermédiaire. Ces bancs d'essai se basant sur des méthodologies déjà établies ou en se basant sur des scénarios feu originaux ont plusieurs objectifs : le premier est d'accompagner le secteur industriel en effectuant une présélection des solutions avant la validation sur méthodologie normalisée. Le second objectif est la compréhension des phénomènes mis en jeu avec la possibilité d'instrumenter les bancs d'essai aboutissant à améliorer le comportement au feu des matériaux.

Ci-dessous seront présentés plusieurs outils permettant l'étude du comportement au feu des matériaux. On peut distinguer des outils définis comme des tests petites ou grandes échelles ou encore des développements de tests moyennes échelles.

# A. Test feu petite échelle basé sur la normalisation.

Dans cette partie, trois principaux tests utilisés en laboratoire permettant de caractériser le comportement au feu des matériaux seront présentés :

- Le Mass Loss cône permettant de caractériser la réaction au feu des matériaux
- Le test UL 94 permettant de classifier les matériaux selon la propagation de la flamme et le comportement du matériau vis-à-vis de l'inflammation de celui-ci.
- Le test glow wire spécifique au test pour le matériel électrique.

# 1. ISO 5660 Cône calorimètre [53].

Le test décrit dans la norme ISO 5660 : Cône calorimètre, est la méthode feu petite échelle la plus importante dans le domaine des essais feu (Figure 18a). Cet essai permet d'évaluer la contribution d'un matériau sur la vitesse d'évolution de la chaleur et de la fumée lorsqu'il est soumis à un scénario incendie. Pour ce faire, lors de cet essai, sont déterminés le débit calorifique, l'une des plus importantes variables pour déterminer le danger d'incendie et le dégagement dynamique de fumée.

Le flux de chaleur appliqué pendant toute la durée de l'essai à l'échantillon est purement radiatif et permet de simuler différents scénarios 'feu' : d'un flux de 25 kW/m<sup>2</sup> simulant un début d'incendie, à un flux de 75 kW/m<sup>2</sup> où le stade de post-flashover est atteint.

Se basant sur cet essai, une dérive de ce test fut élaborée permettant au laboratoire de recherche d'évaluer la réaction au feu des matériaux selon la norme ISO 13927 (Figure 18b). Ce test nommé Mass Loss cône permet de mesurer le flux de chaleur grâce à une thermopile calibrée au méthane et non à un suivi par déplétion d'oxygène.



Figure 18 : Schémas : a) cône calorimètre selon ISO 5660 b) Mass los scone selon ISO 13927

# 2. <u>UL 94 [54].</u>

Le test UL 94 permet d'évaluer l'inflammabilité des matériaux par application d'une flamme directe. Ce test évalue à la fois la durée de combustion et d'incandescence résiduelle et la génération de gouttes enflammées. Ces dernières, provenant de l'échantillon lors de l'essai, exposent le potentiel de propagation de l'incendie par contact direct. L'application de la flamme s'effectue directement sur un spécimen monté verticalement pour les essais V ou horizontalement pour les essais H (Figure 19). Le temps d'application de la flamme est de 2 fois 30 secondes pour l'essai de classification en position horizontale et 2 fois 10 secondes pour l'essai de classification en position verticale.



Figure 19 : Description des tests UL 94.

Le Tableau 4 présente les critères utilisés pour établir le classement UL94 pour le test vertical. Les matériaux reçoivent des rangs allant de VO pour un matériau possédant de bonnes propriétés feu à non-classé (NC) pour les matériaux n'ayant aucune tenue face à l'application d'une flamme.

Tableau 4 : Critères de classement des matériaux d'après le test UL-94

Critères		V1	V2
Temps de post-combustion pour chaque échantillon pris séparément t1 ou t2	≤10s	≤30s	≤30s
Somme des temps de post-combustion des 5 échantillons (t1 + t2)	≤50s	≤250s	≤250s
Somme du temps de post combustion des 5 échantillons (t2) et du temps de post-incandescence (t3) pour chacun des 5 échantillons		≤60s	≤60s
Post-combustion ou post incandescence d'un échantillon en entier	Non	Non	Non
Inflammation du Coton par des chutes de particules ou gouttes enflammées	Non	Non	Oui

# 3. <u>Glow wire [55].</u>

Historiquement, de nombreuses méthodes ont été développées pour évaluer l'inflammabilité et la résistance au feu des matériaux. Ces méthodes dites « méthodes de test à la flamme directe » impliquent l'exposition du matériau à une flamme. En 1980, la
Commission Internationale de l'Electricité (CEI) a établi une nouvelle méthodologie d'essai. Celle-ci complète les sources d'inflammation utilisées lors des essais de caractérisation du potentiel d'inflammation des matériaux. Cet essai au fil incandescent (ou glow wire test en anglais) permet de simuler les effets d'échauffement survenant dans un équipement électrique défectueux provoquant une surchauffe localisée. Cette méthode d'essai est dite « méthode de test à la flamme indirecte » car elle fait appel à une source de chaleur non enflammée.

L'échauffement représentatif d'un dysfonctionnement est simulé par un fil de nichrome sous tension. Une force de 1 newton est appliquée entre l'échantillon et le point chaud afin d'assurer un bon contact entre la zone chaude et l'échantillon (Figure 20).



Figure 20 : Description du test Glow wire.

L'ensemble des essais feu petite échelle basés sur la normalisation ne permettent pas de simuler l'ensemble des scénarios feu. Pour pallier ce constat, de nombreux tests dit « grande échelle » ont été élaborés permettant de caractériser le comportement au feu des matériaux/matériels de grande dimension à des flux de chaleur plus ou moins importants.

# B. Développement des bancs d'essai feu à échelle réduite.

Les essais au feu, basés sur la normalisation, visant à évaluer la réaction et la résistance au feu des matériaux prennent généralement beaucoup de temps et sont coûteux. Force de constater que les besoins d'évaluation et de compréhension des phénomènes mis en jeu sont essentiel, le secteur de la recherche a développé une nouvelle approche permettant d'évaluer le comportement au feu des matériaux. Celle-ci consiste à réaliser des expériences sur des bancs d'essai à l'échelle laboratoire. Cette méthodologie en plus de permettre la caractérisation du comportement au feu, permet d'étudier les mécanismes d'action des phénomènes mis en jeu par l'application de scénario spécifique et par l'instrumentation des bancs d'essai. Cette approche a de nombreux avantages. Celle-ci est plus polyvalente et plus efficace en termes de temps et de coût. Un autre avantage à l'élaboration de banc d'essai, est la mesure de paramètres déterminant pour l'élaboration de modèle. Ces modèles permettant de simuler un scénario incendie et de prévoir le comportement des matériaux et matériel à plus grande échelle.

Dans cette section seront présentés les tests dit « grand échelle » basés sur la normalisation et le test à échelle réduit associé. L'ensemble des tests seront classés ici selon le domaine d'application du matériel/matériau

# 1. <u>Caractérisation de la réaction au feu des câbles électriques.</u>

La norme NF EN 50399 décrit une méthode d'essai permettant de caractériser la réaction au feu des câbles électriques soumis au feu. Cette méthode d'essai décrit un essai au feu, où plusieurs câbles sont montés sur une échelle en position verticale. Ce dernier permet d'observer la propagation des flammes le long des câbles. Il est également possible de visualiser la propagation de l'incendie aux zones adjacentes en suivant le débit thermique libéré par la combustion des câbles (Figure 21).



Figure 21 : Représentation du test décrit dans la norme NF EN 50399 [56].

Sur la base de cette norme, un banc d'essai a été développé afin d'imiter à échelle réduite le comportement au feu de câbles simulés [57]. Le spécimen à tester est une longue bande de revêtement extérieur sur laquelle la propagation de la flamme et le taux de libération de chaleur lors de la combustion peuvent être étudiés. Il a été démontré qu'il est possible de corréler les valeurs de pHRR, THR et la longueur endommagée de l'essai à grande échelle avec les résultats de l'essai à petite échelle nouvellement développé (Figure 22). Cela permet de définir des critères pour prédire la classification Euroclass sur la base des résultats de l'essai à petite échelle

a)



Figure 22 : Représentation de l'appareil d'essai (a) et schématisation latérale de l'essai (b).

2. <u>Caractérisation du comportement au feu des produits de construction.</u>

# a) <u>Réaction au feu : SBI (Single Burning Item).</u>

La norme NF EN 13823 décrit la méthodologie permettant de caractériser la réaction au feu des produits de construction (hors revêtements de sol) à la suite d'une sollicitation thermique provoquée par un objet isolé en feu. Lors de cet essai, une éprouvette constituée de deux ailes verticales positionnées en angle droit est exposée à la flamme simulant un feu de poubelle positionné dans le coin d'une pièce. La réaction au feu du matériau est évaluée en suivant la production de chaleur, la production de fumées provoquée par la combustion du matériau. Lors de l'essai sont également suivies visuellement la propagation latérale du front de flamme et la chute de gouttelettes et de particules enflammées (Figure 23).



Figure 23 : Photo prise lors d'un test SBI (Single Burning Item) selon la norme NF EN 13823 (effectis® France) [58].

Sur la base de cette norme, un banc d'essai à l'échelle 1/3 a été élaboré (Figure 24). Ce banc d'essai mesure tous les paramètres définis dans la norme et a été conçu pour effectuer des tests sur des échantillons de 0,17 x 0,5 m<sup>2</sup> pour le premier panneau et de 0,33 x 0,5 m<sup>2</sup> pour le second (longueur et largeur des échantillons standards divisées par trois). La partie de mesure de l'appareil (tube de mesure) est instrumentée comme le test original. Une étude sur différentes références a permis de corréler les résultats obtenus sur le banc d'essai avec les valeurs obtenues sur le test normé [59] [60].



Figure 24 : Small Scale Single Burning Item : Test développé au laboratoire UMET ISP R2Fire.

Lors des essais avec ce banc, il a été possible de cartographier l'évolution de la température sur un échantillon et visualiser la propagation de la chaleur lors d'un essai. Pour

ce faire, différents thermocouples ont été disposés sur l'échantillon [61]. D'autres dispositifs peuvent aussi être utilisés sur ce banc d'essai comme l'installation d'un dispositif d'analyse des gaz produits lors d'un essai.

# b) <u>Résistance au feu : Four de résistance au feu.</u>

Diverses normes définissent un scénario évaluant la résistance au feu des matériaux/matériels pour les produits de construction (ISO 834, UL1709, UL263...). Les différentes méthodologies d'essai décrites dans ces normes permettent d'éprouver un matériau ou un matériel lorsqu'il est soumis à un scénario feu spécifique.

Ces essais permettent d'évaluer plusieurs critères de performances :

- La résistance mécanique du matériau/matériel qui correspond à l'aptitude à résister à l'action du feu sans perdre ses capacités de résistance structurale.
- L'étanchéité aux flammes et aux gaz chauds qui décrit l'aptitude d'un élément séparatif de limiter en cas d'incendie, la propagation de celui-ci.
- L'isolation thermique qui est l'aptitude d'un élément séparatif de limiter l'augmentation de la température sur la face non exposée à l'incendie.

Les scénarios feu sont caractérisés dans ces différentes méthodologies par des élévations de température en fonction du temps. Nous citerons ici la norme ISO 834 représentant un scénario incendie basé sur l'inflammation de matériau cellulosique et la norme UL 1709 représentant un scénario incendie basé sur l'inflammation d'hydrocarbure (Figure 25).

Au cours de cet essai, il est possible de tester des matériaux ou du matériel. Les éprouvettes peuvent être disposées en position verticale ou horizontale afin d'être le plus représentatif de la configuration réelle pendant l'essai. La dimension des éprouvettes d'essai peut également être variable. Le matériel (porte, vitrage...) est installé sur une paroi du four permettant d'effectuer l'essai dans les conditions du scénario définies.

L'élévation de la température dans le four est provoquée par différents brûleurs au propane. Un nombre défini de brûleurs permet d'obtenir, dans le four, une température homogène.



Figure 25 : Evolution de la température en fonction du temps pour les scénarios décrits dans la norme ISO 834 et UL 1709

Afin de simuler au laboratoire ces scénarios, un four petite échelle permettant d'évaluer la résistance au feu de matériau a été conçu. Celui-ci permet d'imiter les courbes température/temps liées au feu de cellulose ou au feu d'hydrocarbure. Le four est équipé de deux brûleurs à gaz (brûleurs à propane de 20 kW). La dimension de l'échantillon pour cet essai est de 100 mm par 100 mm ayant différentes épaisseurs. Celui-ci est disposé verticalement. Ce four est doté d'une fenêtre en quartz permettant de visualiser l'évolution de la surface de l'éprouvette exposée au scénario feu. De plus, un nouveau protocole dynamique a été développé pour des besoins de mesure de résistance d'un revêtement intumescent lors d'un essai au feu. Pour la mise en place de cette méthodologie, le four est muni d'un système de jet d'air ou de jet d'azote délivrant un flux créant ainsi une turbulence convective importante. Ce jet impacte la surface du résidu expansé permettant de tester in situ la résistance de celui-ci (Figure 26) [59].



Figure 26 : Représentation schématique d'un essai de four à petite échelle équipé de l'essai de jet.

# 3. <u>Caractérisation du comportement au feu des produits aéronautiques.</u>

La norme ISO2685 fournit des indications sur la méthode d'essai permettant de déterminer la résistance au feu de toutes les structures situées dans des zones désignées comme "zones de feu" dans le domaine aéronautique. L'objectif de cette méthodologie est de déterminer le temps que le matériau est capable de résister à l'application d'une flamme « standard ». Dans la norme, le temps défini pour la validation de l'essai est de 5 minutes.

Une flamme délivrée par un brûleur à gaz propane calibré à une température de 1100°C avec un flux thermique de 116 kW/m<sup>2</sup> est appliquée sur l'éprouvette. La taille de celleci est de 300mm par 300mm et est placée en position verticale.

Une autre méthodologie est décrite dans la norme FAR25.856(b). Celle-ci définit une méthode déterminant les caractéristiques de résistance à la combustion d'un matériau lorsqu'il est exposé à une flamme nue de haut flux. Cette spécification permet de démontrer la non-pénétration de la flamme à travers les matériaux en position verticale. La taille de l'éprouvette est de 600mm par 600mm. Le brûleur alimenté en kérosène délivre une flamme à une température de 1038°C avec un flux thermique mesuré de 182 kW/m<sup>2</sup> [62].

Dans le domaine aéronautique, la résistance au feu des composants, des équipements et de la structure situés dans des "zones d'incendie" (par exemple, les compartiments contenant les moteurs principaux et les groupes auxiliaires de puissance) est conventionnellement évaluée selon la norme internationale ISO 2685. L'essai est établi sur la base d'une réussite ou d'un échec, de sorte qu'un élément est considéré comme ayant réussi son essai au feu s'il est capable de maintenir sa fonction de conception après l'exposition aux flammes pendant un laps de temps spécifique.

Pour évaluer les matériaux avec et sans protection contre le feu (revêtement intumescent) dans le domaine aéronautique, deux bancs à échelle réduite ont été développés pour imiter l'ISO 2685. Le premier permet un impact horizontal de la flamme sur un échantillon en position verticale [62](Figure 27). Le second quant à lui a un impact de la flamme verticale sur un échantillon positionné horizontalement [63] (Figure 28).

Les dimensions de l'échantillon ont été réduites permettant de tester des éprouvettes de 100mm par 100mm pour les échantillons positionnés verticalement ou 120mm par 120 pour les échantillons positionnés horizontalement. Le flux appliqué à l'échantillon est de 116 kW/m<sup>2</sup>. Le flux de chaleur peut également atteindre 182 KW/m<sup>2</sup> pour mimer l'essai décrit dans

la norme FAR25.856(b). Ces bancs sont équipés de caméra infrarouge afin de mesurer les températures sur la face arrière de l'échantillon. Lors des essais, il est possible de suivre le comportement de l'échantillon comme la déformation, la délamination des matériaux composites ou la fissuration de celui-ci. Ce banc permet aussi d'effectuer des essais dit « shutter » avec un temps d'exposition limité. Ces essais rendent possible les analyses post mortem conduisant à l'étude des mécanismes d'action mis en jeu lors de l'application du scénario feu.



(a): Photo du banc d'essai.

(b): Description du banc d'essai.

(c): Zone de calibration fluxmètre refroidi à l'eau.

(d): Test feu sur échantillon.

(e): Photo de l'impact du brûleur sur un échantillon.

(f) : Évolution du transfert de chaleur observé sur la face avant à travers la flamme avec la caméra IR placée devant l'échantillon

Figure 27 : Présentation du banc d'essai small scale vertical propane test.



Figure 28 : Présentation du banc d'essai small scale horizontal propane test.
4. <u>Caractérisation du comportement au feu des produits ferroviaires /</u> maritimes.

L'étude de la propagation de la flamme est un test important dans le domaine ferroviaire et maritime. Nous pouvons citer ici deux normes permettant la comparaison des performances de matériaux, composites ou assemblages essentiellement plats, qui sont utilisés principalement comme surfaces exposées. Ces normes sont :

- La norme ISO 5658 : Propagation latérale sur les produits de bâtiment et de transport en position verticale.
- La norme ASTM E1321 : Méthode d'essai standard pour déterminer les propriétés d'inflammation des matériaux et de propagation de la flamme.

Les principales différences entre la norme ISO 5658 et la norme ASTM E1321 sont les suivantes : l'ISO 5658 se limite à tester la propagation de la flamme sur des spécimens verticaux et n'inclut pas la mesure de la quantité de chaleur libérée lors de la combustion des échantillons.

Pour les deux essais, les données sont générées à partir de la mesure de la propagation latérale de la flamme le long de la surface d'un spécimen orienté verticalement. L'éprouvette d'essai est soumise à un gradient de flux radiatif en présence d'une flamme pilote (Figure 29).



Figure 29 : Schéma du dispositif d'essai du test selon la norme ISO 5658-2.

Pour exemple, lors de la caractérisation des matériaux pour le domaine ferroviaire, la norme EN 54545-2 définit les exigences du comportement au feu des matériaux et des composants utilisés dans les véhicules ferroviaires. Dans cette norme, les limites du flux de chaleur critique à l'extinction (CFE : Critical heat Flux at Extinguishement) sont définies en fonction de l'application des matériaux dans l'environnement. La méthode de mesure permettant l'évaluation de ce paramètre est présentée par la norme ISO 5658.

Dans le cadre d'une étude sur le suivi de la propagation de flamme sur des produits bois, une adaptation de l'appareil d'essai ASTM E 1321 a été proposée (Figure 30). Une étude permettant de corréler les résultats obtenus avec l'essai normé a montré que le banc d'essai s'est avéré efficace pour mesurer les propriétés de propagation de la flamme. On note tout de même les limites de l'essai dicté par la réduction d'échelle [64].



Figure 30 : Appareil "RIFT (Reduced scale Ignition and Flame spread Test) pour l'essai d'allumage et de propagation de la flamme.

# *C.* Développement de bancs d'essai feu originaux pour l'étude du comportement au feu des matériaux.

De nombreux bancs d'essai basés sur des standards ont été élaborés. Leur objectif est de réduire les coûts de développement de nouvelle solution. Le second objectif est la possibilité d'instrumenter les essais afin d'étudier les phénomènes se produisant lors des essais.

Au-delà des adaptations de bancs d'essai normés, de nombreux chercheurs ont également développé des démarches originales afin d'étudier le comportement au feu selon des scénarios feu spécifiques afin d'étudier les comportements des matériaux selon des contraintes spécifiques.

Dans ce cadre, nous citerons ici deux exemples de développement de bancs d'essai originaux :

Le premier concerne le développement d'un banc d'essai, contrôlant les conditions limites lors de l'essai, rendant possible l'étude de revêtement intumescent.

Le second concerne le développement d'un essai pouvant déterminer la limite d'inflammabilité des matériaux ignifuges minces dans les environnements de microgravité.

# 1. <u>Développement d'un banc d'essai permettant l'étude de revêtement</u> <u>intumescent [65].</u>

De nombreux chercheurs ont remis en question la pertinence des essais sur les produits intumescents standards effectués au four de résistance au feu en raison des coûts d'exploitation élevés, de la faible répétitivité et des conditions limites thermiques inappropriées [66]. Dans le cadre de l'étude des revêtements intumescents, nous pouvons citer également les essais effectués au cône calorimètre. Malgré sa large utilisation pour l'étude du comportement au feu des produits intumescents, cet essai souffre d'incertitudes en termes de flux thermiques nets absorbés par l'échantillon au cours du processus de gonflement. En effet, le flux thermique externe évolue au fur et à mesure que la surface exposée du revêtement se rapproche du système générant le flux de chaleur. Afin de surmonter les défis et les lacunes des essais au feu classique, un banc d'essai permettant l'étude de revêtement intumescent a été développé (Figure 31). La méthodologie utilisée avec ce banc d'essai, est basée sur le contrôle des conditions limites thermiques imposées à la surface exposée des échantillons. Pour ce faire, un système de mouvement linéaire contrôlé par ordinateur, permet le contrôle de la position relative entre un ensemble de panneaux radiants et l'échantillon testé. L'objectif étant d'étudier le début du gonflement et d'évaluer l'efficacité des revêtements intumescents. Ce banc d'essai a été instrumenté afin de caractériser la réponse thermique et physique des revêtements intumescents pendant l'exposition au flux radiatif en mesurant, en temps réel, l'épaisseur du revêtement gonflé, la température de la surface exposée, et le profil de température dans son épaisseur.

Le développement de ce banc a permis d'accroitre la compréhension du processus de gonflement des revêtements intumescents. De plus, une méthodologie expérimentale a été proposée permettant d'analyser l'efficacité des revêtements intumescents en particulier, sous application de différents flux thermiques (10-90 kW/m2) ayant une épaisseur initiale de 1 à 3mm.

De plus, sur la base des résultats expérimentaux obtenus, un modèle de transfert thermique a été étendu afin de simuler la réponse thermique et physique des revêtements intumescents dans les conditions d'études spécifiées. Ce modèle développé est capable de décrire de manière générale le transfert de chaleur à travers des revêtements intumescents en prédisant l'évolution du profil de température de la surface au support.



 Figure 31 : Description du banc d'essai développé pour l'étude de revêtement intumescent [65].
 <u>Développement d'un essai pouvant déterminer la limite d'inflammabilité</u> des matériaux ignifuges minces dans les environnements de microgravité [67].

Dans les missions spatiales habitées, le point le plus important est de garantir la sécurité des passagers. L'un des points critiques identifiés dans les vols spatiaux est la sécurité incendie. L'étude du comportement au feu des matériaux en environnement de microgravité est difficile. L'étude expérimentale nécessite, par exemple, d'effectuer des essais par vol parabolique permettant de se placer pendant 20 secondes en microgravité.

Dans le cadre de l'étude de l'inflammabilité des matériaux ignifuges dans un environnement de microgravité, un essai a été développé afin de prédire le « MLOC » (Minimum Limiting Oxygen Concentration) sans à avoir à mener des expériences en microgravité.

Cette étude se base sur l'inflammabilité d'un matériau dans un écoulement opposé.

Le principe de cette expérimentation s'effectue en deux étapes.

La première étape consiste à effectuer des essais dit de soufflage. Les paramètres clés de ces essais sont la teneur en oxygène et la vitesse d'écoulement en flux opposé. Les résultats de ces essais sont utilisés pour obtenir différentes données qui sont le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation.

La seconde étape est l'utilisation d'un modèle développé permettant de prédire quantitativement la différence entre les résultats d'inflammabilité obtenue en gravité terrestre et la valeur d'inflammabilité en microgravité.

Dans le monde de la recherche, il existe également de nombreux exemples d'adaptation de bancs d'essai comme l'adaptation d'un test LOI permettant d'étudier la réaction au feu sous différentes concentrations d'oxygène déterminées au test LOI [68].

# IV. <u>Conclusions et stratégies.</u>

Nous avons constaté dans ce premier chapitre que les incendies sont dévastateurs, que les conséquences sont catastrophiques pour les personnes et les biens. D'autant plus qu'il n'existe pas qu'un seul type de scénario feu mais bien un nombre indéfini lié au nombre de facteurs participant au déclenchement et au déroulement de celui-ci.

Les causes de ces incendies sont diverses et impliquent presque systématiquement des matériaux polymères. En effet, leurs exceptionnels propriétés, en font des matériaux utilisés dans de nombreux domaines mais ils sont très inflammables et sont de très bons vecteurs de propagation de l'incendie.

Face à ce constat, afin de limiter les conséquences de l'incendie, de nouveaux matériaux ayant un comportement au feu amélioré ont été développés. Pour ce faire, de nombreuses démarches d'amélioration du comportement au feu des matériaux polymères impliquant des retardateurs de flamme sont mises au point.

Afin de valider le comportement au feu des nouveaux matériaux, selon un scénario spécifique répondant au domaine d'utilisation, de nombreux essais s'appuyant une normalisation ont été établis. Cependant, ces essais présentent de nombreux inconvénients dont l'un d'eux concernent la compréhension des phénomènes. Pour pallier cela, de nombreux laboratoires ont développé des bancs d'essai instrumentés à échelle laboratoire afin de répondre à cette demande de compréhension des phénomènes.

Les travaux de recherche présentés ici ont pour objectif le développement de nouveaux systèmes offrant une amélioration du comportement au feu. Le manuscrit est divisé en quatre parties distinctes. La première partie se concentre sur l'étude de nouvelles solutions améliorant la réaction au feu. La deuxième partie traite de l'anisotropie d'un système intumescent à base de graphite expansible et décrit de nouvelles approches expérimentales innovantes pour visualiser cet effet. La troisième partie présente l'étude de nouveaux concepts améliorant la résistance au feu des matériaux. Enfin, la dernière partie décrit la conception de bancs d'essai instrumentés à petite échelle pour accompagner la communauté feu dans la compréhension des mécanismes impliqués lors de scénarios d'incendie définis.

## V. <u>Références bibliographiques.</u>

- [1] N. Smith The seven ages of materials, E&T Engineering and Technology, 9 septembre 2019 https://eandt.theiet.org/content/articles/2019/09/the-seven-ages-of-materials/ (2022).
- [2] PlasticsEurope. Plastics., the Facts 2013 to the Facts 2019. An analysis of European plastics production, demand and waste data, https://www.plasticseurope.org/fr/resources/market-data, 2022.
- [3] PlasticsEurope., Market research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH., https://www.plasticseurope.org/fr/resources/market-data., 2022.
- [4] N. Brushlinsky, «CTIF Association internationale des services d'incendie et de secours,» n°24 2019 Center of fire Statistics (2022).
- [5] https://www.usfa.fema.gov/data/statistics/#tab-4, 2022.
- [6] R. Fash, NFPA921 Guide for fire and explosion investigation, NFPA, 2017(2022).
- [7] https://www.nfpa.org/News-and-Research/Publications-and-media/Press-Room/Reporters-Guide-to-Fire-and-NFPA/All-about-fire#tri, 2022.
- [8] NFPA 921, Guide for Fire and Explosion Investigations, 2021.
- [9] S. Roblin. Etude numérique de l'auto-inflammation des solides par simulation numérique directe : application au polyméthacrylate de méthyle. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechique Poitiers, 2016.
- [10] «https://www.ctif.org/news/what-compartment-fire-behavior-training,» 2022.
- [11] C. E. Hartin, «Fire Development and Fire Behavior Indicators,» EFO, MIFireE, CFO CFBT-US, LLC.
- [12] J.bond Sources of Ignition" Flammability Characteristics of Chemicals and Products (1st Edition) Butterworth-Heinemann, Stoneharn, Massachussetts, USA, 1991, pp 156.
- [13] F. Jacques, Méthodologie expérimentale pour la détermination des limites d'emploi des équipements de protection individuelle des sapeurs-pompiers - Application à la lutte contre le feu par des essais sur l'Homme en conditions opérationnelles, 24 juin 2008.
- [14] S. Gryson, The cone calorimeter by V.Brabrauskas Heat release in fires chap 4 61-91, V. intersceince communication.
- [15] S. Gryson, Non combustibility by V. Brabauskas Heat release in fires chap 8 257-264, V. intersceince communication.
- [16] C. Vincent. Caractérisation du comportement au feu des matériaux de l'habitat : Influence de l'effet d'échelle.. Chimie. Université de Montpellier, 2016.
- [17] D. A. Crowl, J. F. Louvar Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications, Fourth edition. Chemical industry 2019.
- [18] V. Brabauskas Ignition handbook chap 11 Characteristics of external ignition sources Fire Science Publishers p497 577.
- [19] T.A. Roberts, I. Buckland, L. C. Shirvill, B. J. Lowesmith and P. Salater. Design and protection of pressure systems to withstand severe fires, Process Safety and Environmental Protection, Volume 82, Issue 2, 2004.

- [20] H. Prétel, Contribution à l'étude de la dynamique des incendies en milieu confiné et mécaniquement ventilé, Mémoire d'habilitation à diriger des recherches. 2016.
- [21] C. Flatley. Flashover and backdraft : A primer. Fire Engineering, 156(3), 65.2005.
- [22] A. Carrau, E.Bernuchon, S.Descourriere, Développement d'une méthodologie d'évaluation des effets thermiques et toxiques des incendies d'entrepôt DRA-03 : Spécificités des entrepôts au regard de l'incendie, INERIS, Juin 2000.
- [23] Rapport d'étude DRA 71 Opératon B , Proposition d'une methode semi-quantitative d'évaluation des probabilités d'inflammation INERIS 2015.
- [24] Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs (DRA-76) Modélisations de feux industriels. INERIS 2015.
- [25] R. L. ALPERT and E. J. WARD Evaluation of Unsprinklered Fire Hazard. Factory Mutual Research Corporation, Norwood, Safety Journal, 7 (1984) 127 - 143.
- [26] B. Galmiche, Caractérisation expérimentale des flammes laminaires et turbulentes en expansion, 29 Sep 2014.
- [27] Incendie et lieu de travail Prévention et organisation dans l'entreprise, ED 990 INRS.
- [28] Rapport d'étude Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs (DRA35) Toxicité et dispersion des fumées d'incendie phénoménologie et modélisation des effets, INERIS 2015.
- [29] «https://www.reseau-canope.fr/risquesetsavoirs/le-feu-dans-tous-ses-eclats.html,» 2022.
- [30] «L'essentiel sur l'incendie sur le lieu de travail,» INRS, vol. ED 6336.
- [31] «https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/flash/flashs-aria/attention-aux-fumees-dincendie/,» 2022.
- [32] D.J. Irvine, J.A. McCluskey, I.M. Robinson, Fire hazards and some common polymers, Polymer Degradation and Stability, Volume 67), pp. 383-396, March 2000.
- [33] C. VAGNER, Chimie de la combustion des polymères et ignifugation, Technique de l'ingénieur Réf. : AF6049 V1 Sciences fondamentales | Physique Chimie.
- [34] L. Bolland, Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation, Transactions of the Faraday Society volume 42 p244-252, 1946.
- [35] D. Drysdale, An Introduction to Fire Dynamics, Second Edition, John Wiley & Sons, Chichester, 2002.
- [36] A.Ramgobin, G.Fontaine, S.Bourbigot Thermal Degradation and Fire Behavior of High Performance Polymers, Polymer Reviews, 2019.
- [37] https://theconversation.com/lutter-contre-le-feu-de-legypte-antique-a-notre-dame-de-paris-117869 2022.
- [38] J.-F. Fino, Le feu et ses usages militaires, Gladius, IX, pp. 15-30, 1970.
- [39] Cotton Products Research: Durable Press and Flame Retardant Cotton, 2004.
- [40] M. G. Lussac, Note sur la Propriété qu'ont les matiéres salines de rendre les tissus incombustbles. Annales de chimie et de physique tome XVIII p211, 1821.

- [41] S. Bourbigot, Procedes d'élaboration, caractérisation et modelisation de matériaux polymères à propriétés retardatrices de flamme, habiitation à diriger les recherches, 1998.
- [42] R. Delobel, L'ignifugation: les différetes statégies., Lille: in Acts du 6éme Congrés Européen sur l'Ignifugation des Matéraux Polyméres, 1997.
- [43] H. Shirley Molyneux, The effect of gas phase flame retardants on fire effluent toxicity, Polymer Degradation and Stability, 2014.
- [44] L. FERRY, Retardateurs de flammes RF des matériaux polymères, Technique de l'ingéneur ref AM3237V2, 2016.
- [45] L. Costa, Performance and Mechanisms of Fire Retardants in, Polymer Degradation and Stability, 20 271-294, 1988.
- [46] L. Watson, A Study of the Mechanism of Flame Retardance and Smoke Suppression in Polymers Filled with Magnesium hydroxyde, Polymer Degradation and Stability Volume 30, Issue 1, Pages 73-87, 1990.
- [47] D. Marchal, Effect of intumescence on polymer degradation, Polymer Degradation and Stability, 1994, 44(3), p263-272.
- [48] J.Alongi, Z. Han, S. Bourbigot, Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review, Progress in Polymer Science, 2015, 51, p28-73.
- [49] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery, Recent advances for intumescent polymers, Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(6), p499-511.
- [50] R.DELOBEL, Comportement au feu des composites., Technique de l'ingénieur. Réf. AM 5330.Certainement ! Veuillez me fournir le document que vous souhaitez que je vérifie pour les erreurs de grammaire et d'orthographe, et je serai ravi de vous aider à les repérer et les corriger.
- [51] E. Guillaume, Effets du feu sur les personnes, Synthèse bibliographique Document LNE Juillet 2006.
- [52] UL, Certifying plastics for additive manufacturing, UL's research on 3D printed polymer performance, UL.com, 2020.
- [53] NF ISO 5660-1 mai 2015 : Essais de réaction au feu Débit calorifique, taux de dégagement de fumée et taux de perte de masse — Partie 1 : Débit calorifique (méthode au calorimètre à cône) et taux de dégagement de fumée (mesurage dynamique), mai 2015.
- [54] UL 94 Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances.
- [55] NF EN IEC 60695-2-10 : Essais relatifs aux risques du feu Partie 2-10 : essais au fil incandescent/chauffant -Appareillage et méthode commune d'essai, Décembre 2021.
- [56] https://www.flameretardants-online.com/news/archive?showid=17714.
- [57] B. Girardin, Contribution à l'étude du comportement au feu de câbles électriques par simulation numérique et par développement d'un banc d'essai à échelle réduite, 2016.
- [58] The single burning item Test EN 13823:2014 effectis https://efectis.com/app/uploads/2016/06/SBI\_leaflet\_EN13823.pdf.
- [59] S. Bourbigot, A. Naik, P. Bachelet, J. Sarazin, P. Tranchard, F. Samyn, M. Jimenez, S. Duquesne. Latest developments in scale reduction for fire testing., 27th BCC Conference (Flame 2017) - Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Boston (Massachusetts), Etats-Unis d'Amérique, , Mai 2017.

- [60] P. Bachelet, S. Sarazin, SCALE REDUCTION OF SBI: Correlation methodology between the standard and the small scale test, Manchester, UK, July 3-6: Fire Retardant Polymeric Material, FRPM 2017.
- [61] A. Gossiaux, P. Bachelet, S. Bellayer, S. Ortgies, A. König, S. Duquesne, Small-scale single burning item test for the study of the fire behavior of building materials, Fire Safety Journal, 2021.
- [62] P. TRANCHARD, Modelling the behaviour of a carbon/epoxy composite submitted to fire, 8 décembre 2015.
- [63] Serge Bourbigot, «Scaling reduction in fire testing and its application to carbon-fiber reinforced composites,» chez FRPM, Berlin, Allemagne, Jun 2015.
- [64] G.Merryweather, «Flame spread measurements on wood products using the ASTM E 1321 LIFT apparatus and a reduced scale adaptation of the cone calorimeter,» Fire and materials, pp. 34: 109-136, 2010.
- [65] A. Lucherini, «Fundamentals of thin intumescent coatings for the design of fire-safe structures,» PhD thesis, The University of Queensland, 2020.
- [66] C. Maluk, L. Bisby, G. Terrasi, M. Krajcovic, J. Torero, «Novel fire testing methodology: why, how and what now?,» Proceedings of the Mini Symposium on Performance-based Fire Safety Engineering of Structures as part of the 1st International Conference on Performance Based land Life Cycle Structural Engineering, pp. 448-458, 2012.
- [67] S.Takahashi, «Flammability limit of thin flame retardant materials in microgravity environments,» Proceedings of the Combustion Institute 37, p. 4257–4265, 2017.
- [68] R.E. Lyon, «THE LIMITING OXYGEN INDEX TEST (REVISITED),» 21st Annual BCC Research Conference on Recent Advances on Flame Retardancy of Polymeric Materials,, 2010.
- [69] https://www.interieur.gouv.fr/A-votre-service/Ma-securite/Conseils-pratiques/Reagir-face-a-un-incendie/Ayez-lebon-reflexe#:~:text=Souvenez%2Dvous%20de%20ce%20vieil,minute%20compte%2C%20alors%20agissez%20vite.
- [70] V. Brabrauskas . Temperatures in flames and fires, Fire Science and Technology Inc. 1997.
- [71] C. A. NAUDIN, Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères A 3 035, Technique de l'ingénieur.
- [72] K. Chiang, Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)x, Journal of the american chemical society, 1978.
- [73] E. Guillaume, Essais normalisés de comportement au feu, Technique de l'ingénieur AM3540 V2, 2018.
- [74] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.M. Lopez-Cuesta, P. Dubois. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. Materials Science and Engineering: R: Reports. 2009;63:100-25.
- [75] H. Shirley Molyneux, The effect of gas phase flame retardants on fire effluent toxicity, Polymer Degradation and Stability, 2014.
- [76] S. p. France, étude et enquêtes : Imprégnation de la population française par les retardateurs de flamme bromés., Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016, Septemndre 2019.
- [77] Etude des substances dangereuses dans les plastiques des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), rapport d'étude N° DRC-14-142371-07716A, INERIS, 2014.
- [78] T.R.Hull, An investigation into the decomposition and burning behaviour of Ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposite materials,, Polymer Degradation and Stability, 82 p.365–371.
- [79] http://fr.wikipedia.org/wiki/Incendie\_du\_5-7, 2022.

- [80] https://fr.wikipedia.org/wiki/Incendie\_des\_Nouvelles\_Galeries, 2022.
- [81] https://fr.wikipedia.org/wiki/Incendie\_du\_10\_août\_1903\_dans\_le\_métro\_de\_Paris, 2022.
- [82] https://fr.wikipedia.org/wiki/Collége\_Edouard-Pailleron, 2022.
- [83] https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000027169390/, 2022.
- [84] S. David Stroup, The Browns Ferry Nuclear Plant Fire of 1975 and the History of NRC Fire Regulations:Printed Brochure(NUREG/BR-0361), Fire Research Branch Office of Nuclear Regulatory Research U.S. Nuclear Regulatory Commission, February 2009.
- [85] INRS, Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES : Trioxyde de diantimoine, www.inrs.fr/fichetox , 2017.
- [86] https://www.nfpa.org/News-and-Research/Publications-and-media/Press-Room/Reporters-Guide-to-Fire-and-NFPA/All-about-fire Reporter's Guide: All about fire, 2022.
- [87] B. Xie, Expandable graphite systems for halogen-free flame-retarding of polyolefins. I. Flammability characterization and synergistic effect, Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(8), p1181-1189.
- [88] D. Focke, Characterization of commercial expandable graphite fire retardants,, Thermochimica Acta, 2014, 584, p8-16.
- [89] B. Sover, Processing conditions of expandable graphite in PP and PA matrix and their performance,, Mater Plast, 2018, 55(4), p507-510.
- [90] H. Zheng, Synergistic effect of expandable graphite and intumescent flame retardants on the flame retardancy and thermal stability of polypropylene, J Mater Sci, 2016, 51(12), p5857-5871.
- [91] Z. Zheng, Fabrication of cellulose-based halogen-free flame retardant and its synergistic effect with expandable graphite in polypropylene,, Carbohydrate Polymers, 2019, 213, p257-265.
- [92] X. Qi, Efficient organic–inorganic intumescent interfacial flame retardants to prepare flame retarded polypropylene with excellent performance,, RSC Adv, 2017, 7(50), p31696-31706.
- [93] Y. Xu, Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid char-forming agent and its flame-retardant application in polypropylene composites,, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 134 p 231-242.
- [94] R. Wladyka-Przybylak, The thermal characteristics of different intumescent coatings,, Fire and Materials, 1999, 23(1), p33-43.
- [95] S. Fontaine, Neutralized flame retardant phosphorus agent: Facile synthesis, reaction to fire in PP and synergy with zinc borate,, Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(1), p68-76.
- [96] <u>https://www.modorplastics.com/plastics-learning-center/thermoset-vs-thermoplastics/</u>, (2022)
- [97] https://www.osborneindustries.com/news/difference-between-thermoplastic-thermosetting-plastic/, (2022).
- [98] Classification of polymers, Devansf Gupta, «https://www.pdfprof.com/PDF\_Image.php?idt=22330&t=18,» (2022).
- [99] «https://www.inrs.fr/risques/incendie-lieu-travail/consequences-donnees-statistiques.html,» 2022.
- [100] «Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. Aide-mémoire technique.,» ED 984 Liste des VLEP françaises. Outil 65 sur www.inrs.fr.

# Chapitre 2 :

Amélioration de la réaction au feu de matériaux via le concept d'intumescence.

#### Introduction.

Dans le but de développer de nouveaux systèmes ayant une réaction au feu améliorée, ce chapitre présente l'étude et l'amélioration de la réaction au feu de polyoléfines de commodité selon un scénario feu défini. Le concept d'intumescence est considéré et plus précisément, deux types d'intumescence (expansion physique et chimique) seront examinés.

Notre approche scientifique se base sur une expérimentation spécifique et originale. Elle nous conduira à la caractérisation, l'identification et à la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Les travaux discutés dans ce chapitre ont conduit à deux publications et ils serviront de base discussion de ce chapitre :

• Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer: Reaction to fire and mechanistic aspects. Polymer Degradation and Stability 161, 235-244 (2019).

S. Bourbigot, J. Sarazin, F. Solarski, M. Jimenez.

• Intumescent polypropylene: Reaction to fire and mechanistic aspects. Fire Safety Journal Volume 105, April 2019, Pages 261-269.

S. Bourbigot, J. Sarazin, T. Bensabath, F. Solarski, M. Jimenez.

Dans ce chapitre sera présenté dans un premier temps, un résumé de chaque étude. Ensuite, la démarche scientifique avec le choix des matériaux et la méthodologie expérimentale seront discutées. Dans cette même section, la démarche expérimentale utilisée conduisant à l'évaluation, la caractérisation et la compréhension des phénomènes observés sera exposée et commentée. Enfin, les conclusions et les perspectives liées à ces études seront présentées.

# I. <u>Résumé des travaux.</u>

A. Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer: Reaction to fire and mechanistic aspects. Polymer Degradation and Stability 161, 235-244 (2019).

Auteurs : S. Bourbigot, J. Sarazin, F. Solarski, M. Jimenez.

L'objectif de cette étude est de développer des copolymères éthylène – acétate de vinyle communément appelé EVA ayant une réaction au feu améliorée. La voie empruntée est celle du développement de systèmes intumescents. Dans ce travail, deux types d'intumescence ont été évalués : une intumescence physique basée sur le graphite expansible

(EG) et une intumescence chimique basée sur un polyphosphate d'ammonium modifié avec des composés organiques (AP760).

L'évaluation de la réaction au feu des différentes formulations sera obtenue par calorimétrie conique par perte de masse (MLC) sous un flux de chaleur radiatif de 35kW/m<sup>2</sup> (scénario de feu développé).

L'incorporation de graphite expansible à un taux de charge relativement faible (10% en masse) dans l'EVA entraine une réduction jusqu'à 65% du pic de libération de chaleur dégagée (peak of Heat Release Rate, pHRR). Le mode d'action du système graphite expansible produit, dans les conditions de l'essai, un réseau enchevêtré de vers de graphite. Ce réseau semble agir comme dissipateur thermique dans le plan limitant les transferts de chaleur hors du plan.

Dans les mêmes conditions expérimentales, la formulation EVA/AP760 au même taux de charge (10% en masse) ne présente pas de réduction du pHRR significatif. La combinaison EVA/AP760 forme un charbon non expansé qui ne limite pas le transfert de chaleur et de masse. Afin de développer un système intumescent performant, l'incorporation d'une faible quantité de carbonate de zinc (ZnCO<sub>3</sub>) en substitution de l'AP760 a été réalisée. Cette nouvelle formulation EVA/(AP760-ZnCO<sub>3</sub>) améliore fortement les performances de la formulation diminuant de 54% le pHRR pour 2% en masse de ZnCO<sub>3</sub> en substitution de l'AP760. Cette approche montre un fort effet de synergie entre l'AP760 et le carbonate de zinc. Le mécanisme a été élucidé en caractérisant par RMN à l'état solide <sup>13</sup>C et <sup>31</sup>P des résidus préparés à des différents temps caractéristiques lors des essais MLC. Il a été montré que le système est renforcé par la formation d'un verre de phosphate limitant la création de fissures et augmentant la résistance du charbon. Les espèces aliphatiques sont également " piégées " dans le système limitant la libération de gaz inflammables dans la flamme.

# B. Intumescent polypropylene: Reaction to fire and mechanistic aspects. Fire Safety Journal Volume 105, April 2019, Pages 261-269.

Auteurs : S. Bourbigot, J. Sarazin, T. Bensabath, F. Solarski, M. Jimenez.

Le concept d'intumescence (voies chimique et physique) a de nouveau été utilisé afin de concevoir du polypropylène (PP) ayant une réaction au feu améliorée. La réaction au feu des formulations PP contenant du graphite expansible (10% en masse) et de l'AP760 (10% en masse) a été évaluée par MLC à un flux externe de 35kW/m<sup>2</sup>. L'incorporation de ces additifs

intumescents dans le polypropylène permet de réduire de 70% le pHRR. Pour les deux systèmes, le mode d'action se fait par la formation d'un système expansé. Pour les formulations contenant de l'AP760, le système expansé agit comme barrière thermique par la formation d'une structure alvéolaire, tandis que pour les formulations contenant du graphite expansible, l'hypothèse avancée est un effet dissipateur thermique dans le plan permettant la formation d'une barrière thermique.

La combinaison entre de l'AP760 avec une petite quantité de graphite expansible, dans le polypropylène, modifie les transferts de chaleur dans le revêtement en créant des 'ponts thermiques'. Pour cette formulation, lors de l'expansion, les vers de graphite s'alignent perpendiculairement à la surface, augmentant la conductivité thermique transversale (fort effet d'anisotropie). L'effet anisotrope limite la performance de l'effet barrière thermique du système mais entraine tout de même une diminution de 30% du pHRR lors de l'essai MLC. Une étude du résidu par tomographie X ne permet pas de visualiser directement la formation des vers de graphite perpendiculairement au plan. Cependant, les images obtenues par tomographie X montrent la formation d'une bulle au sein du système expliquant la variation dans le temps de la température mesurée au dos de l'échantillon.

Lors de cette étude, une analyse cinétique a été réalisée en condition dynamique, avec des données de thermogravimétrie. Pour l'ensemble des matériaux testés, le modèle de décomposition suit un schéma réactionnel à deux réactions successives. Cette analyse révèle que les additifs intumescents ne modifient pas le schéma réactionnel de la décomposition thermique du polypropylène, mais qu'ils augmentent légèrement la stabilité thermique des systèmes intumescents. Le modèle établi ici est capable de simuler la décomposition de tous les matériaux en dehors des conditions de mesure, il peut donc être considéré comme validé.

# II. <u>Démarche scientifique.</u>

## A. Matériaux.

Pour les deux études décrites dans ce chapitre, le choix des polymères s'est porté sur des polymères dits de commodité : le copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) et le polypropylène (PP). Concernant le choix des ignifugeants, deux types différents de système intumescent ont été utilisés. Le premier est basé sur une expansion dite chimique produite par une succession de réactions chimiques conduisant à la formation d'un matériau charbonneux qui s'expand sous la pression de gaz de décomposition. Le second s'appuie sur

une expansion dite physique provoquée par la sublimation rapide de composé d'insertion (acide nitrique ou acide sulfurique) dans une matrice de type 'carbone', ici le graphite. Ce dernier génère un système intumescent par une exfoliation rapide des feuillets de graphite.

Afin de valider la faisabilité de l'élaboration des différentes formulations, une étude préalable par analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée. Celle-ci valide la faisabilité des mélanges aux températures de travail. Ces dernières sont définies par le profil de température utilisé lors de l'extrusion et la température permettant le thermoformage des éprouvettes pour les essais.

#### B. Méthodologie expérimentale.

Le choix du scénario feu a été défini pour ces études comme un scénario probable au vu de l'utilisation et de l'environnement des matériaux. Le scénario choisi, pour les deux études exposées ici, est celui d'un incendie développé. Afin de simuler expérimentalement ce scénario, le MLC a été utilisé. Un flux radiatif de 35KW/m<sup>2</sup>, correspondant selon la littérature à un scénario incendie développé, a été appliqué aux différentes formulations. Les paramètres de ce scénario sont décrits dans la Figure 32.

L'étude de la réaction au feu consiste, dans un premier temps, à l'évaluation de la contribution au feu des différentes formulations. Pour un test de type MLC, les mesures expérimentales obtenues sont le temps d'allumabilité, le flux de chaleur maximal dégagé (pHRR) et le flux de chaleur total dégagé (THR Total Heat Release).

Pour les systèmes intumescents, la barrière thermique est un paramètre clé pour caractériser la performance de celui-ci. Pour l'évaluer, il a été nécessaire d'instrumenter le test. Cette instrumentation a été effectuée à l'aide d'un thermocouple placé au dos de l'échantillon. Celle-ci a permis de quantifier l'évolution de la température et par comparaison avec le polymère vierge de quantifier l'effet barrière thermique des différentes formulations.



Figure 32 : FSI (Fire Scenario Indicators) pour un test MLC sous un flux radiatif de 35kW/m<sup>2</sup>

# C. Démarche expérimentale.

# 1. <u>Etude de l'intumescence chimique.</u>

En fonction de la matrice, l'ajout d'AP760 (10% en masse) provoque deux comportements différents. En effet, dans la matrice EVA, contrairement à la matrice PP, l'amélioration de la barrière thermique du système n'est pas significative. Lors des essais, une très faible expansion du système est observée.

Un paramètre qui se dégage pour expliquer cette observation est la viscosité du système. Une valeur de viscosité ad hoc permet d'avoir une élasticité suffisante qui engendre l'expansion du système avec l'emprisonnement des gaz de décomposition. Une viscosité trop faible ne bloque pas les gaz et l'expansion ne peut pas avoir lieu. De plus, il est important pour ce type de système d'avoir un bon équilibre entre pression interne et résistance mécanique du système.

À la suite des résultats obtenus, l'hypothèse avancée concerne une inadéquation du moment où se produit le dégagement des gaz libérés lors de la décomposition thermique du matériau versus la viscosité qui n'a pas atteint une valeur ad hoc.

Pour cette étude, deux voies peuvent être envisagées. La première consiste à une adaptation de la viscosité du système. La seconde est la génération d'un agent gonflant pour augmenter la pression dans le revêtement et ainsi provoquer son expansion. Ces deux voies ont pour objectif d'obtenir un équilibre approprié entre la libération d'un agent gonflant et une viscosité ad hoc permettant la formation d'un système intumescent.

Le choix s'est porté sur l'ajout de carbonate de zinc qui correspond aux critères définis suivants :

• La libération de gaz ininflammable en grande quantité selon l'équation K.

$$ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$$
 K

 La température de libération correspondant à la température à laquelle le taux de perte de masse de la formulation est maximale (vers 250°C).

Les mesures confirment une amélioration importante de l'effet barrière thermique et donc de la réaction au feu de la formulation. L'analyse du résidu en fin de test met en évidence le développement d'un système intumescent, alors que sans carbonate de zinc aucun système expansé n'avait été observé. L'hypothèse émise précédemment a donc été confirmée et la modification de la formulation a entrainé une amélioration de la réaction au feu du matériau. En complément, lors de l'ajout de carbonate de zinc, un renforcement du résidu est constaté. Suite à cette observation, il semble que l'addition de carbonate de zinc n'a pas, comme unique action, la libération d'agent gonflant au moment ad hoc. Afin de mettre en évidence le renforcement du char, un protocole de test élaboré au laboratoire a été utilisé, donnant la possibilité d'éprouver la résistance des revêtements intumescents grâce à un rhéomètre. Ce protocole de test a été appliqué à nos formulations EVA/AP760 avec et sans carbonate de zinc. Les résultats obtenus ont démontré l'effet renfort observé lors de l'ajout de carbonate de zinc au système EVA/AP760.

Une étude de la phase condensée par RMN à l'état solide (<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) a été effectuée post mortem sur des échantillons obtenus à différents temps caractéristiques. Cette analyse a démontré la formation de « verre d'ultraphosphate de zinc ». La formation de « verre d'ultraphosphate de zinc » va induire une variation de la viscosité du système et permettre le renfort mécanique observé lors des essais. L'effet renfort mécanique observé lors des différents essais permet d'obtenir une cohésion du système en modifiant la rhéologie et donc d'obtenir un système ayant une perméabilité aux gaz moins importante. Cet effet produit un

emprisonnement des gaz de décomposition et entraine ainsi le développement du système intumescent.

# 2. <u>Etude de l'intumescence physique.</u>

L'ajout de graphite expansible (10% en masse) dans le PP ou l'EVA apporte une amélioration significative de la réaction au feu du matériau. Pour ces formulations, on observe une évolution des transferts thermiques qui se manifeste par un effet dissipateur thermique dans le plan dans le matériau à cause de la conductivité thermique importante du graphite. Une étude complémentaire montre que l'ajout de graphite dans la matrice augmente de façon significative la conductivité thermique de la formulation (PP : 0.23W/(m.K), PP/EG 10%w : 0.40 W/(m.K)). De plus, l'analyse post mortem après l'exposition à un flux radiatif (100s) d'une formulation PP/EG10%w montre une évolution significative de la conductivité thermique (1.36 W/(m.K)). Afin d'essayer d'identifier la structure amenant à l'anisotropie observée, une étude de la structure du système a été envisagée. Pour ce faire, une observation post mortem par imagerie tomographie X a été effectuée. Celle-ci a révélé la formation d'un réseau enchevêtré mais ne permet pas de démontrer l'anisotropie du système.

# 3. <u>Etude de la combinaison des deux types d'intumescence.</u>

Dans les deux matrices étudiées, la combinaison des deux types d'intumescence, en proportion équivalente, n'amène pas une amélioration de la réaction au feu à celle observée avec l'utilisation seule d'un des deux types d'intumescence.

Dans le PP, la combinaison des deux types d'intumescence dans un mélange nonéquivalent (9% en masse AP760 et 1% en masse EG) entraine un effet antagoniste à cause de la création de ponts thermiques. Une observation, lors des essais MLC, montre l'expansion des vers de graphite perpendiculairement à l'échantillon, avant inflammation du système. Suite à l'inflammation du système, le développement d'un système expansé est observé (Figure 33).

Des essais spécifiques avec l'arrêt de la manipulation à un temps caractéristique, comme juste avant l'ignition ou au temps d'ignition, ont été ensuite effectués. Ils montrent que lorsque l'échantillon n'est plus soumis à un flux de chaleur, l'expansion des vers de graphite n'est pas permanente dans le temps. La mesure de la variation de la conductivité thermique post mortem liée à ce phénomène n'est donc pas possible au vue de l'évolution du système. Afin de visualiser l'architecture du système AP760/EG, une analyse par imagerie tomographie X a été effectuée. Cette analyse montre la présence de vers de graphite expansible sur la paroi d'une structure alvéolaire et ne permet pas d'expliquer le phénomène de pont thermique observé. Cependant, l'observation du développement de la structure alvéolaire au cours de test explique la diminution de la température du système mesuré par éloignement des vers de graphite de la zone de mesure.



Figure 33 : Comportement de la formulation PP (9% en masse AP760 et 1% en masse EG) avant inflammation et visualisation de la morphologie du matériau à certains temps caractéristiques.

Ces mesures confortent notre hypothèse que les phénomènes observés sont liés à l'anisotropie provoquée par la présence de graphite expansible.

L'étude de la stabilité thermique des formulations ne montre pas de modification au niveau de la décomposition des formulations. Ces résultats s'expliquent, car lors des analyses par Thermogravimétrie, les matériaux sont thermiquement fins et donc les effets de masse ne sont plus présents. Une analyse cinétique complémentaire permet de conclure qu'il n'y a pas de modification des modèles de décomposition.

# III. <u>Conclusions et perspectives.</u>

Dans ce chapitre, l'amélioration de la réaction au feu de deux polymères de commodité exposés à un scénario incendie déclaré a été décrite. Pour ces travaux, deux types d'intumescence ont été utilisés afin d'évaluer et d'étudier les différents systèmes.

L'approche scientifique développée ici a permis le développement de formulation avec une amélioration de la réaction au feu, et la compréhension mécanistique des phénomènes. Dans le cadre de la première étude, de nouveaux systèmes avec des effets de synergie remarquable provoquant une amélioration significative de la réaction au feu des matériaux ont été développés. La compréhension des mécanismes mis en jeu dans ces études a permis d'élucider les différents modes d'action. Notamment, l'effet renfort mécanique du résidu charbonné obtenu par l'action du carbonate de zinc combiné avec l'AP760 a été démontré.

Dans le cadre de la seconde étude, l'effet dissipateur thermique du graphite expansible a été observé pour la formulation chargée à 10%. De même, des effets thermiques très particuliers pour la formulation PP 1%EG 9%AP760 ont conduit à des effets antagonistes dans les conditions expérimentales avec des plaques minces (3mm d'épaisseur).

L'approche scientifique appliquée à l'étude des phénomènes intumescents dans deux polymères de commodité, peut être étendue à d'autres polymères afin d'améliorer leurs comportements au feu.

Ces premières études ouvrent la voie sur différentes possibilités, notamment dans la poursuite de l'évaluation des systèmes intumescents « chimiques » et « physiques » et des possibles effets de synergie consécutifs à la combinaison des deux systèmes. En effet, il n'est pas à écarter, à ce stade, une action combinée de l'AP760 et du graphite expansible dans d'autres proportions.

De plus, il serait intéressant d'étudier ces différents systèmes dans d'autres conditions d'essai (flux de chaleur, environnement, atmosphère) dans l'objectif de visualiser le comportement de ces concepts dans des scénarios feu différents.

L'utilisation de méthode de caractérisation in situ et post mortem a permis d'évaluer et de comprendre les mécanismes. Cependant, il a également été admis les limites actuelles de caractérisation in situ dues à la complexité de certains phénomènes mis en jeu et de leurs évolutions rapides en fonction du milieu. L'étude de l'anisotropie des systèmes à base de graphite expansible illustre bien ce propos. En effet, l'effet anisotrope a bien été observé dans

la formulation à base de graphite expansible lors des essais mais il n'a pas été possible de quantifier l'effet. Cette étude montre les limites des méthodes in situ permettant de caractériser la phase condensée lors de ce type d'essai. De nouvelles méthodes de caractérisation de la phase condensée in situ sont à développer permettant d'approfondir nos connaissances sur les mécanismes mis en jeu lors des études de la réaction au feu des matériaux.

# Publications:

Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer: Reaction to fire and mechanistic aspects.
Polymer Degradation and Stability 161, 235-244 (2019).
S. Bourbigot, J. Sarazin, F. Solarski, M. Jimenez

Intumescent polypropylene: Reaction to fire and mechanistic aspects. FireSafety Journal Volume 105, April 2019, Pages 261-269.S. Bourbigot, J. Sarazin, T. Bensabath, F. Solarski, M. Jimenez

#### Polymer Degradation and Stability 161 (2019) 235-244



Contents lists available at ScienceDirect

# Polymer Degradation and Stability

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polydegstab

# Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer: Reaction to fire and mechanistic aspects



Polymer Degradation and Stability

Serge Bourbigot<sup>\*</sup>, Johan Sarazin, Fabienne Samyn, Maude Jimenez R<sub>2</sub>Fire Group/UMET – UMR CNRS 8207, ENSCL, University of Lille, France

## Article info

Article history:
Received 26 October 2018
Received in revised form
24 January 2019
Accepted 25 January 2019
Available online 31 January 2019

Keywords: Intumescence Ethylene-vinyl acetate copolymer Expandable graphite Fire chemistry Synergy Solid state NMR

## <u>Abstract</u>

The concept of intumescence was applied to flame retard ethylene vinyl acetate copolymer (EVA). The paper examines two types of intumescence based on expandable graphite (EG, physical expansion) and on modified ammonium polyphosphate (AP760, chemical expansion). The incorporation of expandable graphite (EG) at relatively low loading (10 wt%) in EVA permits the reduction up to 65% of peak of heat release rate (pHRR) measured by cone calorimetry. The mode of action occurs via the formation of an expanded carbonaceous layer acting mainly as heat barrier limiting heat and mass transfer as evidenced by the temperature measurement as a function of time during cone calorimetry. The incorporation of znCO<sub>3</sub> in EVA-AP760 enhances strongly the performance: pHRR was not reduced using the sole AP760 while it is decreased by 54% when only 2 wt% of AP760 is substituted by ZnCO<sub>3</sub>. A strong synergistic effect was therefore observed. Solid state NMR of 31P and 13C on cone residues prepared at different characteristic times evidenced the mechanism involved is the reinforcement of the protective char by the formation of

phosphate glass limiting the creation of cracks and increasing the char strength. © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

# 1. Introduction

Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) is a material that +combines flexibility and strength and has many potential applications in packaging and manufacturing [1]. Those copolymers are used extensively in the wire and cable industry for making heat shrinkable insulation, semi-conductive insulation jackets, and flame-retardant insulation. Aluminum trihydroxide (ATH) as flame-retardant (FR) is usually incorporated in EVA at content around 50e70 wt% to achieve a satisfactory degree of flame retardancy [2]. However, this loading can dramatically change of the mechanical properties of the material and leads to processing issues. The motivation of this paper is to examine the flame retardancy of EVA using the concept of intumescence. When heated beyond a critical temperature, an intumescent material begins to swell and then to expand. The result of this process is a foamed cellular charred layer on the surface, which protects the underlying material from the action of the heat flux or the flame. Visually, the swelling looks like 'black waves' swollen at the surface of the material and the final char exhibits hemispheric shape with a roughed or smooth surface. The concept of intumescence enables to make flame retarded polymeric materials (including EVA-based materials) exhibiting high performance [3-6]. This paper examines two types of intumescence in EVA based on expandable graphite (EG, physical expansion) and on modified ammonium polyphosphate (AP760, chemical expansion). Some examples of using ammonium polyphosphate and expandable graphite can be found elsewhere [7-9]. Reaction to fire of EVA containing EG and AP760 is first evaluated by cone calorimetry and the efficiency of the intumescent barrier is measured at the same time. The results are compared to a conventional flame retarded EVA using ATH as flame retardant. Based on the fire behavior of certain intumescent EVA, synergist was also evaluated and the results associated with a mechanism of action are presented in the last part of the paper.

# 2. Experimental

# 2.1 Materials and processing

Commercial grade of EVAwas used in this work: the Evatane 28-05 supplied by Arkema (France). It exhibits a melt flow index in the range at 190 \_C (2.16 kg) of 5e8 g/10

min and a melting point of 72°C. This grade of EVA contains 28% vinyl acetate. Expandable graphite (EG) is the commercial grade ES350F5 from Graphitwerk Kropfmühl (Germany) with an average particle size of 300 mm. EG is a synthesized intercalation compound of graphite that expands or exfoliates when heated. A wide variety of chemical species can be used to intercalate graphite materials (e.g. sulfate, nitrate, various organic acids ...) [10]. Sulfate was used in this grade to make graphite bisulfate. Modified ammonium polyphosphate (AP760) is the commercial grade of Clariant (Germany) with the brand name Exolit AP760. It is an intrinsic intumescent system containing 20 wt% phosphorus and 14 wt% nitrogen acting in synergy. It is mainly based on ammonium polyphosphate as acid source and tris(hydroxyethyl) isocyanurate (THEIC) as char former. Aluminum trihydroxide (ATH) is widely used for the flame retardancy of EVA and it was evaluated for comparison with the intumescent systems. It was supplied in white powder ( $D_{50}$  %1.3 mm) under the brand name Apyral 40CD by Nabaltec (Schwandorf, Germany). Zinc carbonate was supplied by Sigma- Aldrich (CAS Number 5263-02-5) and was used as substituting ingredient.

# 2.2 Processing

The strategy was to blend EVA with the flame-retardants (FRs) described above using HAAKE Rheomix OS PTW 16 twin-screw extruder. The extruder is a co-rotating intermeshing twin screw with a barrel length of 400mm and screw diameter of 16mm(L/ D ¼ 25) with 10 heating zones. EVA and FRs were incorporated using two gravimetric side feeders into the extruder. Polymer flow rate is fixed to extrude about 500 g/h with a screw speed of 250 rpm. The temperature profile from feeder to die was set at 150/160/160/170/170/170/160/160/160/150 C. The total loading of intumescent FRs in EVA was 10 wt% varying the ratio AP760/EG (wt/wt) at 10:0; 5:5; and 0:10. This loading was selected because it provides an acceptable performance according to cone calorimetry. The purpose was also to evaluate the fire behavior of the materials at relatively low loading. Note ATH was incorporated at 65 wt% in EVA because it is the usual loading with this filler. Compounding was performed with the same equipment and the same conditions as described above.

# 2.3 Cone calorimetry

FTT (Fire Testing Technology) Mass Loss Calorimeter (MLC) was used to carry out measurements on samples following the procedure defined in ASTM E 906. The equipment is identical to that used in oxygen consumption cone calorimetry (ASTM E-1354-90), except that a thermopile in the chimney is used to obtain heat release rate (HRR) rather than employing the oxygen consumption principle. Our procedure involved exposing specimens measuring 100mm\*100mm\*3mm in horizontal orientation. External heat flux of 35 kW/m<sup>2</sup> was used for running the experiments (distance of 35mm between the sample and the cone heater). This flux corresponds to common heat flux in mild fire scenario. MLC was used to determine heat release rate (HRR). When measured at 35 kW/m<sup>2</sup>, HRR is reproducible to within ±10%. The cone data reported in this paper are the average of three replicated experiments. In addition to those measurements, a thermocouple was embedded on the backside of the materials in horizontal position. They measured temperature as a function of time during a regular cone experiment. In this experimental set-up, it is necessary to assume that additional conductive effects due to the thermocouple are negligible.

## 2.4 Solid state NMR

<sup>31</sup>P NMR experiments were performed on a 9.4 T Bruker Avance spectrometer operating at 162 MHz. Ground samples were packed in 4-mm fused zirconia rotors and sealed with Kel-F caps. The analysis was carried out with a 4mm probehead with <sup>1</sup>H decoupling. The spectrum was recorded at magic angle spinning (MAS) with a spinning frequency of nrot ¼ 12.5 kHz, a 2 ms pulse length (corresponding to a p/2 flip angle) a rd of 120 s and 16 transients. The <sup>31</sup>P chemical shift was referred to H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 0 ppm. <sup>13</sup>C NMR experiment was conducted on the same spectrometer as above operating at 100.6 MHz, at nrot ¼ 10 kHz with a 4 ms pulse length (corresponding to a p/2 flip angle), a rd of 10 s and 4096 transients. High-power <sup>1</sup>H decoupling and <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C crosspolarization (CP) were used (acquisition with a contact time of 1 ms). The <sup>13</sup>C chemical shift was referred to tetramethylsilane at 0 ppm.

# 2.5 Mechanical resistance of intumescent char

Mechanical resistance of intumescent char was measured according to a novel protocol developed in our lab [11]. Rheological measurements were carried out using a Rheometric Scientific ARES-20A Thermal Scanning Rheometer (TSR) in a parallel plate
configuration. Mechanical resistance is evaluated using the protocol described as follows: at t ½ 0 s, the sample (height, h ½ 1 mm) is put into the furnace and heated to 500 \_C without applying any strain (the upper plate is not in contact with the sample as shown in Fig. 1). This allows the sample to intumesce without any constraint. Keeping the temperature at 500 \_C, the upper plate is then brought into contact with the intumesced material and the separation between the plates is reduced linearly (0.02 mm/s). The force is followed as a function of the separation between the two plates (Fig. 1). The upper plate used in this experiment has a diameter of 5mm in order to increase the pressure on the whole sample and to ensure complete destruction of the char. Note there is no oscillation of the plate during the test.



Fig. 1. Scheme of the measurement of the mechanical resistance of intumescent char (adapted from Ref. [11]).

# 3. Results and discussion

# 3.1 Reaction to fire of intumescent EVA

EG and AP760 and their combination (AP760/EG at 5:5 (wt/wt)) were incorporated in EVA at 10 wt% total loading and were compared to EVA/ATH (ATH at 65 wt% loading) and to neat EVA. The combination of AP760 and EG was made to examine whether the two types of intumescence could create additional beneficial effects and/or specific structure. The four formulations were evaluated by cone calorimetry at an external heat flux of 35 kW/m<sub>2</sub> (Fig. 2).



Fig. 2. HRR curves as a function of time of intumescent EVA (external heat flux ¼ 35 kW/m<sub>2</sub>) compared to EVA/ATH.

The incorporation of AP760 does not decrease the peak of heat release rate (pHRR) compared to neat EVA and the time to ignition is shorter (20s vs. 40 s). Visually, a carbonaceous char is formed at the surface of the material but there is no expansion and the char remains flat until the flameout (Fig. 3-(a)). This poor performance can be explained by the too low loading of the intumescent FR, which cannot develop a fully expanded char protecting the material. In a previous work indeed, we showed a similar intumescent FR as AP760 provided a reduction by 80% of pHRR when incorporated at 30 wt% in EVA [12]. On the contrary, the formulation EVA/EG exhibits a reduction by 65% of pHRR forming an expanded 'hairy' char during the experiment. The intercalation compounds contained in EG decompose rapidly into gaseous products, which blast off the graphite flakes. Those flakes make then worms forming an entangled network at the surface of the material (Fig. 3-(b)). This network acts as a protective layer. The combination of EG and AP760 in the formulation EVA-AP760/EG (5:5) provides 54% reduction of pHRR. A char exhibiting a reduced expansion is formed and some worms of graphite can be distinguished at the surface (Fig. 3-(c)). The last material to be described, namely EVA/ATH, is the basic formulation widely used to flame retard EVA in the cable and wire industry. pHRR is reduced by 70% compared to neat EVA and the time to ignition is a little bit longer. The mechanism involved is the formation of an alumina protective coating by the endothermal dehydration of ATH and water evolution (white residue of alumina containing some chunks of charred materials can be seen in Fig. 3-(d)). This type of formulation

(EVA/ATH) is very efficient and it is noteworthy that similar performance can be reached with only 10 wt% EG in EVA according to the cone scenario. In all cases, a protective layer is formed at the surface of the material upon burning, protecting the substrate with different level of efficiency and hence, leading to the decrease of pHRR.





(d) EVA/ATH

Fig. 3. Cone residues of intumescent EVA ((a) to (c)) and EVA/ATH (d) (external heat flux ¼ 35 kW/m<sub>2</sub>).

During the cone calorimetry experiments, thermocouples were placed at the backside of the materials to measure the temperature as a function of time and to quantify the efficiency of the protective barrier (thermocouple embedded in the material in horizontal position). Fig. 4 shows temperature changes as a function of time. Up to 50s, the slopes of the curves are similar and the materials heat up at about 2.4 \_C/s. At longer times, the curve of neat EVA does not exhibit any slope changes because it burns continuously until its complete decomposition. Note the recording was stopped when the thermocouple was no longer in the material. The formulation EVA-AP760 shows a reduction of its temperature rise between 50 and 200 s (1.3 \_C/s). This reduction can be assigned to the small expansion of an intumescent char. It only remains effective until 200 s evidenced by the temperature rise increasing again and becoming similar as that of neat EVA (2.4 \_C/s). After 285 s, the temperature drops from 540 to 500 \_C. This temperature drop occurs when the combustion stops: it removes the additional heat feedback of the flame and hence it decreases the total heat flux affecting the material. The temperature reaches then a pseudo-steady state at 530 \_C. The formation of a charred residue avoids the complete decomposition of the material and the thermocouple remains embedded in the char, permitting temperature measurement until the end of the experiment.



Fig. 4. Backside temperature as a function of time of EVA-based materials during cone calorimetry experiment (external heat flux ¼ 35 kW/m<sub>2</sub>).

At t > 50s, the slopes of the intumescent EVAs (except EVAAP760) and of EVA/ATH are much smaller than that of neat EVA. A rough estimation of the temperature rise until 600 s is 0.3 \_C/s. At 600 s, the temperature slope of EVA/ATH jumps to 0.6 \_C/s until 940 s when the temperature drops because of the flameout. The material reaches then a pseudo-steady state at 500 \_C. The slope break at 600s is assigned to the formation of cracks in the alumina ceramic (visual observation), leading to the release of additional flammable gases to the flame. In the case of EVA/EG and EVAAP760/EG(5:5), the slopes' decrease compared to neat EVA corresponds to the formation of an intumescent layer reducing heat transfer from the flame to the backside of the substrate. The temperature curves of the two formulations are similar up to 800 s but at longer time, the slope of EVA/EG is reduced (0.2 vs. 0.3 \_C/s). It shows the char only formed by the entanglement of 'worms' of graphite exhibits a higher efficiency than that formed by a viscous charred layer containing worms of graphite.

The results show that the FR materials form a protective barrier which can limit heat transfer from the heat source to the under layer. EVA-A760 forms a flat char at the surface, which has a limited effect for reducing the heat transfer from the flame to the material. The incorporation of EG in this formulation strongly enhances its performance. It permits the formation of a limited expanded char but exhibiting cohesiveness thanks to the graphite worms bridging the char. When the formulation contains only EG, the performance is the highest. EG forms an entangled network, which flattens because of the expansion and makes an insulative layer. It is an impressive result because EVA/EG provides a similar fire protection as EVA/ATH with a much lower loading. The high loading of ATH dilutes the combustible polymer (EVA) and forms a protective alumina layer while at low loading EG creates an efficient heat barrier.

# 3.2 Synergy in intumescent EVA

It was shown in the previous section AP760 does not provide high performance in EVA because of the formation of nonexpanded char. The idea was to incorporate an additional ingredient acting as blowing agent in the temperature range of intumescent development (250e350 \_C). Zinc carbonate (ZnCO<sub>3</sub>) releases high quantity of a non-flammable gas, namely CO<sub>2</sub>, at 260°C (temperature where the mass loss rate is maximum) [13]. It is therefore a good candidate to be combined with AP760 in EVA. A series of formulations substituting 1, 2 and 5 wt% of AP760 by ZnCO<sub>3</sub> were prepared keeping the total loading constant. The formulations were evaluated by cone calorimetry and HRR curves as a function of time are depicted in Fig. 5. The incorporation of 10 wt% ZnCO<sub>3</sub> in EVA does not bring any pHRR reduction and the behavior of EVA-ZnCO<sub>3</sub> is similar as that of neat EVA. As commented in the previous section, similar conclusion can be made for EVA-AP760. The partial substitution of AP760 by ZnCO<sub>3</sub> as significant reduction of pHRR by 38%, 54% and 46% at 5, 2 and 1 wt% of ZnCO<sub>3</sub> respectively. The best combination is the ratio 8 to 2 (wt/wt) of AP760/ZnCO<sub>3</sub>, which provides a similar performance as that obtained with the formulation EVA-AP760/EG (5:5). Note the times of ignition of all intumescent formulations are always shorter than that of the neat EVA.



Fig. 5. HRR curves as a function of time of intumescent EVA/AP760 containing ZnCO₃ as synergist (external heat flux ¼ 35 kW/m₂).

The cone residues of the samples are shown in Fig. 6 (surface and cross-section of the samples). They all exhibit a similar limited expansion but the chars containing ZnCO<sub>3</sub> are less brittle than that of EVA-AP760. The cross-section of the residues does not show the formation of a foamy char as expected in the case of intumescent material. On the contrary, the chars are compact and packed. The surfaces of EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub> (5:5) and EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub> (8:2) contain less cracks and are smoother than those of EVA-AP760 and EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub> (9:1). It suggests that the addition ZnCO<sub>3</sub> brings cohesion to the intumescent char.



(a) EVA-AP760



(b) EVA-AP760/ZnCO3 (5:5)



*Fig. 6. Cone residues of the formulation EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub> at different level of substitution of AP760 by ZnCO<sub>3</sub> (external heat flux ¼ 35 kW/m<sub>2</sub>) - The pictures show the surface (up) and the cross-section (down) of the samples.* 

As it was done in the previous section, thermocouples were placed on the backside of the materials to measure the temperature as a function of time to quantify the efficiency of the protective barrier (Fig. 7). Up to 50s, it is observed the same behavior as the formulations EVA-AP760/EG (see Fig. 4): the slopes of the curves are similar and the materials heat up at about 2.4°C/s. The temperature curves of neat EVA and EVA-AP760 have been already commented and they are used for comparison to make comments on the effect of ZnCO<sub>3</sub>. At t > 50s, the curve of EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub> (9:1) does not show a slope break at 200 s as in the case of EVAAP760. The temperature rise is constant at 1.3°C/s and reaches a pseudo steady state at 530°C. The interesting feature is that the slopes of EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub> (8:2) and EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub>(5:5) are reduced compared to EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub>(9:1) (1.3 vs. 0.7°C/s) between 50 and 200s. At t > 200s, the temperature curve of EVAAP760/  $ZnCO_3$  (5:5) merges with that of EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub> (9:1). On the contrary, the curve of EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub> (8:2) does not exhibit any slope break but it keeps a constant temperature rise of 0.7°C/s until reaching its pseudo steady state after 400 s at 530°C. It evidences the formulation EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub>(8:2) forms a stronger char than the other formulations. The reason is not clear because the structure of the residues looks similar (see cross-section of the residues on Fig. 6) and it cannot explain the difference of behavior. It is suspected the chemical composition of the char should play a role as it was evidenced in some previous work [14-16].



Fig. 7. Backside temperature as a function of time of EVA-AP760 materials during cone calorimetry experiment (external heat flux ¼ 35 kW/m<sub>2</sub>).

The formation of an intumescent char is a complicated process involving several critical aspects: rheology (expansion phase, viscoelasticity of char), chemistry (charring) and thermophysics (limitation of heat and mass transfer) [17]. According to our results, ZnCO<sub>3</sub> should play a role in the chemistry of formation of the char. Solid state NMR is a powerful tool to examine the chemical composition of char and carbon 13 and phosphorus 31 are two appropriate nuclei to characterize the chars [15,18,19]. These chars were prepared as a function of the characteristic times of the HRR curves, namely at the ignition, at the peak of HRR and after flameout (final residue). The heat flux was shut down and the samples were taken out at the selected time. They were then characterized by CP/DD-MAS <sup>13</sup>C NMR (Fig. 8) and DD-MAS <sup>31</sup>P NMR (Fig. 10).



Fig. 8. CP/DD-MAS 13C NMR spectra as a function of cone characteristic times of (a) EVA-AP760 and (b) EVA-AP760/ZnCO3 (8:2)



Fig. 9. Q structure of phosphate: Q₀isolated units (ortho-P), Q₁end units (pyro-P), Q₂middle units (meta-P) and Q₃crosslinking units (ultra-P).



Fig. 10. DD-MAS 31P NMR spectra as a function of cone characteristic times of (a) EVA-AP760 and (b) EVA-AP760/ZnCO3 (8:2).

The non-degraded materials (t<sub>0</sub>) with and without ZnCO<sub>3</sub> show the same 13C NMR spectra. The resonance band at 21 ppm corresponds to the CH<sub>3</sub>- group of the acetic acid functionality of EVA [20]. The bands at 25, 30 and 35 ppm are attributed to the CH<sub>2</sub>- groups in the polymer backbone [21]. The multiplicity of the peaks is due to several different monomer sequences in the polymeric chain because the vinyl acetate copolymerizes with ethylene and makes a random copolymer [22]. The band assigned to CH is detected at 72 ppm [20]. The chemical shift at 170 ppm corresponding to C]O in the acetate group is not observed (except a tiny band for EVA-AP760, (Fig. 8 (a)). It is probably due to experimental conditions using cross-polarization where the carbon linked to protons gives much more intense bands than that without any linked protons [23]. At the ignition  $(t_{ig})$ , the spectra of the two materials are similar. The materials were heated up and they are starting degrading by deacetylation of EVA (release of acetic acid): there is a change of the intensity ratio of the bands located at 30 and 35 ppm and formation of polyethylenic chains containing unsaturated carbons. It explains therefore the disappearance of the bands at 21 and 25 ppm and the appearance of the additional band at 130 ppm. This latter band can be also assigned to the carbonization of the material forming aromatic and/or polyaromatic species [18]. It makes sense because visual observation shows the charring of the materials. At the peak of HRR ( $t_{pHRR}$ ), the same bands are observed indicating the charring of the material protecting EVA of complete decomposition. Note the low intensity of the band assigned to polyaromatic species (130 ppm) is due to the use of cross-polarization as mentioned above and so, it is not a quantitative information. The spectra of the residues are completely different: there is no signal in the case of EVA-AP760 while aliphatic species are still observed in the case of EVAAP760/ZnCO<sub>3</sub> and the band assigned to polyaromatic species broadens. The loss of signal can be assigned to paramagnetic carbons contained in the residue [24]. The formation of large polyaromatic structure (char) is made by dehydrogenation creating radical carbons stabilized by resonance and the high number of radicals leads to the broadening of the band at 130 ppm until losing the signal. Note the presence of free radicals on aromatic carbons does not avoid the detection of aliphatic species [24] and it means those latter species are completely degraded. The main information is the addition of ZnCO<sub>3</sub> in the intumescent system permits to keep aliphatic species in the char and hence limits the decomposition of EVA.

Ammonium polyphosphate (APP) is contained in AP760 and is one of the main ingredients of the intumescent flame retardant. Upon heating, it decomposes and yields acidic

phosphates acting as char promoter [6]. They play a significant role in the charring and in the formation of an intumescent coating and the evolution of the phosphate species should be revealed by <sup>31</sup>P NMR. The same samples as above were characterized by <sup>31</sup>P NMR. Note the number of bridging oxygen atoms allows classifying the phosphate structure using Q<sub>n</sub> terminology, where n represents the number of bridging oxygen atoms per phosphorus tetrahedron (Fig. 9), was used in the following [15].

The spectra of the neat materials (t<sub>0</sub>) exhibit a doublet located at 22 and 24 ppm assigned to Q<sub>2</sub> site. This doublet is characteristic of P in APP as already reported in our previous work [25]. It is noteworthy additional bands at -26 and -27 ppm can be distinguished on the spectrum of EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub>. They are assigned to Q<sub>3</sub> site probably due to the condensation (deamination and dehydration) into ultraphosphate of a low amount of APP during the processing of the formulation and/or to the formation of low amount of zinc orthophosphate [26]. At the ignition ( $t_{e}$ ), the two spectra are similar and three sharp bands located at 0, -7 and -12 ppm can be distinguished. The band at 0 ppm is assigned to Q<sub>0</sub> site and corresponds to orthophosphate (probably mainly phosphoric acid) [27]. The bands at -7 and -12 ppm are attributed to Q<sub>2</sub> sites corresponding to pyrophosphates and/or to orthophosphates linked to aromatic species (in this case, it is a Q<sub>1</sub> structure) [28]. Those results are consistent with the literature and they can be explained by the mechanism of decomposition of APP. When heated, APP condensates into ultraphosphate which is decomposed at higher temperature to yield orthophosphates and pyrophosphates. Those Q sites can also be embedded in the char. The behavior of the two formulations becomes different at the time when the peak of HRR occurs (t<sub>pHRR</sub>). Additional broad bands of low intensity centered at -22, -28, -46 and -53 ppm can be distinguished on the spectrum of EVA/AP760. The bands at -22 and -28 ppm are assigned to Q2 structure (ultraphosphate) [26] and those at -46 and -3 ppm to Q3 site (highly condensed phosphate and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rich material) [28]. It occurs because of the condensation of phosphate due to the temperature rise in the sample. For EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub>, it is observed an additional broad band centered at -32 ppm and lying from -22 to -40 ppm. The broadness of the band is explained by the formation of disordered structure of phosphates [15]. Indeed, a continuous distribution of 31P isotropic chemical shifts reflects the structural disorder such as bond angle and bond length variations as well as coordination sphere disorder of the structure. This behavior can be assigned to the formation of amorphous phosphate-type exhibiting  $Q_3$  and  $Q_4$  sites [26]. It suggests the formation of zinc ultraphosphate glass, which is

easily formed from phosphoric acid and zinc oxide. It also explains the different behavior between the formulations with and without  $ZnCO_3$  and it emphasizes the role of  $ZnCO_3$  in the intumescent system. In the final residues, the spectra are similar as those recorded at  $t_{pHRR}$  except for the intensities of the bands. The number of  $Q_0$  sites decreases while the number of  $Q_2$  and  $Q_3$  sites increases indicating the condensation of phosphates.

NMR analyses evidence the role of ZnCO<sub>3</sub> in the formation of char. Upon heating, the two formulations decompose and yield char. The char contains phosphate species coming from the decomposition of APP, which are embedded in the charred structure. After the ignition, the temperature rises up in the char and the addition of ZnCO<sub>3</sub> permits the formation of zinc ultraphosphate glass in the char while only 'free' condensed phosphates are formed without ZnCO<sub>3</sub>. It is assumed the formation of glass makes a 'glue' in the char providing a certain flexibility and resistance to the char and hence, limiting the formation of cracks (see the picture of the final residues on Fig. 6). The result is aliphatic species are 'trapped' in the char limiting the release of flammable gases to the flame. It is supported by the comparison of the mass loss rate (MLR) of EVAAP760 and EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub> (8:2) (Fig. 11). MLR of EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub> (8:2) is much lower than that of EVA-AP760 (MLR twice lower at the maximum) evidencing lower gases flow feeding the flame over time. Hence, pHRR is strongly decreased and a synergistic effect is obtained.



Fig. 11. Normalized mass and mass loss rate (MLR) as a function of time of EVA-AP760 and EVA-AP760/ZnCO3 (8:2) measured during cone calorimetry experiment.

To evidence the mechanical reinforcement of the intumescent char, its resistance was measured using a plate-plate rheometer. two plates is plotted on Fig. 12. It shows the char made from EVAAP760 is relatively fragile since low force applied on it is enough to crash it down (see the gap between 4 and 1.5 mm). The force rise then up because the char is compacted between the plates. On the opposite, the force to apply on the char of EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub> (8:2) is higher (see the gap between 3.5 and 1.8 mm) evidencing the role of ZnCO<sub>3</sub> as mechanical reinforcer.



Fig. 12. Measurement of the mechanical resistance of the two intumescent chars (EVA-AP760 and EVA-AP760/ZnCO<sub>3</sub>(8:2)).

#### 4. Conclusion

In this work, two types of intumescence (physical and chemical expansion) were evaluated to make flame retarded EVA. The incorporation of EG (physical expansion) at relatively low loading (10 wt%) in EVA permits the reduction up to 65% of pHRR in formulations containing EG while the reduction is not significant with the same loading of AP760 (chemical expansion). EVA-AP760 makes a flat char not able to limit heat transfer while EVA-EG forms an entangled network of graphite worm acting as heat barrier. The incorporation of small amount of ZnCO<sub>3</sub> in EVA-AP760 enhances strongly the performance: the pHRR was not reduced only with AP760 while it is decreased by 54% when 2 wt% of AP760 is substituted by ZnCO<sub>3</sub>. It evidences a strong synergistic effect between AP760 and ZnCO<sub>3</sub>. The

mechanism was elucidated characterizing by solid state NMR of <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P residues prepared at different characteristic times of HRR curves. It was shown that the protective char is reinforced by the formation of phosphate glass limiting the creation of cracks and increasing the char strength. Aliphatic species are also 'trapped' in the char limiting the release of flammable gases to the flame. The addition of low cost additional filler (ZnCO3) to an intumescent system offers the benefit to make high effective FR intumescent system at low loading for EVA.

#### **Acknowledgement**

This work has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's H2020 e the Framework programme for Research and Innovation (2014e2020)/ERC Grant Agreement n·670747 e ERC 2014 AdG/FireBar-Concept.

#### **References**

[1] M.K. Mishra, Y. Yagci, Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology, second ed., CRC Press, 2016.

[2] A. Witkowski, A.A. Stec, T.R. Hull, The influence of metal hydroxide fire retardants and nanoclay on the thermal decomposition of EVA, Polym. Degrad. Stabil. 97 (11) (2012) 2231-2240.

[3] L.P. Dong, C. Deng, R.M. Li, Z.J. Cao, L. Lin, L. Chen, Y.Z. Wang, Poly(piperazinyl phosphamide): a novel highly-efficient charring agent for an EVA/APP intumescent flame retardant system, RSC Adv. 6 (36) (2016) 30436-30444.

[4] C. Feng, M. Liang, J. Jiang, H. Liu, J. Huang, Synergistic effect of ammonium polyphosphate and triazine-based charring agent on the flame retardancy and combustion behavior of ethylene-vinyl acetate copolymer, J. Anal. Appl. Pyrolysis 119 (2016) 259-269.

[5] T. Giang, D. Hoang, J. Kim, Effect of intumescent compositions on flammable properties of ethylene vinyl acetate and polypropylene, Fire Mater. 41 (7) (2017) 857-863.

[6] J. Alongi, Z. Han, S. Bourbigot, Intumescence: tradition versus novelty. A comprehensive review, Prog. Polym. Sci. 51 (2015) 28-73.

[7] S. Duquesne, R. Delobel, M. Le Bras, G. Camino, A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane, Polym. Degrad. Stabil. 77 (2) (2002) 333-344.

[8] Y. Lu, Y. Zhang, W. Xu, Flame retardancy and mechanical properties of ethylene-vinyl acetate rubber with expandable graphite/ammonium polyphosphate/dipentaerythritol system, J. Macromol. Sci., Part B: Phys. 50 (10) (2011) 1864-1872.

[9] C. Guo, L. Zhou, J. Lv, Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites, Polym. Polym. Compos. 21 (7) (2013) 449-456.

[10] W.W. Focke, H. Badenhorst, W. Mhike, H.J. Kruger, D. Lombaard, Characterization of commercial expandable graphite fire retardants, Thermochim. Acta 584 (2014) 8-16.

[11] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating, Surf. Coating. Technol. 201 (3-4) (2006) 979-987.

[12] M. Bugajny, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, The origin and nature of flame retardance in ethylene-vinyl acetate copolymers containing hostaflam AP 750, Polym. Int. 48 (4) (1999) 264-270.

[13] F.J. Gotor, M. Macías, A. Ortega, J.M. Criado, Simultaneous use of isothermal, non-isothermal, and constant rate thermal analysis (CRTA) for discerning the kinetics of the thermal dissociation of smithsonite, Int. J. Chem. Kinet. 30 (9) (1998) 647-655.

[14] S.P.D.S. Ribeiro, L.D.S. Cescon, R.Q.C.R. Ribeiro, A. Landesmann, L.R.D.M. Estevão, R.S.V. Nascimento, Effect of clay minerals structure on the polymer flame retardancy intumescent process, Appl. Clay Sci. 161 (2018) 301-309.

[15] N. Hansupo, G. Tricot, S. Bellayer, P. Roussel, F. Samyn, S. Duquesne, M. Jimenez, M. Hollman, P. Catala, S. Bourbigot, Getting a better insight into the chemistry of decomposition of complex flame retarded formulation: new insights using solid state NMR, Polym. Degrad. Stabil. 153 (2018) 145-154.

[16] S. Pappalardo, P. Russo, D. Acierno, S. Rabe, B. Schartel, The synergistic effect of organically modified sepiolite in intumescent flame retardant polypropylene, Eur. Polym. J. 76 (2016) 196-207.

[17] C. Gérard, G. Fontaine, S. Bellayer, S. Bourbigot, Reaction to fire of an intumescent epoxy resin: protection mechanisms and synergy, Polym. Degrad. Stabil. 97 (8) (2012) 1366-1386.

[18] A. Karrasch, E. Wawrzyn, B. Schartel, C. Jäger, Solid-state NMR on thermal and fire residues of bisphenol A polycarbonate/silicone acrylate rubber/bisphenolA bis(diphenyl- phosphate)/(PC/SiR/BDP) and PC/SiR/BDP/zinc borate (PC/SiR/BDP/ZnB) - Part I: PC charring and the impact of BDP and ZnB, Polym. Degrad. Stabil. 95 (12) (2010) 2525-2533.

[19] A. Karrasch, E. Wawrzyn, B. Schartel, C. Jãger, Solid-state NMR on thermal and fire residues of bisphenol A polycarbonate/silicone acrylate rubber/bisphenol A Bis(diphenyl-phosphate) (PC/SiR/BDP) and PC/SiR/BDP/zinc borate (PC/SiR/BDP/ZnB) - Part II: the influence of SiR, Polym. Degrad. Stabil. 95 (12) (2010) 2534-2540.

[20] N. P\_ecoul, S. Bourbigot, B. Revel, 13C, 25Mg and 11B solid-state NMR study of a fire retarded ethylene-vinyl acetate copolymer, Macromol. Symp. 119 (1997) 309-315.

[21] G.C. Stael, M.I.B. Tavares, NMR carbon-13 high resolution study of poly(ethylene-co-vinyl acetate), Polym. Test. 16 (2) (1997) 193-198.

[22] M. Delfini, A.L. Segre, F. Conti, Sequence distributions in ethylene-vinyl acetate copolymers. I.13C nuclear magnetic resonance studies, Macromolecules 6 (3) (1973) 456-459.

[23] S. Bourbigot, M.L. Bras, R. Delobel, Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate pentaerythritol fire retardant system, Carbon 31 (8) (1993) 1219-1230.

[24] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, J.M. Tremillon, Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: study of the interactions between the polymer and the additives, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92 (18) (1996) 3435-3444.

[25] F. Samyn, S. Bourbigot, S. Duquesne, R. Delobel, Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate, Thermochim. Acta 456 (2) (2007) 134-144.

[26] C. Mercier, L. Montagne, H. Sfihi, G. Palavit, J.C. Boivin, A.P. Legrand, Local structure of zinc ultraphosphate glasses containing large amount of hydroxyl groups: 31P and 1H solid state nuclear magnetic resonance investigation, J. Non-Cryst. Solids 224 (2) (1998) 163-172.

[27] A. Sut, S. Greiser, C. J€ager, B. Schartel, Synergy in flame-retarded epoxy resin: identification of chemical interactions by solid-state NMR, J. Therm. Anal. Calorim. 128 (1) (2017) 141-153.

[28] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, R. Decressain, J.P. Amoureux, Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: study of the carbonaceous structures using solid-state NMR, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92 (1) (1996) 149-158.

#### Fire Safety Journal 105 (2019) 261-269

Contents lists available at ScienceDirect



Fire Safety Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/firesaf



SAFETY JOURNAL

Intumescent polypropylene: Reaction to fire and mechanistic aspects Serge Bourbigot<sup>\*</sup>, Johan Sarazin, Tsilla Bensabath, Fabienne Samyn, Maude Jimenez R<sub>2</sub>Fire Graup/UMET – UMR CNRS 8207, ENSCL, University of Lille, France

#### Article info

Keywords: Intumescence Polypropylene Kinetic analysis Heat transfer

#### **Abstract**

The concept of intumescence was applied to make flame retarded polypropylene (PP). This paper examines two types of intumescence in PP based on expandable graphite (EG, physical expansion) and on modified ammonium polyphosphate (AP760, chemical expansion). Reaction to fire of PP containing EG and AP760 was first evaluated by cone calorimetry. The incorporation of intumescent additives at relatively low loading (10 wt%) in PP permits the reduction by 70% of peak of heat release rate (pHRR). The mode of action occurs via the formation of an expanded carbonaceous layer in all cases. The protective coating acts mainly as heat barrier in the case of the formulations containing AP760 or as heat dissipater with EG. The incorporation of small amount of EG in PPAP760 modifies heat transfer in the coating creating a strong anisotropy. Upon expansion, graphite worms align normal to the surface increasing the transverse heat conductivity (lower efficiency of the heat barrier) and hence, decreasing the fire performance (decrease by only 30% of pHRR). Kinetic analysis was then performed to quantify the thermal stability of the intumescent systems. It reveals that the intumescent additives do not modify the reactional scheme of the PP thermal decomposition but they increase slightly the thermal stability of the intumescent systems. For all materials, the decomposition model follows a reactional scheme at two successive reactions. This model

was determined in dynamic conditions (conditions of thermogravimetry with linear heating rates) but it is able to simulate the decomposition of the materials in isothermal conditions (excellent agreement between the simulated and experimental curves).

# 1. Introduction

Economical manufacturing methods for mass production and improvements of properties of finished products have in many applications greatly contributed to replace traditional materials like metals or wood with plastics and rubbers. In particular, polypropylene (PP) is the fastest growing commodity plastic worldwide. It has found its place in many sectors such as building, transportation (automotive, railways ...), electrical engineering (electrical/household appliances, housings ...) or paper industry.

The use of the organic polymer systems like PP, which are flammable, leads to greater fire risks and thus to growing importance of flame retardancy [1]. Some events have shown the need to improve fire resistance. As an example, the PP fire at the BASF plant (March 1995 in Teeside, UK) which has been described as one of the largest fires ever seen in the UK during the peacetime (more than 10,000 tons of PP were consumed) [2]. This clearly entails a more comprehensive appraisal of all aspects of the combustion of polymers and the ways to prevent it. The high carbon and hydrogen content of PP (like many other synthetic polymers) makes it combustible. To enable PP to participate and perform safely, flame-retardants are added in applications where regulatory or specifications require an enhanced flame retardant capability over and above the unmodified polymer. The flame retardant will not make the resulting compound non-combustible. It will however make the material more ignition resistant. During burning, the sufficiently flame retarded plastic will reduced the flame spread time over that of unmodified PP. Flame retardants exert many different modes of action as a function of the chemical nature of the polymer-flame retardant systems and of the interactions between the components. It is considered that inhibition of burning is achieved by modification of either the condensed phase or the dispersed or gaseous phase in a physical and/or chemical mode [3].

The motivation of this paper is to examine the flame retardancy of PP using the concept of intumescence (mode of action in the condensed phase). When heated beyond a critical temperature, an intumescent material begins to swell and then to expand. The result of this process is a foamed cellular charred layer on the surface, which protects the underlying

material from the action of the heat flux or the flame. Visually, the swelling and the expansion looks like 'black waves' swollen at the surface of the material and the final char exhibits hemispheric shape with a roughed or smooth surface. The concept of intumescence enables to make flame retarded polymeric materials (including PP-based materials) exhibiting high performance [4]. Typically, the ingredients of intumescence are mainly composed of an inorganic acid or a material yielding acidic species upon heating (e.g. phosphate), of a char former (e.g. pentaerythritol) and of a component that decomposes at the right temperature and at the right time to enable the expansion of the system (e.g. melamine). Those types of ingredients were incorporated in PP in the 80s and 90s and gave high limiting oxygen index (LOI) and low heat release rate (HRR) [5,6]. More sophisticated flame-retardants combining the ingredients' triplet in all in one molecule and made from organic syntheses were designed but they provided similar performance as the conventional formulation [4,7–9]. Incorporation of additional filler in an intumescent PP can also involve synergistic effects. Performance is enhanced dramatically adding small amount of an additional compound [7,10–12]. Numerous synergists (micro- and nanofillers) have been used in conventional "three-based ingredients" intumescent formulations. It includes the boron compounds (zinc borates, B2O3, borophosphate, borosiloxane), phosphorus compounds (phosphazene, ZrPO<sub>4</sub>), silicon compounds (silica, silicone, silicalite), aluminosilicates (mordenite, zeolite, montmorillonite), rare earth oxides (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), metal oxides (MnO<sub>2</sub>, ZnO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and others (carbon nanotubes, silsesquioxanes, layered double hydroxides, Cu, Pt, talc, sepiolite, zinc and nickel salts). The presence of this additional filler can modify the chemical (reactivity of the filler versus the ingredients of the intumescent system) [13] and physical (expansion, char strength and thermophysical properties) [14] behavior of the intumescent char when undergoing flame or heat flux leading to enhanced performance.

This short survey on intumescent PP shows that the method to develop the intumescence phenomenon is mainly based on series of chemical reactions occurring timely. Another way to make intumescence in a polymeric matrix is the physical expansion. In other words, the rapid sublimation of a molecule (and/or the decomposing products) creates the expansion of the top degraded layer of the polymer to make an intumescent coating. This mechanism occurs when using expandable graphite (EG). EG is a synthesized intercalation compound of graphite that expands or exfoliates when heated. A wide variety of chemical species can be used to intercalate graphite materials (e.g. sulfate, nitrate, various organic acids

...) [15]. It was applied in PP in combination with conventional intumescent ingredients [16,17]. The mechanism involved was investigated in some aspects (chemistry of the system) but it remains poorly understood. It is the purpose of this work to revisit the mode of action of physical intumescence in PP and to make comparisons with chemical intumescence.

This paper examines two types of intumescence in PP based on EG (physical expansion) and on modified ammonium polyphosphate (AP760, chemical expansion). Some examples of using ammonium polyphosphate and EG can be found elsewhere [18–20] but not in PP. Reaction to fire of PP containing EG and AP760 is first evaluated by cone calorimetry and the efficiency of the intumescent barrier is measured quantitatively at the same time. Kinetic analysis is then performed to quantify the thermal stability of the intumescent systems.

# 2. Experimental

## 2.1 Materials and processing.

Commercial grade of PP was used in this work: PP (PPH9060) was supplied by Total petrochemicals (Feluy, Belgium). PPH9060 has a melt flow rate (MFR) for a load of 2.16 g at 230°C of 25 g/10 min.

Expandable graphite (EG) is the commercial grade ES350F5 from Graphitwerk Kropfmühl (Germany) with an average particle size of 300 µm. Sulfate was used in this grade as intercalation compound to make graphite bisulfate. Modified ammonium polyphosphate (AP760) is the commercial grade of Clariant (Germany) with the brand name Exolit AP760. It is an intrinsic intumescent system containing 20 wt% phosphorus and 14 wt% nitrogen acting in synergy. It is mainly based on ammonium polyphosphate as acid source and tris(hydroxyethyl) isocyanurate (THEIC) as char former.

#### 2.2. Processing

The strategy was to blend PP with flame-retardants (FRs) in a twinscrew extruder. The total loading of FRs in PP was 10 wt% varying the ratio AP760/EG (wt/wt) at 10:0; 5:5; 9:1 and 0:10. This loading was selected because it provides an acceptable performance according to cone calorimetry. Compounding was performed using HAAKE Rheomix OS PTW 16 twin-screw extruder. The extruder is a co-rotating intermeshing twin screw with a barrel length of 400mm and screw diameter of 16mm(L/D=25) with 10 zones. PP and FRs were incorporated using two gravimetric side feeders into the extruder. Polymer flow rate is fixed to extrude about 500 g/h

with a screw speed of 300 rpm. The temperature profile of the extruder from feeder to die was set at 200/200/200/200/200/170/185/180/200/200°C.

# 2.3 Cone calorimetry

FTT (Fire Testing Technology) Mass Loss Calorimeter (MLC) was used to carry out measurements on samples following the procedure defined in ASTM E 906. The equipment is identical to that used in oxygen consumption cone calorimetry (ASTM E–1354-90), except that a thermopile in the chimney is used to obtain heat release rate (HRR) rather than employing the oxygen consumption principle. Our procedure involved exposing specimens measuring 100mm×100mm x 3mm in horizontal orientation. External heat flux of 35 kW/m<sub>2</sub> was used to perform the experiments. This flux corresponds to common heat flux in mild fire scenario. MLC was used to determine heat release rate (HRR) and total heat release (THR). When measured at 35 kW/m<sub>2</sub>, HRR is reproducible to within±10%. The cone data reported in this paper are the average of three replicated experiments.

In addition to those measurements, a thermocouple (K-type thermocouple of 0.5mm diameter) was embedded on the backside of the materials in horizontal position. It measured temperature as a function of time during a regular cone experiment. In this experimental setup, it is necessary to assume that additional conductive effects due to the thermocouple are negligible.

# 2.4 X-ray tomography

The expanded intumescent specimens obtained after cone calorimetry were placed in X-ray  $\mu$ CT (computed microtomograpy) for the analysis of the inner morphology without structural damage. The resulting recordings over 360° were reconstructed to obtain the computerized 3D CT volumes. The tomography was performed using the microtomography setup at ISIS4D X-ray CT platform (equipped with UltraTom from RX Solutions). The set-up consisted of two X-ray tubes (micro and nano focus), a sliding and rotating stage holder, a flat panel detector (1920×1496 px-127  $\mu$ m/px-0.2 to 60 frame/s), a linear detector (2560 px-200  $\mu$ m/px-0.2 to 60 frame/s), a CCD camera (4000×2624 px-11.8  $\mu$ m/px-up to 3.4 frame/s) and an image intensifier. Samples were placed on styrofoam holders and then mounted on the rotating stage to minimize the signal noise due to the holder. Samples were rotated by 360° with an angular step of 0.25°. The subsequent tomography volumes were reconstructed from

1440 projection images produced by classical attenuation contrast technique and visualized using X-Act (from RX Solutions).

#### 2.5. Kinetic analysis

ThermoGravimetric Analysis (TGA) was carried out using a Netzsch TG 209 F1 Libra at five heating rates (1, 2, 5, 10, 20 and 50°C/min) from 30°C to 800°C in nitrogen flow (50 cm<sub>3</sub>/min). Samples of exactly mg (±0.3 mg) were put in open alumina pans. Typically, two replicates were run for each sample, and the average was reported. Both the onset (5% mass fraction loss) and peak mass loss rate have an uncertainty of 0.9°C (2 $\sigma$ ). We corrected for each heating rate the buoyancy force (calibration with empty pan). Kinetic analysis and modeling of the degradation of the samples was made using an advanced thermokinetic software package developed by Netzsch Company [21]. For kinetic analysis, it is assumed that the material decomposes according to Eq. (1):

$$A_{\text{solid}} \rightarrow B_{\text{solid or liquid}} + C_{\text{gas}}$$
 (1)

The rate expression  $d\alpha/dt$ , where  $\alpha$  is the degree of conversion, is assumed to be defined by Eq. (2):

$$d\alpha/dt = k(T).f(\alpha)$$
(2)

Where k is the kinetic constant, k=A. exp(-E/RT) according to the Arrhenius law, A is the frequency factor, E is the activation energy and f ( $\alpha$ ) is the so-called "reaction model". All reactions are assumed to be irreversible. In the case of decomposition and since the evolved gases were continuously removed by the fluid flow in the TGA chamber, this is a reasonable assumption. It is also assumed that the overall reaction (Eq. (1)) is the sum of individual reaction steps (formal or true step) with constant activation energy, as generally accepted in chemistry. The model can then include competitive, independent and successive reactions. The equations were solved with multivariate kinetic analysis (determination of the parameter via an hybrid regularized Gauss-Newton method or Marquardt method).

# 3. <u>Results and discussion</u>

### 3.1 Reaction to fire

EG and AP760 and some of their combinations (AP760/EG at 5:5 (wt/wt) and 9:1 (wt/wt)) were incorporated in PP at 10 wt% total loading. The four formulations were evaluated by cone calorimetry at an external heat flux of 35 kW/m<sub>2</sub> and compared to neat PP (Fig. 1). Except for the formulation containing 1 wt% EG, the intumescent PPs exhibit peaks of

heat release rate (pHRR), which are decreased by about 70%. Total heat release rate (THR) is also significantly reduced. It is decreased by about 35% for the two formulations PP-EG and PPAP760 (82 MJ/m<sub>2</sub>vs. 50 MJ/m<sub>2</sub>) and by 20% for PP-AP760/EG (5:5) (82 MJ/m<sub>2</sub>vs. 60 MJ/m<sub>2</sub>). The formation of an expanded charred layer is observed at the surface of the materials evidencing an intumescent phenomenon (Fig. 2). The char formed from PP-AP760 is fully expanded and its surface is flat (Fig. 2 - a) but on the opposite, the two formulations PP-EG and PP-AP760/EG (5:5) exhibit an expanded 'hairy' char during the experiment (Fig. 2 – b and c). The intercalation compounds contained in EG decompose rapidly into gaseous products, which blast off the graphite flakes. Those flakes make then worms forming an entangled network at the surface of the material. This network acts as a protective layer (PP-EG, Fig. 2 b). The combination of EG and AP760 in the formulation PP-AP760/EG (5:5) exhibits a reduced expansion compared to PP-EG. The char is also formed of entangled worms of graphite, which can be clearly distinguished at the surface (Fig. 2 - c). The relative limited expansion is probably due to the embedded graphite worms in the char increasing its viscosity. The formulation containing 1 wt% EG exhibits a pHRR only decreased by 30% and a THR decreased by 10% (82 MJ/m<sub>2</sub> vs. 70 MJ/m<sub>2</sub>). An intumescent phenomenon is also observed but its efficiency is not as high as the other intumescent PPs. The low quantity of EG in the formulation does not permit the formation of an entangled network and only graphite worms coming out of the charred surface can be observed (Fig. 2 - d). It is noteworthy the graphite worms rise up straight upon heating: they do not flatten and remain in line on the expanding char (Fig. 3).



Fig. 1. HRR curves as a function of time of intumescent PP (external heat flux=35 kW/m<sub>2</sub>).



Fig. 2. Intumescent coatings formed from intumescent-based PP during the cone calorimetry experiment and after the ignition.



*Fig. 3. Charring of the formulation PP-AP760/EG (9:1) before the ignition.* 

Overall, the intumescent char formed from PP-AP760 exhibits high expansion and a smooth surface while the chars containing EG exhibit lower expansion and 'hairy' surface. It evidences therefore two distinct mechanisms: (i) the physical expansion of graphite flakes forming a protective entangled network and (ii) the formation of an intumescent char by a series of chemical reactions. Those two types of protective coating provide the same level of protection according to the cone scenario (except for the combination AP760/EG (9:1)).

During the cone calorimetry experiments, thermocouples were placed on the backside of the materials to measure the temperature as a function of time and to quantify the efficiency of the intumescent barrier (thermocouple embedded in the material in horizontal position). Note all the experiments presented below are highly repeatable. It was checked the thermocouple remains at the same position before and after the experiments (no loss of contact with the matter) and hence, the measured temperature makes sense. Fig. 4 shows temperature changes as a function of time. Up to 50s, the slopes of the curves are similar and the materials heat up at about  $0.5^{\circ}$ C/s. At t > 50s, the 5 curves exhibit a slope break and the temperature rise jumps to  $5.2^{\circ}$ C/s. The neat PP reduces a little bit its temperature rise at t > 190s (curve of PP was stopped when the thermocouple is no longer in the matter because of the complete decomposition of PP). At t=90s, the temperature rise of PP-EG is strongly reduced at 0.6°C/s and even more at t > 300s (0.15°C/s). It corresponds to the formation of an intumescent layer reducing heat transfer from the flame to the backside of the substrate and so, it limits the temperature rise on the backside. The efficiency of the intumescent chars formed by PP-AP760 and PP-AP760/EG(5:5) is less. The two curves follow the same trend as the curve of neat PP up to 150s and then their temperature rise exhibits a similar value as that of PP-EG (0.15°C/s). They reach a steady state at about 700s with similar final temperatures (520°C at 1100s). Note PP-EG does not show any steady state. It is assigned to smoldering occurring on the graphite worms (Fig. 2 - b). The higher performance of PP-EG compared to PPAP760 and PP-AP760/EG(5:5) can be explained by the faster expansion of its intumescent coating thanks to the fast sublimation of the inserted molecules. The protective layer is therefore formed at shorter time as evidenced by the slope break at 190s and then the entangled network of graphite worms can limit the heat transfer to the bottom layer. PPAP760/ EG(9:1) exhibits an unexpected behavior because its backside temperature increases extremely rapidly to 650°C (temperature rise of 5.2°C/s). Its backside temperature reaches a pseudo steady state at 670°C for 350s (50s < t < 400s) and then decreases to 545°C. This temperature drop (125°C) at 400s is unclear and it is not due to the flameout of the materials since it occurs at 660s.



Fig. 4. Backside temperature as a function of time of intumescent PPs during cone calorimetry experiment (external heat flux=35 kW/m<sub>2</sub>).

The temperature on the backside of PP-AP760/EG(9:1) strongly decreases after 400s while it is not observed with the other samples. To explain this, the structure of the chars was examined by X-ray tomography. The main advantage of tomography is to observe the internal structure of the samples without damaging it. The intumescent samples are brittle and it is difficult to cut them off without any modification. The cross-sections of the intumescent residues show two types of internal structures (Fig. 5). The residues of PP-AP760 and PP-AP760/EG(9:1) exhibit an expanded hollow structure with thin walls (Fig. 5 (a) and (d)). Some graphite worms can be distinguished for PP-AP760/EG(9:1) attached to the wall (Fig. 5 (d)). Note also that only a part of the sample is expanded. The residues of PP-EG and PP-AP760/EG(5:5) are also expanded but they are filled by graphite worms showing an entangled network as mentioned above (Fig. 5 (b) and (c)). The comparison of the 4 structures does not permit to explain the temperature drop occurring for PP-AP760/EG(9:1) but they confirm the comments made about the mode of protection, namely the formation of an entangled network when using EG and of an expanded charred coating when using AP760. Hence, additional experiments were performed for preparing residues stopped at characteristic times of the temperature/time curve, namely 130s (highest temperature), 460s (decreasing temperature) and 900s (end of the experiment). Because of ease, the so-prepared samples were cut off to get a rapid view of their cross-sections (Fig. 6). At 130s, the sample is relatively compact and few expanded (Fig. 6 (a)). The graphite worms are embedded in the char and are staked because of the cooling of the sample (the worms were aligned and normal to the surface during the experiment). The heat conduction inside the solid should be high. At t=460 s, the temperature on the backside of the sample is decreasing. Concurrently, the char is expanding creating a hollow charred coating (Fig. 6 (b)). At this time, the heat transfer is reducing and then the temperature drops down. The final residue is also a hollow coating (Fig. 6 (c)). Those observations give an explanation why the temperature decreases after a certain time: the incorporation of EG delays the expansion of the intumescent coating and hence limits the performance of the intumescent char.











(c) t = 460 s

(d) t = 900 s

Fig. 6. Optical images of cross-section of PP-AP760/EG (9:1) intumescent coatings prepared at different characteristic times.

The results suggest the involvement of different mechanisms. PPA760 forms an expanded char at the surface, which reduces the heat transfer from the flame to the material. The incorporation of small amount of EG in a conventional intumescent system (PP-AP760) strongly affects its performance. Visual observation shows graphite worms grows up at the surface but there is no entanglement of the worms (Fig. 3). The worms exhibit an alignment normal to the surface and hence, they might enhance heat conductivity (transverse heat conductivity) through the material as shown by temperature measurement (see the cartoon of Fig. 7). In the other cases, EG can form an entangled network, which flattens because of the expansion. Hence, inplane heat conductivity is enhanced (parallel to the surface) and the worms play the role of heat dissipater (this effect is limited when EG is combined with AP760). Even if the cone heater irradiates the whole surface, it is reasonable to assume heat dissipation occurs on side surfaces of the samples. Those two types of behavior leads to huge difference in terms of performance and it evidences the anisotropic character of EG when used as FR.



Fig. 7. Schematic description of the effects of graphite worms in PP-AP760/EG (9:1) on heat transfer through the charred network.



*Fig. 8. TG curves of intumescent PPs compared to neat PP (heating rate=10 K/min; nitrogen flow).* 

# 3.2 Kinetic analysis

The previous section has shown the fire performance of PP was strongly enhanced incorporating AP760 and EG. The goal of this section is to examine whether the thermal stability of the intumescent PPs could be modified. Fig. 8 shows TG curves of the intumescent PPs compared to neat PP. All materials exhibit a single apparent step of degradation but only the intumescent PPs have residues at high temperature (about 4.5 wt.-% for PP containing AP760 and 7.5 wt.-% for PP-EG). It is easily explained by the charring of the samples due to the intumescent ingredients. It is noteworthy PP-EG gives higher char yield than the others probably because of the high thermal stability of graphite. The onset temperature of

decomposition of PP materials containing AP760 is slightly lower than that of neat PP (365°C vs. 390°C) while it is the contrary for PP-EG: its onset temperature of decomposition is at 415°C. The curves of AP760 containing PPs are superimposed and no difference can be distinguished. At T > 430°C, the thermal stability of those materials become higher than that of neat PP while it is always the case for PP-EG. The comparison of the thermal stabilities of the PP-based materials only brings information on the temperature range where the material decomposes but it does not give any physical parameter. The approach was then to perform kinetic analysis on the thermal decomposition of the neat PP and of the 4 intumescent formulations to get kinetic parameters, namely the triplet including the frequency factor (A), the activation energy (E) and the reaction order (n). Before starting any fitting procedure, it is necessary to define a model (combination of reactions) and to preset starting values for the kinetic parameters. A convenient approach is to use model-free analysis as a preliminary step of the kinetic analysis. A model-free analysis provides the plot of the activation energy versus the conversion degree. For the 5 materials, it reveals that the plot of activation energy exhibits a pseudo-plateau at conversion degree within the range 0.2–0.9 between 180 and 270 kJ/mol and a more complicated shape at low and high conversion degrees (the 5 materials exhibits similar curves and Fig. 9 shows a typical plot calculated from Friedman analysis [22]). This indicates that the decomposition does not take place as a one-step reaction but as multi-step reactions.

TG curve of neat PP (Fig. 8) showed an apparent single step of decomposition but the Friedman analysis suggested a multi-step of decomposition. The simulation of the curves including only one single step does not give satisfactory results. They were done using reaction models including n-th order function, Avrami-Erofeev function and auto-catalyzed n-th order function but the beginning of the decomposition could not be captured by the model (Fig. 10 (a)). The combination of two successive reactions considering an Avrami-Erofeev function followed by an auto-catalyzed order function gives an excellent fit (Fig. 10 (b)). The number of steps and the resulting calculated kinetic parameters (Table 1) are consistent with the conclusions of the Friedman analysis. The thermal decomposition of PP is a typical radical chain mechanism where initiation, H-abstraction,  $\beta$ -scission and radical recombination reactions are the relevant classes [23]. The first reaction described by an Avrami-Erofeev function (small contribution of about 8% on the whole decomposition) is attributed to chain initiation reactions, which produce radicals and require lower activation energy. The second

reaction is attributed to  $\beta$ -scission reactions, which are known to be the main decomposition reactions of PP. The autocatalysis is justified by the formation of allyl radicals and allyl H atoms during the decomposition of PP [24], which can enhance the decomposition of PP. Our reactional scheme makes then sense with the decomposition pathway of PP.



Fig. 9. Typical Friedman plot showing activation energies as a function of conversion degrees (plot for PP-AP760/EG (5:5)).



Fig. 10. Experimental (dots) and simulated (line) TG curves at different heating rates of neat PP fitted with (a) one decomposition step (n-th order function) and (b) with 2 decomposition steps.

Reaction N	log(A) (A: s <sup></sup> )	E (kJ/mol)	Reaction order or Dimensi
PP			
1	$11.9 \pm 0.3$	$182 \pm 5$	$0.87 \pm 0.07$
2	$15.3 \pm 0.3$	$245 \pm 3$	$0.91 \pm 0.11$
PP-AP7 60			
1	$13.5 \pm 0.3$	$204 \pm 4$	$0.53 \pm 0.02$
2	$16.9 \pm 0.1$	270 ± 2	$0.90 \pm 0.05$
PP-EG			
1	$20.4 \pm 1.9$	$260 \pm 15$	$0.20 \pm 0.06$
2	$17.2 \pm 0.1$	276 ± 2	$1.10 \pm 0.05$
PP-AP760/E0	G(5:5)		
1	$14.9 \pm 0.6$	$219 \pm 9$	$0.58 \pm 0.02$
2	$16.1 \pm 0.1$	$259 \pm 2$	$0.90 \pm 0.03$
PP-AP760/E	G(9:1)		
1	$13.3 \pm 0.4$	$205 \pm 5$	$0.53 \pm 0.02$
2	$16.5 \pm 0.1$	$264 \pm 2$	$0.77 \pm 0.05$

Table 1 Computed kinetic parameters of the decomposition of neat PP and of the 4 intumescent PPs.

Intumescence occurs mainly in the condensed phase and it involves numerous chemical reactions. So, kinetic analysis of the reaction in the physical-chemical sense is not possible. That is why we have considered that the overall process of the intumescence could be described by multi-step processes. For the 4 intumescent PPs, TG curves were simulated using the same reactional scheme as the neat PP suggesting the decomposition of the intumescent PPs is mainly governed by the thermal decomposition of the neat PP. The fits are presented using derivative curves to clearly highlight the effect of the assumed reactional scheme (DTG) (Fig. 11). All the fits are excellent and they can capture all the maxima of the DTG curves. It can be then assumed our reactional scheme is appropriate to describe the thermal decomposition of the intumescent materials. The calculated kinetic parameters are shown in Table 1. The activation energies of the intumescent PPs are slightly higher than that of the neat PP indicating some enhancement of the thermal stability of the intumescent PPs. A goal of kinetic analysis is also to simulate the thermal behavior/ decomposition of a material. If our assumptions are accurate, we should be able to simulate the decomposition of PP and intumescent PPs in isothermal conditions far from the dynamic conditions used to make our modeling. Thus, to verify the accuracy of our model, the decomposition PP-based materials was simulated in pyrolytic conditions such described as follows:

- Isothermal at 40°C for 10 min (stabilization of the temperature),
- Ramp from 40 to 425°C at 50°C/min,
- Isothermal at 425°C for 120 min.



Fig. 11. Experimental (dots) and simulated (line) TG curves at different heating rates of (a) PP-AP760; (b) PP-EG; (c) PP-AP760/EG(5:5) and (d) PP-AP760/EG(9:1).

As it is observed in Fig. 12 in the case of neat PP, the simulated curve fits very well the experimental curve. It means that our approach can be used to simulate the thermal behavior and the pyrolytic decomposition of neat PP. It also validates our model in two successive steps. Note the two-step decomposing model for PP was also recently evidenced by Thiry-Muller using an extended approach of activated complex applied to kinetic analysis [25].



Fig. 12. Experimental (dots) and simulated (line) decomposition curves of neat at 425°C for 120 min (N<sub>2</sub>flow).

The same comparisons were repeated for the intumescent materials (Fig. 13). In all cases, the simulation can capture the decomposition of the materials in isothermal conditions. It supports therefore the selection of the reactional scheme determined for those materials and it gives a series of models for simulating the decomposition of intumescent materials in various conditions.



Fig. 13. Experimental (dots) and simulated (line) decomposition curves in isothermal conditions (T=425°C) of (a) PP-AP760; (b) PP-EG; (c) PP-AP760/EG(5:5) and (d) PP-AP760/EG(9:1).

Fig. 14 showed temperature profiles measured on the backside of the PP-based materials. Two extreme profiles can be distinguished: (i) that of PP-EG exhibiting moderate temperature rise (lowest heating rate of 9°C/min) and (ii) that of PP-AP760/EG(9:1) exhibiting high temperature rise (highest heating rate of 310°C/min). The purpose is then to simulate the decomposition curves of all PP-based materials undergoing the two identified extreme temperature profiles. The simulated curves and the temperature profiles (the curves of temperature profiles were built with linear segments extracted from time/temperature curves of Fig. 4) are shown on Fig. 14. The first profile (low heating rates, Fig. 14(a)) gives curves exhibiting the same behavior as TG curves already commented for Fig. 8. The second profile

(high heating rates, Fig. 14(b)) shows all PP-based materials decompose in one steep step and all the curves are superimposed (except the char yield, which is the highest at 5 wt.-% for the formulation PP-EG). The decomposition is extremely fast and no further stabilization is provided by the fillers in such conditions. This simulation evidences the incorporated additives do not limit the decomposition rate of PP at high heating rate. It means the intumescent protective coating must be formed rapidly to lower the temperature rise inside the materials and hence, it creates a relatively low heating rate in the materials (creation of large heat gradient in the intumescent coating) and the decomposition of PP can be slowed down. It is consistent with our previous results showing large heat gradient inside the intumescing material and slow temperature rise in the deceper layers of the material [26].



Fig. 14. Simulated decomposing curves of neat PP and intumescent PPs submitting temperature profiles measured on the backside of (a) PP-EG and (b) PP-AP760/EG(9:1) during the cone calorimeter experiment (see Fig. 4).

#### 4. Conclusion

The incorporation of intumescent additives at relatively low loading (10 wt%) in PP permits the reduction by 70% of pHRR. The mode of action occurs via the formation of an expanded carbonaceous layer in all cases. The protective coating acts mainly as heat barrier in the case of the formulations containing AP760 or as heat dissipater with EG. The incorporation of small amount of EG in PP-AP760 modifies heat transfer in the coating creating a strong anisotropy. Upon expansion graphite worms align normal to the surface increasing the transverse heat conductivity (lower efficiency of the heat barrier) and hence, decreasing the fire performance (decrease by only 30% of pHRR). Kinetic analysis done in dynamic conditions on the intumescent PPs permits to determine the kinetic parameters of

the decomposition using a reactional scheme at two successive reactions. This model is able to simulate the decomposition of all the materials in isothermal conditions and hence, it can be considered as validated. On the other hand, the kinetic analysis reveals that the intumescent additives do not modify the reactional scheme of the PP thermal decomposition but they increase slightly the thermal stability of the intumescent systems. Further simulations show it could happen only when the heating rate is not too high. Otherwise, the decomposition of the intumescent is the same as that of neat PP.

# **Conflict of interest**

There is no conflict of interest regarding this paper.

#### **Acknowledgement**

This work has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's H2020 – the Framework programme for Research and Innovation (2014–2020)/ERC Grant Agreement n°670747 – ERC 2014 AdG/FireBar-Concept.

#### **References**

[1] J.H. Troitzsch, Fires, statistics, ignition sources, and passive fire protection measures,

J. Fire Sci. 34 (2016) 171–198.

[2] P. Carty, Letter to the editor: polypropylene fire at the BASF plant, Teeside, Fire

Mater. 20 (1996) 159-59.

[3] S. Bourbigot, S. Duquesne, Fire retardant polymers: recent developments and opportunities,

J. Mater. Chem. 17 (2007) 2283–2300.

[4] J. Alongi, Z. Han, S. Bourbigot, Intumescence, Tradition versus novelty. A comprehensive review, Prog. Polym. Sci. 51 (2015) 28–73.

[5] G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part II-Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures, Polym. Degrad. Stabil. 7 (1984) 25–31.

[6] L. Morice, S. Bourbigot, J.M. Leroy, Heat transfer study of polypropylene-based intumescent systems during combustion, J. Fire Sci. 15 (1997) 358–374.

[7] G. Fontaine, S. Bourbigot, S. Duquesne, Neutralized flame retardant phosphorus agent: facile synthesis, reaction to fire in PP and synergy with zinc borate, Polym. Degrad. Stabil. 93 (2008) 68–76.

[8] C. Zhu, M. He, J. Cui, Q. Tai, L. Song, Y. Hu, Synthesis of a novel hyperbranched and phosphorus-containing charring-foaming agent and its application in polypropylene, Polym. Adv. Technol. 29 (2018) 2449–2456.

[9] B. Xu, X. Wu, W. Ma, L. Qian, F. Xin, Y. Qiu, Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid char-forming agent and its flame-retardant application in polypropylene composites, J. Anal. Appl. Pyrolysis 134 (2018) 231–242.

[10] L. Han, W. Wu, Y. Qi, H. Qu, J. Xu, Synergistic flame retardant effect of BiFeO3 in intumescent flame-retardant polypropylene composites, Polym. Compos. 38 (2017) 2771–2778.

[11] X. Dong, Z. Liu, S. Nie, C. Zhang, C. Zhou, W. Wu, Synergistic effects of novel intumescent flame retardant polypropylene composites, Cailiao Yanjiu Xuebao/ Chinese Journal of Materials Research. 31 (2017) 901–908.

[12] S.B. Nie, X. Dong, J.N. Yang, G.L. Dai, Morphology influence of nanoporous nickel phosphate on intumescent flame retardant polypropylene composites, Int. Polym. Process. 33 (2018) 471–479.

[13] S. Bourbigot, M. Le Bras, F. Dabrowski, J.W. Gilman, T. Kashiwagi, PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations, Fire Mater.

24 (2000) 201–208.

[14] S. Bourbigot, T. Turf, S. Bellayer, S. Duquesne, Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane, Polym. Degrad. Stabil. 94 (2009) 1230–1237.

[15] W.W. Focke, H. Badenhorst, W. Mhike, H.J. Kruger, D. Lombaard, Characterization of commercial expandable graphite fire retardants, Thermochim. Acta 584 (2014) 8–16.

[16] Z. Zheng, Y. Liu, L. Zhang, H. Wang, Synergistic effect of expandable graphite and intumescent flame retardants on the flame retardancy and thermal stability of polypropylene, J. Mater. Sci. 51 (2016) 5857–5871.

[17] F. Qi, M. Tang, N. Wang, N. Liu, X. Chen, Z. Zhang, K. Zhang, X. Lu, Efficient organic-inorganic intumescent interfacial flame retardants to prepare flame retarded polypropylene with excellent performance, RSC Adv. 7 (2017) 31696–31706.

[18] S. Duquesne, R. Delobel, M. Le Bras, G. Camino, A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane, Polym. Degrad. Stabil. 77 (2002) 333–344.

[19] Y. Lu, Y. Zhang, W. Xu, Flame retardancy and mechanical properties of ethylenevinyl acetate rubber with expandable graphite/ammonium polyphosphate/dipentaerythritol system, J. Macromol. Sci., Part B: Physics 50 (2011) 1864–1872.

[20] C. Guo, L. Zhou, J. Lv, Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flourpolypropylene composites, Polym. Polym. Compos. 21 (2013) 449–456.

[21] J. Opfermann, Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. I. Basic concepts, J. Therm. Anal. Calorim. 60 (2000) 641–658.

[22] H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, J. Polym. Sci. Part C: Polymer Symposia 6 (1964) 183–195.

[23] R.P. Lattimer, Direct analysis of polypropylene compounds by thermal desorption and pyrolysis-mass spectrometry, J. Anal. Appl. Pyrolysis 26 (1993) 65–92.

[24] E. Ranzi, M. Dente, T. Faravelli, G. Bozzano, S. Fabini, R. Nava, V. Cozzani, L. Tognotti, Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation, J. Anal. Appl. Pyrolysis 40–41 (1997) 305–319.

[25] A. Thiry-Muller, Modélisation de la décomposition thermique des solides, Ph.D. Lemta University of Lorraine, Nancy, 2018.

[26] C. Gérard, G. Fontaine, S. Bellayer, S. Bourbigot, Reaction to fire of an intumescent epoxy resin: protection mechanisms and synergy, Polym. Degrad. Stabil. 97 (2012) 1366–1386.

# Chapitre 3 :

Etude de l'anisotropie d'un système intumescent : Développement de nouvelles approches expérimentales.
#### Introduction.

Pour donner suite aux observations et conclusions du chapitre précédent, l'étude des transferts de chaleur au sein des systèmes à base de graphite expansible s'est avérée complexe. Afin de mieux comprendre les phénomènes en jeu, de nouvelles approches expérimentales seront développées, notamment l'étude de la dissipation de la chaleur et l'effet barrière thermique dans les systèmes.

Les travaux menés dans ce chapitre ont conduit à la publication de deux articles scientifiques :

Intumescent polypropylene: Interactions between physical and chemical expansion.
15th International Conference and Exhibition on Fire Science and Engineering, Egham,
Royaume-Uni, Juillet 2019.

T. Perez, J. Sarazin, M. Jimenez, F. Solarski, S. Bourbigot.

• Anisotropy of expandable graphite to explain its behavior as a flame-retardant. Journal of Fire Sciences (2020).

T. Bensabath, J. Sarazin, S. Bourbigot.

Dans ce chapitre, un aperçu succinct de chaque étude sera donné. La méthodologie scientifique appliquée dans ce chapitre est équivalent à celle appliquée au chapitre précédent.

Celle-ci permet de décrire le choix des matériaux et la méthodologie expérimentale utilisée. Ensuite, l'approche expérimentale pour évaluer, caractériser et comprendre les mécanismes complexes en jeu sera approfondie. Enfin, des conclusions critiques et les perspectives associées à ces études seront proposées.

#### I. <u>Résumé des travaux.</u>

A. Intumescent polypropylene: Interactions between physical and chemical expansion. 15th International Conference and Exhibition on Fire Science and Engineering, Egham, Royaume-Uni, Juillet 2019.

T. Perez, J. Sarazin, M. Jimenez, F. Solarski, S. Bourbigot.

Cette étude examine, à la suite du chapitre précédent, l'interaction de deux mécanismes intumescents (l'expansion physique avec du graphite expansible et l'expansion chimique avec du polyphosphate d'ammonium modifié) dans un polymère inflammable. Le comportement au feu de ces formulations chargées à 10% en masse est évalué avec une

calorimétrie conique à perte de masse, mesurant la performance de la barrière thermique au fil du temps avec des thermocouples placés à l'arrière et à l'intérieur des systèmes.

Des grades différents de graphite expansible avec des caractéristiques différentes d'expansion (volume d'expansion et température de début d'expansion) et deux grades de polyphosphate d'ammonium (AP760 et AP766) sont comparés.

La comparaison des différents grades d'EG a permis de déterminer pour une formulation avec le PP, les paramètres clés pour de meilleures performances : une température d'expansion supérieure à 200°C et un volume d'expansion supérieur à 350 cm<sup>3</sup>/g pour une charge de 10% en masse. Le volume d'expansion plus élevé des vers de graphite pour l'ES700 (700 cm<sup>3</sup>/g) par rapport à l'ES350 (350 cm<sup>3</sup>/g) n'améliore pas les performances au feu dans le PP pour une charge de 10% en masse. Cet effet n'est également pas visible avec les mélanges équivalents 5%AP/5%EG. Cependant, avec de petites quantités d'EG (1% en masse), le volume d'expansion plus élevé de l'ES700 en formulation avec l'AP fournit une meilleure barrière thermique dans les conditions d'essai.

La comparaison de l'AP760 et AP766 a révélé l'impact significatif de la composition sur les propriétés de protection intumescente et donc sur le comportement au feu dans les formulations avec le PP. Pour les deux grades d'AP, l'ajout d'EG modifie de manière similaire le comportement au feu dans le PP, montrant que dans les conditions d'essai, les interactions entre l'expansion physique et chimique ne dépendent pas du grade d'AP. Le mélange AP/EG n'offre pas une performance au feu supérieure par rapport aux formulations avec un taux de charge de 10% en AP ou en EG. Aucune action synergique des mélanges n'est observée dans les ratios étudiés. L'incorporation de 1% d'EG avec 9% d'AP dans le PP entraîne une forte anisotropie transverse en créant un "pont thermique", ce qui réduit l'efficacité de la barrière thermique et les performances au feu. Cependant, le système dépend de l'épaisseur du matériau. Les cartographies de température montrent que pour une épaisseur double, l'augmentation de la conductivité transverse causée par les vers de graphite dans la formulation 9%AP/1%EG dans le PP n'est plus observée. Le profil de température à l'arrière du matériau est similaire à celui du PP avec 10% AP.

### *B.* Anisotropy of expandable graphite to explain its behavior as a flame-retardant. Journal of Fire Sciences (2020).

Comme défini dans le chapitre précédent, le graphite expansible, lors de l'application d'une source de chaleur, agit comme une barrière thermique. Une étude originale basée sur une nouvelle approche expérimentale a été réalisée pour comprendre et montrer comment la dissipation de chaleur se produit dans le réseau de vers de graphite expansible. Pour cette étude, la combustion de polypropylène avec 10% en masse de graphite expansible est réalisée lors d'une expérience au calorimètre conique par perte de masse à 35kW/m<sup>2</sup>. Pendant l'expérience, la température est mesurée à différents endroits de l'échantillon. L'essai révèle visuellement un développement homogène de la structure. De même le mesure de la température à différents points et épaisseurs ont révélé une distribution uniforme de la chaleur. Après cette première étape, le système composé de vers de graphite est refroidi et un point chaud est appliqué à différents endroits permettant de suivre, grâce aux thermocouples intégrés dans la structure, les transferts thermiques dans le système. Les résultats mettent en évidence l'anisotropie du réseau enchevêtré de vers de graphite permettant la dissipation de la chaleur dans le plan.

#### II. <u>Démarche scientifique.</u>

#### A. Matériaux.

Afin de garder une cohérence dans l'étude, le choix de travailler avec le même polymère de commodité a été fait, à savoir : le polypropylène. Pour des raisons pratiques (approvisionnement), deux grades différents de polypropylène ont été utilisés : le PPH 9060 et le PP 089Y1E. Les caractéristiques des deux grades de PP sont similaires, comme indiqué dans le Tableau 5.

	PPH9060	PP 089Y1E
Melt Flow Index selon ISO 1133 (2.16kg/230°C)	25 g/ 10min	31g /10min
Contrainte d'écoulement selon ISO 527	36MPa	32MPa
Module de flexion 23°C (iso 178)	1600MPa	1650MPa
Température de fléchissement 0.45Mpa selon ISO 75-1/-2	89.0°C	90°C
Température de ramollissement (ISO 306)	153°C	153°C
Masse volumique (selon 1183)	905 kg/m <sup>3</sup>	905 kg/m <sup>3</sup>

Tableau 5 : Données techniques du PPH9060 et du PP 089Y1E

En raison de l'arrêt de commercialisation de l'Exolit AP760 fourni par Clariant<sup>®</sup> (Allemagne), la substitution de celui-ci a été nécessaire pour la suite de l'étude. Pour cela, le

choix s'est porté sur l'Exolit AP766 décrit comme le produit remplaçant de l'Exolit AP760. Ces systèmes intumescents intrinsèques contiennent du phosphore et de l'azote dans des proportions différentes (Tableau 6).

	AP760	AP766
Phosphore (% massique)	19.0 - 21.0	23.0 - 25.0
Azote (% massique)	14	14.4 - 16.4
Température de	>250	>275
décomposition		

Tableau 6 : Caractéristiques des polyphosphates modifiés étudiés.

Dans le cadre de l'étude de l'anisotropie des systèmes provoquée par la formation d'un système composé de vers de graphite expansé, plusieurs grades de graphite expansible ont été testés. Le Tableau 7 présente les différents grades de graphite étudiés. Il est à noter que la température d'expansion de certains graphites est inférieure à la température d'extrusion. Cependant, malgré cette observation, il a été possible d'extruder les formulations grâce au court temps de séjour à l'intérieur de l'extrudeuse.

Tableau 7	':	Caractéristiques	d	'expansion	de c	différents	g	raphites	expansibles.
-----------	----	------------------	---	------------	------	------------	---	----------	--------------

	ES 350 F5 (Graphit Kropfmüh)	5	ES (Gr Kro	700 aphit pfmüh	F5	Firecarb TEG315 (Minelco)	Nyagraph FP (NYACOL)	Nyagraph KP251 (NYACOL)
Expansion (cm <sup>3</sup> /g)	350		700	1		220	≥230	≥230
Start temperature (°C)	200-230		200	-230		170	170-190	135-155

#### B. Méthodologie expérimentale.

Le choix du scénario est basé sur l'expérimentation décrite dans le chapitre 2. L'ensemble des essais effectués lors de cette étude a été réalisé à l'aide d'un MLC à un flux de 35kW/m<sup>2</sup>. Le suivi de la température et l'établissement des différentes cartographies ont été réalisés à l'aide de thermocouples de type K. Ces thermocouples ont été placés, dans un premier temps, au dos de l'échantillon permettant d'évaluer l'effet barrière thermique du système étudié. Dans un second temps, une série de thermocouple sera disposée au dos, dans et au-dessus de l'échantillon permettant de suivre l'évolution des transferts de chaleur au sein du système au cours de son développement.

#### III. <u>Démarche expérimentale.</u>

Dans cette étude, différents grades de polypropylène et de polyphosphate d'ammonium ont été utilisés, ainsi qu'un screening de différents grades de graphite expansible.

La première étape a été l'étude de l'impact des modifications de la matrice et des charges sur le comportement au feu du système.

Dans le cadre du scénario étudié, la modification du grade de polypropylène a été observée en suivant comme paramètre le comportement au feu de la matrice seul ou chargé. L'étude a démontré que les deux grades de PP étudiés présentent un comportement équivalent lors d'un scénario incendie simulé à l'aide d'un cône calorimètre à perte de masse avec un flux de 35 kW/m<sup>2</sup>. Cette observation a également été faite lors de l'ajout de 10% en masse de ES350F5 dans chaque grade de PP, comme indiqué dans la Figure 34 et le Tableau 8. Pour information, la variabilité des résultats lors d'un essai MLC est de l'ordre de 10% pour le maximum de flux de chaleur (pHRR), 10% pour le flux de chaleur total dégagé (THR) et 15% sur le temps d'ignition (TTI)). Au vu des résultats, la modification de la matrice PP dans cette étude, n'a pas d'influence sur le comportement au feu.



Figure 34: Courbe représentant le flux de chaleur dégagé en fonction du temps pour le PPH9060 et le PP 089 Y1E chargé ou non d'ES350F5 lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup>

Tableau 8 : Résultats obtenus pour le PPH9060 et le PP 089 Y1E chargé ou non d'ES350F5 lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup>

	PPH 9060	PP 089Y1	Ecart(%)	PPH9060 10w% ES350F5	PP 089Y1 10w% ES350F5	Ecart(%)
TTi (s)	61	66	8.2	37	33	-13.2
pHRR (KW/m²)	349.9	383.5	9.6	83.2	91.2	9.6
THR(MJ/m²)	73.8	76.4	3.5	51.5	56.3	9.3

Ensuite, l'étude s'est portée sur le changement de grade de polyphosphate d'ammonium. Les courbes de flux de chaleur et les profils de température pour le polypropylène chargé à 10% en masse d'AP760 ou d'AP766 ont été présentés dans la Figure 35. Bien que les deux matériaux présentent des pics de HRR (Heat Release Rate ou taux de dégagement de chaleur) proches, les pics se produisent à des moments très différents et les profils de flux de chaleur dégagé ne sont pas similaires. Pour le polypropylène chargé à 10% en masse d'AP760, le premier pHRR est élevé et est suivi d'une seconde élévation du HRR plus faible (autour de 500 secondes). Pour le PP contenant AP766, il y a d'abord une élévation faible du HRR suivie d'une stabilisation, puis une importante élévation du HRR. En ce qui concerne la température sur la face arrière des matériaux, le polypropylène chargé à 10% en masse d'AP766 offre une meilleure barrière thermique que le polypropylène chargé à 10% en masse d'AP760, avec un écart de plus de 100°C entre les deux températures à partir de 80 secondes de test. De plus, l'AP766 offre une meilleure protection contre le feu au début de la combustion, mais les fissures observées à la surface du revêtement intumescent permettent une libération des gaz piégés, ce qui entraîne une reprise de l'inflammation et un deuxième pic élevé de HRR. Cependant, le char intumescent formé par les deux grades de polyphosphate d'ammonium protège toujours le matériau et limite le transfert de chaleur. Par conséquent, bien que la structure du char intumescent formé avec l'AP766 soit plus fragile que celle formée avec l'AP760, aucune influence de cette deuxième inflammation n'est perceptible sur la température à l'arrière de l'échantillon.



Figure 35 : a) Courbe représentant le flux de chaleur dégagé en fonction du temps b) Température mesurée au dos des échantillons pour le PPH9060 10%AP760 et le PPH9060 chargé à 10% P766 lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup>.

Dans le chapitre précédent, le graphite expansible a été étudié comme retardateur de flamme et a montré une amélioration du comportement au feu lorsqu'il était ajouté à une charge de 10% en masse dans le polypropylène. L'objectif de cette étape de l'étude était d'optimiser le comportement au feu d'un système de polypropylène chargé à 10% en masse en utilisant différents grades de graphite expansible. Les résultats ont montré que l'ajout de NYAGRAPH KP251 n'améliore pas significativement le comportement au feu du polypropylène en raison de la température de début d'expansion qui est inférieure à la température d'extrusion et de ramollissement du polypropylène. En revanche, l'ajout de NYAGRAPH FP, du TGE 315 ou encore de l'ES350F5 a permis de réduire significativement le pHRR (Figure 36). Les meilleures performances ont été obtenues avec le grade ES350 F5, confirmant ainsi l'importance de la température de début d'expansion comme facteur clé pour améliorer le comportement au feu.

Un autre grade de graphite expansible, l'ES700 F5, a été testé pour visualiser l'impact du volume d'expansion sur le comportement au feu du matériau. Mais la comparaison des formulations chargées à 10% en masse de ES350 F5 ou de ES700 F5 n'a pas montré de différence significative de comportement au feu dans la formulation chargée à 10% en masse. Cependant, les résultats ont montré une amélioration significative du comportement au feu à une charge de 1% en masse (Figure 37). Ces résultats peuvent être expliqués par la limitation de l'expansion à une charge de 10% en masse en raison de l'enchevêtrement des vers de graphite limitant une expansion plus importante. En effet, une expansion similaire du système à base d'ES700F5 à celle observée avec la formulation chargée à 10% en masse ES350F5 est constatée visuellement.



Figure 36 : Courbe représentant le flux de chaleur dégagé en fonction du temps pour les formulations PPH9060 chargées de 10% en masse de différents grades de graphite expansible lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup>.



Figure 37 : Courbes représentant le flux de chaleur dégagé et la température mesurée au dos en fonction du temps pour les formulations PP 089 Y1E chargées à 1 et 10% en ES350F5 ou ES700F5 lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup>.

La seconde partie concerne l'étude des transferts thermiques au sein des systèmes à base de graphite expansible.

Tout d'abord, le suivi des transferts thermiques dans les systèmes contenant du graphite expansible s'est porté sur les mélanges AP /ES350 F5 ayant une charge totale de 10% en masse. Ce taux de charge correspond à celui utilisé dans les études précédemment décrites, où une amélioration significative du comportement au feu du polypropylène a été observée. Cette amélioration, bien que significative, laisse une marge pour évaluer si les variations des proportions ont un impact sur le comportement au feu. En effet, une amélioration trop importante des formulations aurait empêché de visualiser si la modification des proportions aurait eu un impact significatif sur le comportement au feu. En utilisant des proportions équivalentes d'EG (ES350 F5) et d'AP, la première observation est que le grade

d'AP n'a pas d'impact significatif sur le comportement au feu ou sur l'effet barrière thermique du matériau. La comparaison de système AP/EG (5/5) avec la formulation contenant uniquement 5% d'EG ne montre pas de différence notable que ce soit en termes de réaction au feu ou de barrière thermique lors d'un essai au MLC à 35kW/m<sup>2</sup> (Figure 38). Cependant la structure contenant uniquement EG n'est pas cohésive et est extrêmement fragile. En revanche, la présence d'AP dans la structure apporte une cohésion au système liant dans un charbon non expansé les vers de graphite.



Figure 38 : Courbes représentant le flux de chaleur dégagé et la température mesurée au dos en fonction du temps pour les formulations PP chargées à 5% EG avec ou sans 5% d'AP760 ou d'AP766 lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup>.

Toujours sur les mélanges EG/AP, la suite s'est focalisée sur les mélanges non équivalent avec une faible quantité d'EG. Mais avant d'étudier les différents mélanges, une comparaison AP760 / AP766 a été faite afin de visualiser l'impact de la modification de la charge dans les transferts thermiques observés dans le cadre d'une formulation PP AP/EG (9%/1%). Il y a une différence notable dans le comportement au feu du matériau, avec une amélioration plus importante pour la formulation contenant l'AP766. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus avec les formulations chargées de 10% en masse d'AP dans le PP. En ce qui concerne l'évolution de la température au dos de l'échantillon, l'évolution de la température est similaire, pour les formulations 9%AP/1%EG, jusqu'à environ 200 secondes. Ensuite, dans le cas de la formulation avec l'AP766, la température diminue en raison du développement de la barrière intumescente. Lors des essais, les transferts de

chaleur sont, dans un premier temps, gouvernés par l'effet pont thermique (augmentation importante de la température au dos de l'échantillon), suivi dans un second temps du développement de la barrière intumescente qui s'accompagne par une diminution de la température (Figure 39).

Lors de la substitution de l'ES350F5 par l'ES 700F5 en formulation avec l'AP766, il est noté une diminution de l'amélioration de la réaction au feu par rapport à celui observé avec l'ES350F5 avec une augmentation significative du pHRR et du THR. Concernant l'évolution de la température au dos de l'échantillon pour la formulation contenant l'ES 700F5, la présence d'un système avec un volume d'expansion plus important perturbe le développement du système intumescent, ou le développement de la structure expansée arrive plus tardivement.



Figure 39 : Courbes représentant le flux de chaleur dégagé et la température mesurée au dos en fonction du temps pour les formulations PP chargées à 1% EG avec 9% AP760/766 lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup>.

À la suite de ces résultats, où est observé l'effet spécifique du mélange EG/AP, l'objectif est de voir dans quelle proportion l'effet est visible et si la présence seule de graphite pourrait amener ce phénomène.

Comme montré sur la Figure 40, la présence de 1% de graphite expansible dans le PP ne permet pas d'avoir un phénomène équivalent à celui observé précédemment. Le comportement est similaire à celui observé avec le PP vierge.

En ce qui concerne les proportions nécessaires afin de visualiser ce phénomène, la Figure 41 présente les résultats obtenus pour des formulations 0.5%EG/9.5AP, 1%EG/9AP et

2%EG/8AP. Pour une formulation PP AP760 8% ES350F5 2%, le même phénomène que celui observé avec la formulation 2%EG/8AP est constaté, avec une montée rapide de la température. Cependant, celle-ci est inférieure à celle observée dans le cadre des formulations chargées à 1%EG/9AP. En ce qui concerne la formation d'un système expansé, celui-ci se développe rapidement mais est inférieur à celui observé avec la formulation chargée à 1%EG/9%AP. Cependant, la présence de 0.5% EG en mélange avec 9.5% AP ne permet pas de visualiser le phénomène. La formulation présente un comportement proche de celui observé précédemment avec l'AP chargé à 10% en masse.



Figure 40 : Courbes représentant le flux de chaleur dégagé et la température mesurée au dos en fonction du temps pour les formulations PP chargées à 1% EG avec ou sans 9% AP760 lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup>.



Figure 41 : Courbes représentant le flux de chaleur dégagé et la température mesurée au dos en fonction du temps pour les formulations PP chargées à 0.5, 1 et 2% EG avec l'AP lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup>.

À la suite de cette étude, la conclusion a été que le phénomène était présent pour un rapport EG/AP de 1/9 et 2/8, avec une plus grande intensité observée pour le rapport 1/9. La variation de température mesurée au dos de la formulation est fortement dépendante de l'équilibre entre l'effet anisotrope provoqué par les vers de graphite positionnés perpendiculairement à la surface et le développement de la structure intumescente (Figure 42).

Par conséquent, une étude sur le transfert thermique dans les systèmes PP AP/EG pour des proportions 1/9 a été initiée pour caractériser les phénomènes thermiques observés précédemment. Pour ce faire, plusieurs thermocouples ont été installés sur et à différents niveaux dans et au-dessus des échantillons, pour suivre l'évolution des transferts thermiques en fonction du temps. Il convient de noter que la présence de thermocouples à l'intérieur du système étudié peut entraîner des modifications du comportement au feu du matériau. En effet, la présence de ces dispositifs de mesure de température peut entraîner une fragilisation du matériau, notamment dans le cas de système intumescent, en provoquant une fuite des gaz emprisonnés. Cette fuite limite ainsi le gonflement du système et diminue son effet barrière. De plus, la présence de ces thermocouples peut également induire localement des ponts thermiques, comme cela a été observé précédemment dans la formulation 9AP/1EG dans le polypropylène. Il est donc important de prendre en compte ces effets potentiels lors de l'interprétation des résultats expérimentaux. Pour réaliser les essais, des échantillons d'une épaisseur plus importante (6 mm au lieu de 3 mm) ont été utilisés afin de visualiser plus précisément l'évolution de la température dans l'épaisseur de l'échantillon.



Figure 42 : Suivi du développement du système intumescent pour la formulation PP 1%ES350F5 9%AP760 lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup>..

Dans le cadre de cette étude sur le transfert thermique, trois formulations ont été considérées : PP AP76010%, PP AP760 9% ES350 1% et PP ES350 10%. Cependant, dans le cas d'une formulation chargée à 10% d'AP, la méthode n'a pas permis d'obtenir des résultats exploitables en raison de l'impact des thermocouples sur le développement du système (Figure 43).



Figure 43 : Photos après et pendant un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup> pour une formulation PP 10% en masse d'AP.

Lors d'un test MLC avec un flux de 35 kW/m<sup>2</sup> mené sur un échantillon épais de la formulation PP EG/AP (1/9), la variation de température observée est différente. L'augmentation brutale de la température observée pour un échantillon de 3 mm n'est pas constatée pour un échantillon de 6 mm (Figure 44). Les résultats pour l'échantillon de 6 mm d'épaisseur sont plus proches de ceux mesurés pour une formulation PP avec 10% en masse d'AP. Cependant, comme énoncé précédemment, ces résultats doivent être considérés avec prudence car la présence de thermocouples semble avoir un impact significatif sur le gonflement du système et donc sur les résultats obtenus (Figure 45).



Figure 44 : Cartographie de la température d'un échantillon de 6 mm d'épaisseur de polypropylène (PP) avec AP760/EG 350 F5 dans les rapports (wt%/wt%) 9/1 lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup>. La ligne noire représente l'expansion du système.



Figure 45 : Photos d'un échantillon de 6 mm d'épaisseur de polypropylène (PP) avec AP760/ES350 F5 dans les rapports massiques 9/1 lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup> et après test feu.

L'étude menée sur la formulation de polypropylène chargé à 10%ES350F5 a révélé que la présence d'un thermocouple n'avait aucun impact sur le volume d'expansion du système, par rapport à une expérimentation sans thermocouple. Cette absence d'effet peut s'expliquer par la structure du système expansé non complètement cohésive, composée exclusivement de vers de graphite entremêlés, contrairement à la formulation contenant de l'AP. La cartographie obtenue lors de ce test a révélé un gradient de température dans l'épaisseur du système formé, en dépit de la conductivité thermique élevée du graphite. Cette observation confirme l'effet barrière constaté précédemment et suggère un transfert de chaleur anisotrope (Figure 46).



Figure 46 : Photos d'un d'échantillon de 6 mm d'épaisseur de polypropylène (PP) avec 10% EG 350 F5 lors d'un test MLC à 35kW/m<sup>2</sup> et résultat de la cartographie de la température en fonction du temps.

Afin de confirmer et de quantifier l'anisotropie du système, un protocole d'essai original a été mis en place. La méthodologie consiste à étudier post-mortem la structure formée de vers de graphite en appliquant un point chaud localisé et en suivant l'évolution de la température dans le plan et dans l'épaisseur. Cette expérimentation permettra de mesurer les transferts thermiques au sein de la structure.

La première étape de ce protocole est le développement de la structure à étudier, similaire à celle utilisée précédemment, mais avec l'installation stratégique d'une série de thermocouples dans et au-dessus du matériau (Figure 47). La structure a été développée lors d'un test MLC avec un flux de chaleur de 35 kW/m<sup>2</sup>. Le suivi de la température aux différents points lors de l'essai, confirme les observations précédentes, montrant un gradient de température à travers l'épaisseur du système en cours de développement (Figure 48). Les

résultats soulignent également une distribution homogène de la température à une épaisseur donnée.



Figure 47 : Disposition des thermocouples dans les échantillons de PP-EG (10% en masse) a : disposition horizontale des ensembles de thermocouples ; b : hauteur des thermocouples dans chaque ensemble en mm (0 mm représente la surface de la plaque).



Figure 48 : Résultats des mesures de température dans les différentes zones lors d'un test MLC pour un échantillon PP 10%ES350F5.

La seconde étape consiste à appliquer une source de chaleur à des points stratégiques pour cartographier la température. Il est important de préciser ici que la structure formée de vers de graphite est extrêmement fragile, la moindre contrainte sur celle-ci modifierait sa morphologie. La source de chaleur choisie pour les essais dit de point chaud est ici un cylindre métallique chauffé à l'aide d'un brûleur. Tout d'abord, une partie du cylindre est isolée thermiquement de la structure à l'aide une plaque de silicate de calcium, permettant d'appliquer à l'extrémité de celui-ci un brûleur méthane calibré entraînant l'échauffement du cylindre par conduction de la chaleur à l'autre extrémité. Le cylindre sera disposé à 1 mm audessus de la structure à base de vers de graphite n'entrainant pas de modification de la géométrie de celle-ci.

La Figure 49 montre l'emplacement des thermocouples par rapport à la zone d'application de source de chaleur pour obtenir une cartographie complète de la température du système (Figure 50).



Figure 49 : Définition des mesures de température par rapport à l'application du point chaud .



Figure 50 : Regroupement des différentes mesures de température effectuées lors de l'application de « points chauds » dans le système (les points non mesurés ont été mathématiquement extrapolés permettant d'obtenir une cartographie globale).

Avant de procéder aux expérimentations, il a été nécessaire de valider la fiabilité de l'échauffement du « point chaud » en vérifiant sa répétabilité. La température du point chaud a été mesurée à l'aide d'un thermocouple soudé au cylindre métallique, lors de chaque expérience (Figure 51). Les résultats ont montré une excellente répétabilité de la température, avec un écart inférieur à +/- 5%.



Figure 51 : Mesures de l'élévation de la température du point chaud lors des différentes expérimentations.

Le Tableau 9 montre que lors de l'expérimentation, il a été possible de comparer les résultats obtenus à différentes distances lors de l'application du « point chaud ». L'écart de température pour l'ensemble des mesures est inférieur à 6°C, ce qui démontre la fiabilité et la représentativité des résultats obtenus.

Distance (zone des thermocouples / distance du point chaud)	Position des thermocouples (mm)	Resultats exp A	Résultats exp B	% ecart	"+/-« °C
1,5 cm	25	193,7	190,4	1,7	1,65
	20	154,5	153,1	0,91	0,7
	15	126,3	115,8	8,31	5,25
	10	100,7	101,8	-1,09	-0,55
	5	75,3	77,8	-3,32	-1,25
	0	68,3	73	-6,88	-2,35
	-6	58,6	54	7,85	2,3
3,75 cm	25	87,2	82,2	5,73	2,5
	20	78,9	69,1	12,42	4,9
	15	68,1	56,1	17,62	6
	10	52,9	55,4	-4,73	-1,25
	5	51,7	52,2	-0,97	-0,25
	0	53,5	43,2	19,25	5,15
	-6	49,6	39,9	19,56	4,85

Tableau 9 : Résultats obtenus lors des essais post mortem sur l'application de « point chaud » sur la structure formée de vers de graphite.

Les données collectées ont été compilées pour obtenir une cartographie en coupes transversales illustrant l'évolution de la propagation de la température en fonction du temps (Figure 52). L'évolution temporelle de la propagation de la chaleur est représentée ici par les variations de température du point chaud. L'axe des ordonnées illustre l'épaisseur du système EG, allant de -6 mm à 25 mm, correspondant à la position des thermocouples et l'axe des abscisses la distance horizontale. Cette représentation permet de visualiser la propagation de la chaleur dans les directions x et y du système. Elle met en évidence une différence notable dans la propagation de la température à des niveaux de 15mm et 5mm. Les différences observées dans les résultats semblent être attribuables au tassement de la structure due au poids des vers de graphite. Ce tassement entraîne une évolution de la densité de la structure, ce qui modifie le transfert de chaleur au sein du système.



Figure 52 : Cartographie de la température de la structure PP/EG après test MLC à un flux de 35kW/m<sup>2</sup> à différents temps représentés par l'élévation de la température du point chaud.

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'anisotropie du système de vers de graphite enchevêtré résultant de l'application d'une source de chaleur. La Figure 53 représente l'écart entre les températures mesurées dans les axes horizontal et vertical à une même distance de l'origine. Ces graphiques permettent de visualiser plus clairement la différence de transfert de chaleur en fonction de l'axe et donc de valider l'effet anisotrope.

Ces représentations mettent en évidence que la propagation de la chaleur est plus élevée dans l'axe horizontal que dans l'axe vertical. Cette observation indique une conductivité thermique plus importante dans l'axe horizontal du système. On constate également que pendant l'augmentation de la température du « point chaud », l'écart entre les températures horizontales et verticales augmente. Ces résultats permettent non seulement de visualiser l'effet anisotrope mais également de quantifier cet effet et son évolution lors de l'application d'un scénario feu.



Figure 53 : Etude de la dissipation de la chaleur (différence entre la température mesurée à distance équivalente horizontale/verticale) à différents temps représentés par l'élévation de la température du « point chaud ».

#### IV. <u>Conclusions et perspectives.</u>

L'étude des transferts de chaleur dans les systèmes intumescents à base de graphite expansible a révélé des effets anisotropes. Dans un échantillon mince de 3mm, l'effet « pont thermique » a été observé avec une concentration de 1 ou 2% de graphite expansible (ES 350 ou 700), mélangé avec de l'AP (760 ou 766), à une charge totale de 10% en masse. Cette étude a également montré la différence entre échantillon dit fin (3 mm) versus échantillon épais (6 mm) où le transfert de chaleur est dépendant de l'épaisseur du système étudié.

Au cours de ce travail, une méthodologie expérimentale innovante a permis de visualiser et de quantifier l'effet dissipateur thermique provoqué par l'anisotropie d'un système contenant du graphite expansible.

Dans le cadre de ces travaux, différentes perspectives peuvent être envisagées.

Dans un premier temps, l'étude des systèmes à faible concentration de graphite expansible dans d'autres matrices afin de visualiser si les résultats obtenus sont dépendants de la matrice comme l'EVA, polyéthylène etc. De même, les observations ont été effectuées avec des flux de chaleur de 35kW/m<sup>2</sup> représentatifs d'un scénario incendie dit développé, une étude des phénomènes à d'autre flux comme une variation de 25kW/m<sup>2</sup> ou encore 50kW/m<sup>2</sup> serait à envisager. Cette approche permettrait de faire varier la contrainte thermique et donc la cinétique de développement des vers de graphite. L'objectif serait alors de déterminer si la variation de la contrainte thermique a un impact sur le phénomène de « pont thermique ».

Concernant les formulations chargées à 10% de graphite expansible, une étude à des flux différents permettrait d'établir s'il y a une modification de la structure de vers de graphite comme une évolution de la densité ou de l'entrelacement des vers de graphite et d'évaluer son impact sur l'effet dissipateur thermique. Ce travail pourra également être complété par

une étude de différents grades de graphite expansible permettant de corréler les caractéristiques de celui-ci vis-à-vis de l'effet dissipateur thermique et plus précisément d'investiguer l'impact du volume d'expansion qui pourrait modifier la géométrie interne de la structure.

# Publications:

Intumescent polypropylene: Interactions between physical and chemical expansion.

15th International Conference and Exhibition on Fire Science and Engineering, Egham, Royaume-Uni, Juillet 2019.

T. Perez, J. Sarazin, M. Jimenez, F. Solarski, S. Bourbigot

Anisotropy of expandable graphite to explain its behavior as a flameretardant.

Journal of Fire Sciences (2020).

T. Bensabath, J. Sarazin, S. Bourbigot

DOI: 10.1002/fam.2790

#### INTERFLAM 2019: MATERIALS BEHAVIOUR IN FIRE

## Intumescent polypropylene: Interactions between physical and chemical expansion

Tsilla Bensabath <sup>©</sup> | Johan Sarazin | Maude Jimenez <sup>©</sup> | Fabienne Samyn <sup>©</sup> | Serge Bourbigot <sup>©</sup>

Article info

Keywords:	Funding information :				
Expandable graphite	European Research Council, Grant/Award				
Fire behavior	Number: 670747				
Intumescence					
Modified ammonium polyphosphate					
Polypropylene					

#### **Summary**

To decrease the reaction to fire of a highly flammable plastic, polypropylene (PP), the concept of intumescence was applied. Two intumescent systems were designed on the basis of different mechanisms: physical expansion with expandable graphite (EG) and chemical expansion with modified ammonium polyphosphate (AP). Fire behavior of PP containing EG, AP, or an AP/EG mixture with a total loading of 10 wt% was evaluated by cone calorimetry at 35 kW.m<sup>-2</sup>. Thermocouples allowed measuring the temperature at the backside or inside samples over time and evaluating the thermal barrier of these intumescent materials. Two grades of AP (difference in composition) and several grades of EG (difference in expansion characteristics) were compared. Mixing AP and EG does not create a synergistic effect in studied conditions. Contrarily, the incorporation of small amount of EG in PP-AP modifies heat transfer in the coating, creating a strong anisotropy. Graphite worms are trapped vertically into the expanded AP, which increases the transverse heat conductivity (lower efficiency of the thermal barrier) and decreases the fire performance. This phenomenon disappears in thicker specimens. While a higher expansion volume of graphite worms improves fire

performances of PP with only small amount of EG (1 wt%), this effect is not noticeable with AP/EG mixtures.

#### 1. INTRODUCTION

Plastics find more and more applications in many industrial sectors: building, transportation, electrical engineering, paper industry, etc. In particular, polypropylene (PP) is the fastest growing commodity plastic worldwide. However, organic polymer systems are flammable and lead to greater fire risks. The high carbon and hydrogen content of PP makes it combustible. To decrease its reaction to fire, flame retardants (FRs), acting chemically or physically on the condensed or gaseous phase, can be incorporated in the bulk [1].

Firstly, halogenated compounds were used as FRs because they interfere with free radicals in gas phase. However, their use is limited because of their oxidizing nature or potential toxicity. Inorganic hydroxide compounds are another kind of FRs. They undergo dehydration reactions under fire conditions. This endothermic dehydration decreases the temperature, the released water dilutes the fuel/oxygen mixture, and a ceramic layer is formed in the condensed phase. However, large amounts of FRs are needed, which modify the mechanical properties of the polymer. Finally, intumescent compounds can also be considered as FRs for polymeric systems [2]. They lead to materials exhibiting high fire performance [3].Indeed, when heated beyond a critical temperature, an intumescent material begins to swell and then to expand. A charred layer is formed at the surface, protecting the underlying material from the action of the heat flux or the flame (thermal barrier) and limiting the transport of decomposition gases and of oxygen from the material and from the flame, respectively [4].

Intumescence can be obtained from a series of chemical reactions occurring timely or using physical expansion phenomena. In the first case, typically, the combination of three main ingredients makes intumescence possible: an inorganic acid or a material yielding acidic species upon heating (eg, phosphate), a char former (eg, pentaerythritol), and a component that decomposes at the right temperature and at the right time to enable the blowing of the system (eg, melamine) [5]. Modified ammonium polyphosphate (AP) is a well-known example of this kind of FRs. More sophisticated FRs combining the three ingredients in one molecule were designed, but they provide similar performance as the conventional formulation [6] [7]. The second case (physical expansion) can be obtained by the rapid sublimation of a molecule

(and/or the decomposition products) leading to the expansion of the top degraded layer of the polymer to make an intumescent coating. This mechanism occurs when using expandable graphite (EG), which acts both as a carbonization compound and as a blowing agent [8]. EG is a synthesized intercalation compound of graphite that expands or exfoliates when heated. A wide variety of chemical species can be used to intercalate graphite materials (eg, sulfate or nitrate) [9]. EG was incorporated in PP alone [10] or in combination with conventional intumescent ingredients [11-13].

This paper examines interactions and possible synergies between these two modes of action of intumescence: physical expansion with EG and chemical expansion with AP. Indeed, synergistic effects between these two components were already demonstrated in different materials, such as polyurethane foams [14], wood-PP composites [15], jute-PP composites [16], poly (butylene terephthalate) [17], polylactide [18], or acrylonitrile-butadiene-styrene resin [19]. This work focuses on PP. Reaction to fire of PP containing EG and AP in different ratios (total loading of 10 wt% FR) is evaluated by cone calorimetry, and the efficiency of the intumescent barrier is measured quantitatively versus time during the same experiment. Influence of AP grade, sample thickness, and graphite expansion volume is investigated. The aim is to better understand the physical and chemical intumescent mechanisms and particularly to explain a phenomenon observed in a previous work with 9 wt% AP/1 wt% EG in PP [20].

#### 2. MATERIALS AND METHODS

#### 2.1 Materials

Two PPs were used in this work: PPH 9060 supplied by Total Petrochemicals (Belgium) and PP 089 Y1E supplied by Repsol (Spain). Cone calorimetry tests showed that both react to fire in the same way. Subsequently, they will not be differentiated and they will be indifferently named PP.

Several EGs were tested: ES 350 F5 and ES 700 F5 supplied by Graphitwerk Kropfmühl (Germany), Nyagraph FP and Nyagraph KP251 supplied by Nyacol (USA), and FireCarb TEG 315 supplied by Minelco Ltd (Italy). Their expansion characteristics are presented in Table 1.

TABLE 1 Expansion characteristics of expandable graphites

	ES 350 F5	ES 700 F5	Nyagraph FP	FireCarb TEG 315	Nyagraph KP251
Expansion volume, cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	350	700	≥230	220	≥230
Expansion start temperature, °C	200-230	200-230	170-190	170	135-155

Two modified APs supplied by Clariant (Germany) were also compared: Exolit AP760 and Exolit AP766. They are intrinsic intumescent systems containing phosphorus and nitrogen in different proportions (Table 2) acting in synergy. They are mainly based on AP as acid source.

	AP760	AP766
Phosphorus, wt%	19.0-21.0	23.0-25.0
Nitrogen, wt%	≈14	14.4-16.4
Decomposition temperature, °C	>250	>275

TABLE 2 Characteristics of modified ammonium polyphosphates

#### 2.2 Processing

PP was blended with FRs in a HAAKE Rheomix OS PTW 16 twinscrew extruder. The extruder is a co-rotating intermeshing twin screw with a barrel length of 400 mm and screw diameter of 16 mm (L/D = 25) with 10 zones. PP and FRs were incorporated using two gravimetric side feeders into the extruder. Polymer flow rate was fixed to extrude about 500 g.h<sup>-1</sup> with a screw speed of 300 rpm. The temperature profile of the extruder from feeder to die was set at 200/200/200/200/170/185/180/200/200-C. The total loading of FRs in PP was 10 wt%, with different AP/EG ratios.

#### 2.3 Cone calorimetry

Measurements were carried out with a Fire Testing Technology (FTT) Mass Loss Calorimeter (MLC), following the procedure defined in ASTM E 906. The equipment is identical to that used in oxygen consumption cone calorimetry (ASTM E-1354-90), except that a thermopile in the chimney is used to obtain heat release rate (HRR) rather than employing the oxygen consumption principle. The samples were 100-mm × 100-mm plates exposed to the heat flux in horizontal orientation. They were 3 mm thick, except for the study of the influence of material thickness, for which 6 mm thick specimens were also used. External heat flux was set to 35 kW\_m<sup>-2</sup>, corresponding to common heat flux in mild fire scenario [21][22]. HRR, peak of HRR (pHRR), and total heat release (THR) were measured with a reproducibility of  $\pm 10\%$ .

In addition, temperature gradient in samples and intumescent structures during a conventional cone experiment was monitored using thermocouples embedded vertically (K-type thermocouple of 0.5-mm diameter). For the 3-mm–thick samples, only one thermocouple was put on the backside of materials. For the 6-mm–thick samples, additional thermocouples were located at different heights, below and above the surface exposed to

heat flux, as presented in Figure 1. Studied heights are the surface of the sample, 2, 4, and 6 mm (backside of the material) under the surface, and 5, 10, and 15 mm above the surface (in the structure after swelling only). In this experimental setup, it is necessary to assume that additional conductive effects due to thermocouples are negligible.



FIGURE 1 Arrangement of thermocouples (in orange) in 6-mm–thick samples (sectional view)—numbers are the height in millimeters of thermocouples compared with the surface exposed to heat flux (0 mm)

Each experiment was replicated three times. Data reported in this paper correspond to the most representative of them: It is the experiment that presents the best fire behavior for neat PP and the worst fire behavior for PP with FRs. Average values are not used to avoid a potential loss of information on curves.

#### 3. <u>RESULTS AND DISCUSSION</u>

#### 3.1 Selection of the EG

Intumescence produced by EGs is due to the decomposition into gaseous products of an intercalation compound present in the EG structure. These products blast off the graphite flakes, and an entangled network of graphite worms is formed at the surface of the material [23]. Nevertheless, the efficiency of this physical intumescence depends on expansion characteristics of EG, in particular, the temperature at which the expansion begins. That is why the fire behavior of PP blended with 10 wt% EG was tested with five commercial EGs presenting different expansion temperatures (Table 1).

Figure 2 compares curves of HRR as a function of time for the different PP-EG mixtures, and Table 3 gathers values of peak of HRR, THR, and time to ignition (TTI) during cone calorimeter experiment (with neat PP as a reference). The lowest pHRR is observed for ES 350 F5, ES 700 F5, and Nyagraph FP (91 to 92 kW.m<sup>-2</sup>, 76% lower than neat PP), whose HRR curves are similar. However, THR of Nyagraph FP (66 MJ.m<sup>-2</sup>, 13% lower than neat PP) is higher than that of ES 350 F5 and ES 700 F5 (56 and 57 MJ.m<sup>-2</sup>, 26% and 25% lower than neat PP, respectively). FireCarb TEG 315 also reduces HRR and THR compared with neat PP (reduction by 65% and 9%, respectively), but it is slightly less efficient than the previously cited EGs. Finally, Nyagraph KP251 barely improves the fire behavior of PP.



FIGURE 2 Heat release rate as a function of time of polypropylene (PP) with 10 wt% of different expandable graphites (EGs) during cone calorimetry experiment (external heat flux = 35 kW.m<sup>-2</sup>).

	PP	PP-ES 350 F5	PP-ES 700 F5	PP-Nyagraph FP	PP-TEG 315	PP—Nyagraph KP251
pHRR, kW⋅m <sup>-2</sup>	383	91	92	92	134	308
Reduction of pHRR, %		76	76	76	65	20
THR, MJ⋅m <sup>-2</sup>	76	56	57	66	69	69
Reduction of THR, %		26	25	13	9	9
TTLS	66	32	35	44	53	54

33

20

18

TABLE 3 pHRR, THR, and TTI of PP with 10 wt% of different EGs - comparison with neat PP

52

Reduction of TTI, %

Abbreviations: EG, expandable graphite; pHRR, peak of heat release rate; PP, polypropylene; THR, total heat release; TTI, time to ignition.

47

These results can be related to the temperature of expansion of the graphites. The best fire behavior is obtained for a temperature of expansion of 200 C to 230 C (ES 350 F5 and ES 700 F5). Then, the lower the temperature of expansion, the worse the fire behavior. The optimal expansion temperature is related to the rheology of PP as a function of temperature. It is reasonable to assume that if this temperature is too low, PP is not molten enough and prevents or limits EG expansion.

The presence of EG also accelerates the ignition that occurs earlier than that of neat PP (reduction between 18% and 52% of TTI, depending on EG). This is due to the good heat conductivity of graphite worms: Although it allows a better dissipation of heat through the material, it enhances the decomposition of PP [24]. When used as the only FR compound in PP, ES 350 F5 and ES 700 F5 appear to provide similar fire protection. These are similar EG with a different expansion volume (twice as much for ES 700 F5), but the influence of this expansion volume is not noticeable here. Thereafter, ES 350 F5 was kept to study the interaction of EG with modified AP, providing a chemical-based intumescence. Then, the

influence of the graphite expansion volume will be studied in more detail, especially in AP/EG mixtures.

#### 3.2 Interactions between modified AP and EG

Contrary to EG, whose intumescence is due to physical expansion, the expansion induced by AP is chemical. An intumescent char is formed by a series of chemical reactions during burning. To study interactions between these two kinds of intumescence, experiments were carried out on PP blended with AP/EG mixtures in different ratios: 5/5, 9/1, and 9.5/0.5 (wt%/wt%) and compared with only AP and only EG (10 wt% in PP). Commercial grades Exolit AP766 as AP and ES 350 F5 as EG are used in this section.

Figure 3 presents HRR curves of intumescent materials. Two successive peaks of HRR (67 and 145 kW.m<sup>-2</sup>) appear for PP containing 10% AP, corresponding to a respective decrease of 83% and 62% compared with neat PP. The first peak is due to ignition, and the second peak corresponds to the degradation of the intumescent char [25]. This curve will be discussed in more detail in the next section, in comparison with another AP. The HRR curve for the mixture 5% AP/5% EG is close to that obtained for 10% EG. The mixture 9.5% AP/0.5% EG has an intermediate behavior between EG and AP (observation of a second peak). Its maximal peak of HRR appears later than for other materials, except for 10% AP. The mixture 9% AP/1% EG has an unexpected behavior. Compared with neat PP, this mixture improves the fire behavior (reduction by 65% of pHRR), but its pHRR is higher than that of PP containing only EG, and it appears at shorter times than that of PP containing only AP.



FIGURE 3 Heat release rate as a function of time of intumescent polypropylenes (PPs) during cone calorimetry experiment (external heat flux = 35 kW.m<sup>-2</sup>)—AP766 and ES 350 F5 are used as ammonium polyphosphate (AP) and expandable graphite (EG), respectively

The temperature profiles at the backside of intumescent materials, presented in Figure 4, allow quantifying the efficiency of the intumescent barrier and complete the previous observations. Compared with neat PP, whose curve was stopped when the thermocouple is no longer in the matter because of the complete decomposition of PP, the slope of the curve (the rate of the temperature rise) decreases faster with intumescent PPs containing 10% AP and 10% EG. For mixtures containing 5% AP/5% EG and 9.5% AP/0.5% EG, the initial temperature rise is a little bit faster than PP, but then, it is strongly reduced. By contrast, with PP containing 9% AP/1% EG, the temperature rise is quite high at short time. Then, the temperature decreases, and a stabilization occurs at the same level than for other blends.



FIGURE 4 Temperature as a function of time at the backside of intumescent polypropylenes (PPs) during cone calorimetry experiment (external heat flux = 35 kW\_m -2)—AP766 and ES 350 F5 are used as ammonium polyphosphate (AP) and expandable graphite (EG), respectively

The nature of intumescent phenomena could explain these observations. Figure 5 presents pictures of char residues obtained after the cone calorimetry experiments for the different samples. Degraded PPAP presents a cohesive char, with a high expansion and a smooth surface (Figure 5A), whereas noncohesive worms of graphite can be observed in the PP-EG char (Figure 5B). When AP and EG are mixed in the polymer (5% AP/5% EG), visual observations suggest that the network of graphite worms is trapped in the intumescent char formed from AP (Figure 5C). However, with only 1% EG, there are not enough worms to form an entangled network. Worms are trapped in vertical position (Figure 5D). They may then disturb the action of AP and enhance heat conductivity through the material. This could explain the sudden increase in temperature. The sample with 9.5% AP/0.5% EG does not present this particular behavior. Performance of this system is closer to that of PP with 10% AP. It can be assumed that, from a certain threshold, there is too little graphite to disturb the action of AP and to modify heat conductivity (Figure 5E).



FIGURE 5 Char residues after cone calorimetry experiment for polypropylene (PP) with AP766/EG 350 F5 at different ratios (wt%/wt%): A, 10/0; B, 0/10; C, 5/5; D, 9/1; and E, 9.5/0.5. AP, ammonium polyphosphate; EG, expandable graphite

Interactions between AP and EG in PP are fully commented in a previous paper [20], but this previous study was carried out with another grade of AP. The following section presents a comparison between the fire performances of the two APs, alone or in combination with EG.

#### 3.3 Influence of modified AP

The study of AP and AP/EG mixtures as FRs into PP was first carried out with the commercial grade of modified AP Exolit AP760.<sup>20</sup> Experiments were interrupted because of the discontinuation of the marketing of this AP, and Exolit AP766 was then used. AP760 and AP766 do not have the same composition (Table 2), and differences in fire properties can be observed.

Figure 6 presents HRR curves and temperature profiles of PP blended with AP760 and with AP766. The maximal peak of HRR of these two materials is close (139 kW.m<sup>-2</sup> for AP760 and 145 kW.m<sup>-2</sup> for AP766), but it appears at very different times (61 seconds for AP760 and 788 seconds for AP766), and HRR profiles are not similar. For PP with AP760, the first peak is high and is followed by a small peak (around 500 seconds). For PP containing AP766, there are a first small peak followed by a stabilization and, then, an important second peak. As for temperature at the backside of materials, AP766 provides a better thermal barrier than AP760: A gap of more than 100<sub>-</sub>C between the two temperatures is observed from 80 seconds of test. Intumescent char of AP766 appears earlier, but its structure is weaker than that of AP760. Visual observation indicates the formation of cracks at the surface of the intumescent coating. Therefore, AP766 offers a better fire protection at the beginning of the burning. Then,

cracks allow a release of gases trapped between the material and the char, which leads to a resumption of ignition and to the high second peak of HRR. Nevertheless, no influence of this second ignition is noticeable on the temperature at the backside of the sample since the char still protects the material and limits heat transfer.



FIGURE 6 Heat release rate (left) and temperature at the backside (right) as a function of time of polypropylene (PP) with 10 wt% of different ammonium polyphosphates (APs) during cone calorimetry experiment (external heat flux = 35 kW.m<sup>-2</sup>)

To see how these differences impact the interactions between AP and EG in PP, Figure 7 compares HRR curves and temperature profiles of PP blended with AP/EG mixtures (ratios 5/5 and 9/1) for AP760 and AP766. With 5% AP/5% EG, results are very close. There is no influence of the grade of AP, which suggests that fire performances are more related to EG than to AP for this ratio. This observation is confirmed by the similarity of HRR curves of 5% AP/5% EG and of 10% EG materials (Figure 3). Regarding 9% AP/1% EG mixtures, the unexpected behavior described in the previous section is noticeable with both APs. pHRRs are higher than for other intumescent PPs, and there is an important rise of temperature at the TTI. Nevertheless, AP was incorporated in a large amount, and its influence on fire performances is obvious: With AP760, pHRR is higher, and the temperature remains at its maximum value for a longer time than for AP766. The earlier decrease of temperature for AP766 may be related to the faster swelling of this AP. Indeed, for PP blended with 9% AP/1% EG, graphite worms trapped in vertical position delay the blowing of AP because they prevent the formation of a smooth surface of char. The decrease of temperature only observed with these blends is due to the late expansion of the char [20].

The composition of AP used as FR has an influence on the fire behavior and on the intumescent barrier of PP. Nevertheless, trends observed when AP is mixed with EG are similar with AP760 and AP766. Therefore, it can be assumed that changing AP does not affect the

study of the interactions between chemical intumescence of AP and physical intumescence of



#### EG, which is the aim of this work.

polypropylenes (PPs) during cone calorimetry experiment (external heat flux =  $35 \text{ kW}_m$  -2)—ES 350 F5 is used as expandable graphite (EG)

#### 3.4 Influence of material thickness

All previous results were obtained during cone calorimetry experiments with material specimens measuring 100 mm × 100 mm × 3 mm. To study the influence of material thickness, a comparison with specimens of 6 mm thick (considered as thermally thick) instead of 3 mm (considered as thermally thin) was carried out. To get a better idea of what happens upon burning, a mapping of temperatures in intumescent materials during cone calorimetry experiments was made with several thermocouples (Section 2, Figure 1). This section focuses on PP blended with 9% AP/1% EG in order to better understand the intumescent phenomenon in this mixture.

Figure 8 only compares temperature profiles at the backside of 3 mm thick and 6 mm thick PP blended with 9% AP/1% EG. Then, Figure 9 presents temperature profile as a function of time and as a function of the distance to the surface for 6-mm–thick PP blended with 9% AP/1% EG and in comparison with PP blended with 10% AP. The entire mapping of temperatures for these two intumescent PPs is represented in Figure 10, obtained by extrapolation from thermocouple measurements. Char expansion is also shown in Figure 10 (plain black line). Above it, measured temperatures are not relevant because thermocouples are not in solid structure. That is why temperature profiles at 15 mm above the surface of the material are not represented in Figure 9.



FIGURE 8 Temperature as a function of time at the backside of materials of different thicknesses during cone calorimetry experiment (external heat flux = 35 kW\_m -2)—AP760 and ES 350 F5 are used as ammonium polyphosphate (AP) and expandable graphite (EG), respectively



FIGURE 9 Temperature as a function of time inside and above 6-mm–thick samples of intumescent polypropylenes (PPs) during cone calorimetry experiment (external heat flux = 35 kW\_m -2)—0 mm is the height of the surface exposed to heat flux—AP760 and ES 350 F5 are used as ammonium polyphosphate (AP) and expandable graphite (EG), respectively

At the backside of 6-mm–thick PP blended with 9% AP/1% EG, the temperature slowly increases and stabilizes around 1000 seconds (Figure 8). Despite the small amount of EG mixed with AP and the heat conductivity of worms of graphite, there is no significant rise of temperature at the start of burning. The greater thickness of sample could partially explain the change of temperature profile. Graphite worms conduct heat from the surface into the material, but heat can be dispersed through PP in last millimeters. Indeed, the difference between 3-mm–thick and 6-mm–thick samples is already noticeable with neat PP. The increase in temperature appears later with thermally thick material. However, for PP blended with 9% AP/1% EG, temperature profiles at -2, -4, and -6 mm are very close (Figures 9 and 10). There is also no important increase in temperature around -3 mm, such as in the case of 3-

mm-thick sample. That supports the idea that the thickness of the material affects intumescent phenomena.

In 6-mm-thick PP blended with 9% AP/1% EG, expansion of graphite worms from the bottom of the sample is disturbed by phenomena at the surface. That may lead to different orientations of worms, not only normal to the surface. The different development of expansion may also change reactions in the material around -3 mm. That is why changes in temperature profile are observed between thermally thin and thermally thick materials. Results for 6-mm-thick sample are more similar to those of PP blended with 10% AP, with a stabilization at a higher temperature. Nevertheless, these results must be considered cautiously since the presence of thermocouples can have an impact on swelling and heat conductivity.

Mapping offers an overall view of the evolution of temperature over time in the sample and in the intumescent structure. Two phases can be observed: a transient phase during which the temperature under the surface increases and the temperature above the surface strongly fluctuates because of char expansion process (thermocouples are covered by the intumescent structure one by one) and a steady state during which the temperature becomes uniform and stabilizes. These two phases are observable in Figures 9 and 10 for PP with 10% AP and with 9% AP/1% EG, as well as for other AP/EG ratios (mappings not shown here).



FIGURE 10 Mapping of temperature inside and above 6-mm—thick samples of polypropylene (PP) with AP760/EG 350 F5 in ratios (wt%/wt%): A, 9/1; B, 10/0 during cone calorimetry experiment (external heat flux = 35 kW\_m -2)—0 mmis the height of the surface exposed to heat flux—Plain black line represents char expansion. AP, ammonium polyphosphate; EG, expandable graphite

3.5 Influence of graphite expansion volume

In 2001, Xie and Qu studied the influence of graphite expansion volume on fire performances of polyethylene. They found that a higher expansion volume allows reaching best results for limiting oxygen index (LOI) and thermal stability but a lower char yield.<sup>®</sup> This section aims at studying the influence of expansion volume on cone calorimetry and thermal barrier results when EG is used alone or in combination with AP in PP.

ES 700 F5 is an EG similar to ES 350 F5 with a double expansion volume (Table 1). Figure 2 showed that it also provides good fire performances to PP. A more detailed comparison between these two EGs is presented here. Dimensions of samples are 100 mm × 100 mm × 3 mm. Commercial grade Exolit AP766 is used as AP.

Figure 11 compares HRR curves for 1% EG and 10% EG in PP between ES 350 F5 and ES 700 F5. The curve for the mixture 5% ES 350 F5/5% ES 700 F5 is also presented. With only 1% EG in PP, pHRR for ES 700 F5 (300 kW\_m<sup>-2</sup>, 22% lower than neat PP) is lower thanthat of ES 350 F5 (345 kW\_m<sup>-2</sup>, 10% lower than neat PP). The higher expansion of graphite allows a better fire behavior of the material. The same cannot be said for 10% EG in PP, for which the two HRR curves are superimposed. It can be assumed that the protection is optimal in these proportions (reduction by 76% of pHRR). Increasing the graphite expansion volume does not improve the protection. Mixing 5% ES 350 F5 and 5% ES 700 F5 does not modify HRR curve either.



FIGURE 11 Heat release rate as a function of time of polypropylene (PP) with different expandable graphites (EGs) during cone calorimetry experiment (external heat flux= 35 kW.m<sup>-2</sup>)

Figure 12 compares ES 350 F5 and ES 700 F5 when they are mixed with AP in PP. It presents HRR curves and temperature profiles at the backside of the material for mixtures with 5% AP/5% EG and with 9% AP/1% EG. Table 4 gathers values of pHRR and THR for the
same materials (with neat PP as a reference). For both ratios, the profiles of HRR are similar for both EGs, but fire behavior is better with ES 350 F5. Its pHRR and its THR are lower, especially for 9% AP/1% EG mixture. With regard to the thermal barrier, for 5% AP/5% EG, this trend is reversed: The rise of temperature is slower for ES 700 F5 than for ES 350 F5, even if the stabilization is at the same level. For 9% AP/1% EG mixtures, the large increase in temperature at the beginning of burning appears on both curves. The maximum of temperature is reached sooner with ES 350 F5, but the temperature rapidly decreases while it stabilizes with ES 700 F5.



FIGURE 12 Heat release rate (left) and temperature at the backside (right) as a function of time of intumescent polypropylenes (PPs) during cone calorimetry experiment (external heat flux = 35 kW\_m -2)—AP766 is used as ammonium polyphosphate (AP).

TABLE 4 pHRR and THR of intumescent PPs (A	P766 is used as AP)—comparison with neat PP.
--	--

	РР	PP—5% AP/5% ES 350 F5	PP—5% AP/5% ES 700 F5	PP—9% AP/1% ES 350 F5	PP-9% AP/1% ES 700 F5
pHRR, $kW \cdot m^{-2}$	383	98	121	135	172
Reduction of pHRR, %		74	68	65	55
THR, MJ·m <sup>-2</sup>	76	64	77	60	78
Reduction of THR, %		16	1	21	3

Abbreviations: AP, ammonium polyphosphate; pHRR, peak of heat release rate; PP, polypropylene; THR, total heat release.

The worse fire behavior observed with ES 700 F5 may be due to the higher expansion of this EG. With graphite worms maintained by the intumescent structure of AP, the surface of intumescent material is getting closer to the resistance of the cone calorimeter, and, therefore, heat flux is greater. However, the faster growth of graphite worms can allow a faster dissipation of heat. That explains the slower rise of temperature for 5% AP/5% EG mixture.

#### 4. CONCLUSION

Modified AP and EG act as FRs in PP in two different ways. AP expands by chemical reactions leading to the formation of a cohesive intumescent barrier, and decomposition gases are trapped under this barrier. EG physically expands and forms an entanglement network of worms at the surface of PP, which allows the dissipation of heat. When AP and EG are mixed, cone calorimetry experiments show that fire performances of PP are not improved compared with only AP or only EG. No synergistic effect is observed in studied ratios. Contrarily, when EG is added in small amount in a chemical intumescent system (9% AP/1% EG), worms disturb the system, increase transverse heat conductivity, and decrease fire performances.

Several EGs were tested. Among them, ES 350 F5 and ES 700 F5 allow the best fire protection. They start to expand at 200\_C and have an expansion volume of 350 and 700 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, respectively. A higher expansion volume is useful when there is little EG (1%) in PP, but no influence is observed with bigger amount of EG (10%). When EG is mixed with AP, ES 350 F5 seems to provide a better fire behavior, but a higher graphite expansion brings the intumescent swelling closer to the resistance of the cone calorimeter. Conversely, the faster growth of worms with ES 700 F5 provides a better thermal barrier at the beginning of burning.

Two different APs were compared. Experiments show that AP composition modifies the properties of intumescent protection and therefore fire behavior of PP. Nevertheless, adding EG modifies the system for both APs similarly. So, interactions between physical and chemical expansions are not dependent on the grade of AP.

Finally, the establishment of intumescent protection and thermal barrier depends on material thickness. Temperature mappings of samples allow seeing that, with a double thickness, the increase in transverse heat conductivity by graphite worms in 9% AP/1% EG mixtures in PP is not noticeable. Temperature profile at the backside of the material is closer than that of PP with 10% AP.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This work has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's H2020—the Framework Programme for Research and Innovation (2014-2020) /ERC Grant Agreement n\_670747—ERC 2014 AdG/FireBar-Concept.

#### REFERENCES

[1] Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. J Mater Chem. 2007;17(22):2283-2300.

[2] Marchal A, Delobel R, Le Bras M, Leroy J-M, Price D. Effect of intumescence on polymer degradation. Polym Degrad Stab. 1994;44(3): 263-272.

[3] Alongi J, Han Z, Bourbigot S. Intumescence: tradition versus novelty. A comprehensive review. Prog Polym Sci. 2015; 51:28-73.

[4] Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, Rochery M. Recent advances for intumescent polymers. Macromol Mater Eng. 2004;289(6):499-511.

[5] Wladyka-Przybylak M, Kozlowski R. The thermal characteristics of different intumescent coatings. Fire Mater. 1999;23(1):33-43.

[6] Fontaine G, Bourbigot S, Duquesne S. Neutralized flame-retardant phosphorus agent: facile synthesis, reaction to fire in PP and synergy with zinc borate. Polym Degrad Stab. 2008;93(1):68-76.

[7] Xu B, Wu X, Ma W, Qian L, Xin F, Qiu Y. Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid char-forming agent and its flame-retardant application in polypropylene composites. J Anal Appl Pyrolysis. 2018; 134:231-242.

[8] Xie R, Qu B. Expandable graphite systems for halogen-free flame-retarding of polyolefins. I. Flammability characterization and synergistic effect. J Appl Polym Sci. 2001;80(8):1181-1189.

[9] Focke WW, Badenhorst H, Mhike W, Kruger HJ, Lombaard D. Characterization of commercial expandable graphite fire retardants. Thermochimica Acta. 2014; 584:8-16.

[10] Sover A, Marzynkevitsch S, Munack B. Processing conditions of expandable graphite in PP and PA matrix and their performance. Mater Plast. 2018;55(4):507-510.

[11] Zheng Z, Liu Y, Zhang L, Wang H. Synergistic effect of expandable graphite and intumescent flame retardants on the flame retardancy and thermal stability of polypropylene. J Mater Sci. 2016;51(12):5857-5871.

[12] Zheng Z, Liu Y, Dai B, Meng C, Guo Z. Fabrication of cellulose-based halogen-free flame retardant and its synergistic effect with expandable graphite in polypropylene. Carbohydr Polym. 2019; 213:257-265.

[13] Qi F, Tang M, Wang N, et al. Efficient organic–inorganic intumescent interfacial flame retardants to prepare flame retarded polypropylene with excellent performance. RSC Adv. 2017;7(50):31696-31706.

[14] Yao W, Zhang D, Zhang Y, Fu T, Guan D, Dou Y. Synergistic flame-retardant effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate in water-blow polyurethane foam. Adv Mater Sci Eng. 2019; 2019:1-8.

[15] Guo C, Zhou L, Lv J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. Polym Polym Compos. 2013; 21(7):449-456.

[16] Guo B, Zhang T, Zhang W, Dou Y. Influence of surface flame-retardant layer containing ammonium polyphosphate and expandable graphite on the performance of jute/polypropylene composites. J Therm Anal Calorim. 2019;135(4):2367-2375.

[17] Zhang W, Ren J, Wei T, Guo W. Synergistic effect between ammonium polyphosphate and expandable graphite on flameretarded poly (butylene terephthalate). Mater Res Express. 2018;5(2):025310.

[18] Zhu H, Zhu Q, Li J, Tao K, Xue L, Yan Q. Synergistic effect between expandable graphite and ammonium polyphosphate on flame retarded polylactide. Polym Degrad Stab. 2011;96(2):183-189.

[19] Ge L-L, Duan H-J, Zhang X-G, Chen C, Tang J-H, Li Z-M. Synergistic effect of ammonium polyphosphate and expandable graphite on flame-retardant properties of acrylonitrile-butadiene-styrene. J Appl Polym Sci. 2012;126(4):1337-1343.

[20] Bourbigot S, Sarazin J, Bensabath T, Samyn F, Jimenez M. Intumescent polypropylene: reaction to fire and mechanistic aspects. Fire Saf J. 2019; 105:261-269.

[21] Babrauskas V. Ignition sources. In: Ignition Handbook. Issaquah, WA: Fire Science Publishers; 2003:497-590.

[22] Schartel B, Hull T. Development of fire-retarded materials-interpretation of cone calorimeter data. Fire Mater. 2007;31(5): 327-354.

[23] Bourbigot S, Sarazin J, Samyn F, Jimenez M. Intumescent ethylene vinyl acetate copolymer: reaction to fire and mechanistic aspects. Polym Degrad Stab. 2019; 161:235-244.

[24] Asante J, Modiba F, Mwakikunga B. Thermal measurements on polymeric epoxy-expandable graphite material. Int J Polym Sci. 2016; 2016:1-12.

[25] Bugajny M, Le Bras M, Noel A, Bourbigot S. Use of thermoplastic polyurethanes as carbonisation agents in intumescent blends. part 3: Modification of the dynamic properties of polypropylene/-thermoplastic polyurethane/ammonium polyphosphate formulations with heat and stress. J Fire Sci. 2000;18(2):104-129.





## Anisotropy of expandable graphite to explain its behavior as a flame-retardant

Journal of Fire Sciences 2021, Vol. 39(2) 109–118 © The Author(s) 2020 Article reuse guidelines: sagepub.com/journals-permissions DOI: 10.1177/0734904120969639 journals.sagepub.com/home/jfs



### Tsilla Bensabath<sup>1</sup>, Johan Sarazin<sup>1</sup> and Serge Bourbigot<sup>1,2</sup>

Article info

Keywords: Flame-retardant Expandable graphite Graphite worms Anisotropy Heat conductivity Thermal barrier

#### **Abstract**

Expandable graphite is used as a flame-retardant in polymers. Its expansion on heating leads to a network of graphite worms which acts as a thermal barrier. However, mechanisms of action of worms are not yet well known. An original experimental approach is performed to study the heat dissipation in the network of worms. The network is made by the burning of polypropylene with 10 wt% expandable graphite during cone calorimeter experiment. After the burning, a hot spot is applied on the char. Temperature is monitored at different locations of sample during the combustion and after the application of the hot spot. During cone calorimetry, the char develops homogeneously over the whole sample. The hot spot test evidences the anisotropy of the entangled network of graphite worms. This anisotropy of heat conductivity allows the dissipation of heat inplane and poorly out of plane, which explains the thermal barrier effect made by entangled worms.

#### 1. Introduction

More and more plastics are used in many industrial sectors. However, organic polymer systems are highly flammable and they increase fire risks. That is why it is necessary to improve their fire behavior. A way to achieve this goal is the incorporation of fillers which act as flame-retardants (FRs) in the polymer matrix [1].

Expandable graphite (EG) is used as an FR since the 2000s[2][3]. It is formed from natural mineral graphite, which is composed of superposed graphene layers. Compounds, such as acids (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, etc.), are intercalated between graphene layers and react with carbon atoms. EG can be synthesized by chemical or electrochemical processes [3].

EG was first tested as an FR in polyethylene and polyurethane foams [4]. Afterward, many studies were carried out on different polymers. EG is used as the only FR in the polymer matrix [5-9] or in synergy with other FRs, such as modified ammonium polyphosphate (AP) [10-14], red phosphorus [15][16], or aluminum tri-hydroxide [17][18].

In a previous article, we studied the fire behavior of polypropylene (PP) blended with FRs: EG and AP, alone or combined in different ratios [19]. Samples of 100 \* 100 \* 3 mm<sup>3</sup> were submitted to a heat flux of 35 kW/m<sup>2</sup> during a cone calorimeter experiment. In addition, a thermocouple was embedded at the backside of the 3mm thick samples to quantify the thermal barrier effect of FRs. Figure 1 presents heat release rate (HRR) curves and temperature profiles at the backside of samples obtained for neat PP and PP blended with 10 wt% EG. These graphs show that the addition of 10 wt% EG significantly improves the fire behavior of PP: peak of HRR (pHRR) and total heat release (THR) are decreased by 76% and 26% compared to neat PP, respectively. This blend also significantly improves the thermal barrier of PP.

The FR effect of EG is related to the physical phenomenon of expansion. When submitted to a heat source and from a specific temperature, intercalated compounds of EG quickly vaporize. They form gas pockets between graphene layers, which leads to a large expansion. When EG is used as an FR, flakes are generally mixed with the polymer. Their expansion leads to the formation of low-density elongated structures called graphite worms [20][21]. A noncohesive char made of these worms is observed during the burning. It limits the transport of decomposition gases from the material and of oxygen from the flame and it

acts as a thermal barrier protecting the polymer material from the action of the heat flux or the flame[22].



Figure 1. HRR (left) and temperature at the backside (right) as a function of time of neat PP and PP with 10 wt% EG during cone calorimeter experiments (external heat flux = 35 kW/m<sup>2</sup>).

However, these observations rise questions. As natural graphite, graphite worms obtained from the expansion of EG are known for their good heat conductivity [7] but they provide a thermal insulation effect. Moreover, in some cases, unexpected phenomena happen. In the previously quoted study [19], when only 1 wt% EG is added in PP blended with 9 wt% AP, a fast temperature rise at the backside of sample is observed at the beginning of the burning reaching high temperature before the temperature decreases and stabilizes. Graphite worms are trapped in a cohesive char due to AP and they increase the apparent thermal conductivity of intumescent PP. Therefore, the thermal barrier effect of EG depends on how the network of graphite worms is distributed and aligned.

Due to its layered structure, natural graphite is anisotropic. Its heat conductivity is different in-plane and out of plane: it is high within a graphene layer because of metallic bonds between carbon atoms but it is low perpendicular to layers because of weak Van der Waals forces between layers [20]. The aim of this article is to demonstrate, with a model case, that graphite worms also induce an anisotropy in the system, to better understand the mechanisms of action of EG when used as an FR. For this purpose, the dissipation of heat is studied through the network of worms obtained after the burning of a sample of PP blended with 10 wt% EG. An original experimental methodology is used to overcome the fact that the conductivity of graphite worms cannot be directly measured due to their structure.

#### 2. <u>Materials and methods</u>

ES 350 F5 supplied by Graphitwerk Kropfmühl (Germany) was used as EG and blended with PP. This graphite has an expansion volume of 350 cm<sub>3</sub>/g and it starts to expand around 200°C.

The mixture of 90 wt% PP and 10 wt% EG was prepared in a co-rotating intermeshing twin screw extruder. Plates of 100 3 100 3 6 mm<sub>3</sub> of FR polymer were made. These samples were submitted to an external heat flux of 35 kW/m<sub>2</sub> during a cone calorimeter test, until the total consumption of PP. Tests were carried out with a Fire Testing Technology (FTT) Mass Loss Calorimeter (MLC), following the procedure defined in ASTM E 906. A heat flux of 35 kW/m<sub>2</sub> was chosen because it corresponds to common heat flux in mild fire scenario [23][24] and because it allows a good development of graphite worms. All these steps of the experiment are detailed in a previous article [19].

From the residue obtained after the cone calorimeter test, the study of heat conductivity of graphite worms was carried out following the procedure described below.

To be able to follow the temperature at different points of the residue, 28 thermocouples (K-type thermocouples of 0.5 mm diameter) were embedded vertically in the plates of PP-EG before the cone test, according to the scheme in Figure 2. Four sets of seven thermocouples were placed at different distances from the plate center (Figure 2(a)) and, for each set, thermocouples were placed at different heights (Figure 2(b)): at the backside of the plate (26 mm), at the surface of the plate exposed to heat flux (0 mm), and at 5, 10, 15, 20 and 25 mm above the surface. These thermocouples also allowed to monitor temperatures in the plate and in the char during the cone calorimeter experiment.

After the combustion, the char constituted by graphite worms was around 34 mm high. Therefore, all thermocouples were into the material. This residue was cooled down. Then, a hot spot was applied at the top of the plate. It was performed with a calibrated flame by heating a metal part of 0.4 mm diameter inserted into a plate of calcium silicate placed 5 mm above the surface of the char. This device allows to gradually heat a specific point of the residue. The calcium silicate plate permits to create a thermal insulation and to avoid disturbances due to the flame and to the external environment on the surface of the residue. Moreover, the flame cannot be directly applied on the residue because of the risk of collapse of the non-cohesive structure. A thermocouple welded at the lowest point of the metal part

gives the hot spot temperature throughout the experiment. This procedure is presented in Figure 3. Other thermocouples placed in the char allow to study the dissipation of heat by measuring the temperature at different distances from the hot spot, in both directions of space: vertically thanks to a same set of thermocouples (A, B, C, or D) and horizontally at a same height between the sets of thermocouples (see Figure 2).

The experiment was carried out on two samples, and different hot spots were successively applied at least at two places of the residue surface for each sample. The location of these different hot spots is showed on Figure 2(a) by crosses. This procedure allows to have more experimental points (more horizontal distances from the hot spot). It also allows to check the repeatability of the experiment: at a same distance from the hot spot, the gap of temperature between two experiments is 20% maximum. The same maximal error of repeatability is observed for temperatures monitored during cone calorimeter tests. This gap can be explained by the uncertainty of 60.5 mm on the thermocouple placement. Temperature profile of the hot spot is also repeatable.



Figure 2. Disposition of thermocouples in samples of PP–EG: (a) horizontal disposition of the sets of thermocouples, (b) heights of thermocouples in each set in mm (0 mm represents the surface of the plate). Crosses on scheme a represent the locations of hot spots applied on the residue.



Figure 3. Procedure for the hot spot experiment.

#### 3. Results and discussion

#### 3.1 Sample temperature during the graphite worm network formation

During the combustion with the cone calorimeter of the plate of PP blended with 10 wt% EG, embedded thermocouples were used to monitor temperature. Figure 4 presents the temperature profile of intumescent PP as a function of time and as a function of the distance to the surface of the plate (vertical profile). Results are those obtained in the center of the plate (set of thermocouples A in Figure 2(a)). Above the surface, temperature fluctuates during the phase of graphite expansion (thermocouples are covered by the char one by one) before stabilizing. The curve at 25 mm is not shown because the proximity of the cone resistance produces a phenomenon of incandescence, which disturbs the thermocouple measurements. At the backside of the sample (26 mm), temperature slowly increases. This last observation and the temperature gradient vertically obtained at the end of the experiment evidence the efficiency of the effect of thermal barrier generated by graphite worms.



Figure 4. Temperature as a function of time at different heights in 6-mm-thick sample and in char of PP with 10 wt% EG during cone calorimeter experiment (external heat flux =  $35 \text{ kW/m}^2$ ) -0 mm is the height of the surface exposed to heat flux. Measurements are made in the center of the plate.

Figure 4 presents results obtained at different heights in the center of the plate but a comparison of temperature profiles at different areas in the sample was also conducted for each height. As examples, Figure 5 presents this comparison at two heights: 26 mm (graph a), which is the backside of the sample and 20 mm (graph b), which corresponds to measurements in the char. In this last case, the char covers thermocouples from 450 s (vertical

line in the graph of Figure 5(b)). Plots A, B, C, and D correspond to curves obtained in each area of thermocouples (see Figure 2(a)). At a given height, some gaps of temperature are sometimes observed between two points, particularly during the expansion phase for thermocouples above the surface (Figure 5(b)), but temperature changes are similar. Gaps can be explained by the non-homogeneity of heat flux (slightly higher in the center of the plate) and by the uncertainty on thermocouple height (60.5 mm). However, results show that the graphite worm network develops across the whole sample homogeneously. This is confirmed by visual observations during the experiment.



Figure 5. Comparison of temperature profiles in different places of the char (A, B, C, and D) at the same height of 26 mm (a: backside of the sample) and of 20 mm (b: 20 mm above the surface of the plate). Vertical line in (b) represents the time at which thermocouples are in the char.

#### 3.2 Heat dissipation in graphite worms

After cooling down the char residue, it was checked that the temperature was homogeneous at room temperature in the structure before applying the hot spot.

Arbitrarily, an experiment starts at time t<sub>0</sub>, fixed when the hot spot reaches 150°C. From this time, temperatures at different locations in the char are monitored as a function of time and of hot spot temperature. A spatial origin is also fixed: point (0,0) is located 5 mm underneath the char surface, vertical to the hot spot. Heat dissipation is studied in the two directions of space from this point. Not taking the origin on the char surface avoids uncertainties related to the uneven surface.

Figure 6 presents the distribution of temperatures created by applying the hot spot in two ways. Graphs on the left are mapping of the char obtained from the measurements of thermocouples (indicated by crosses on graph a) and linearization between these measurements. They correspond to a vertical section of the plate made on the diagonal of the plane. Graphs on the right represent the horizontal and vertical temperature profiles from point (0,0). They come from the measurements of thermocouples. Parts a, b, and c of Figure 6 correspond to hot spot temperatures of 450°C, 560°C, and 580°C, respectively. These temperatures were chosen because they are approximately reached at  $t_0$  + 100 s,  $t_0$  + 200 s, and  $t_0$  + 300 s, respectively. Parts d and e correspond to a hot spot temperature of 610°C, which is the temperature of stabilization. Part e was obtained 200 s after Part d.

Mapping allows to see a difference of heat propagation in the two directions of space. Graphs on the right quantify this difference. For any given temperature of the hot spot, at any given distance from point (0,0), the temperature measured horizontally is higher than the temperature measured vertically. The decrease in temperature is faster in vertical direction. Heat conduction does not occur at the same velocity in the two directions of space and it gives evidence that the structure is anisotropic.

Figure 7 shows data of Figure 6 in a different way. The different plots represent the ap between horizontal and vertical temperatures at a same distance from the origin (DT) as a function of this distance. Each plot corresponds to a temperature of the hot spot. This graph allows to better quantify the anisotropy because all data are on the same scale.



Figure 6. Mapping of temperatures (left) and comparison between vertical and horizontal temperatures as a function of the distance from the origin (right) in graphite worm network for several hot spot temperatures. Crosses on the first graph correspond to measurement locations (other points were obtained by linearization).

First, Figure 7 confirms that thermal conductivity is higher in horizontal than in vertical direction, even at low temperatures of the hot spot. Second, to compare the evolution as a function of hot spot temperature, each plot is linearized (in Figure 7, y is the slope). This linearization is not very representative because of the incertitude of measurements but it allows to highlight a general trend. It appears clearly  $r = \frac{T_{origin} - (T_{vertical})_d}{T_{origin} - (T_{horizontal})_d}$  that the gap

between horizontal and vertical temperature increases with hot spot temperature. Then, it stabilizes when the temperature of the hot spot stabilizes. To have another point of view of this phenomenon, the ratio r between temperatures can be calculated as with  $T_{origin}$  as the temperature at the origin,  $(T_{vertical})_d$  and  $(T_{horizontal})_d$  as the temperatures at a same distance d from the origin in vertical and in horizontal directions, respectively. As an example, for d = 20 mm, r varies from 1.35 to 1.76 for hot spot temperatures of 450\_C and 610\_C, respectively. It confirms the relative difference of heat propagation as a function of the direction and the increase in this difference with hot spot temperature.

These results allow to evidence a concept: the anisotropy for thermal conductivity of the network of graphite worms. A better understanding and quantification of this property could help to explain the good behavior of FR materials with graphite. The anisotropy of the char formed during the combustion induces a heat dissipation in-plane instead of through the material, which enhances the effect of thermal barrier of the material.



Figure 7. Gap between horizontal and vertical temperatures as a function of the distance from the origin for several hot spot temperatures.

#### **Conclusion**

A study of heat dissipation through graphite worms was carried out. An entangled network of worms was obtained by the combustion of PP blended with 10 wt% EG during a cone calorimeter test. Temperature monitoring during the experiment shows that the char develops homogeneously over the whole sample. After cooling the char, a hot spot was applied and heat dissipation was analyzed thanks to several thermocouples embedded in the structure.

The results evidence the anisotropy of the entangled network of graphite worms. This property can explain the thermal insulation effect observed when EG is used as an FR in a polymer material while the graphite is known as a good heat conductor. Graphite worms allow the dissipation of heat in-plane. Therefore, the char acts as an efficient heat barrier.

To evidence the existence of the anisotropy phenomenon, some experimental conditions were chosen (for the formation of the char and for the application of the hot point). Afterward, it would be interesting to study the boundary conditions (especially temperature conditions) between which this phenomenon exists and how, in details, it can impact the fire properties of FR materials during different fire scenarios. To avoid experimental locks, a solution would be to use simulation to carry out this study.

#### **Declaration of conflicting interests**

The author(s) declared no potential conflicts of interest with respect to the research, authorship, and/or publication of this article.

#### Funding

The author(s) disclosed receipt of the following financial support for the research, authorship, and/or publication of this article: This work has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's H2020—the Framework Program for Research and Innovation (2014-2020)/ERC Grant Agreement No. 670747—ERC 2014 AdG/FireBar-Concept.

#### **References**

[1] Bourbigot S and Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. J Mater Chem 2007; 17: 2283–2300.

[2] Xie R and Qu B. Expandable graphite systems for halogen-free flame-retarding of polyolefins. I. Flammability characterization and synergistic effect. J Appl Polym Sci 2001; 80: 1181–1189.

[3] Duquesne S, Bras ML, Bourbigot S, et al. Analysis of fire gases released from polyurethane and fire-retarded polyurethane coatings. J Fire Sci 2000; 18: 456–482.

[4] Focke WW, Badenhorst H, Mhike W, et al. Characterization of commercial expandable graphite fire retardants. Thermochimica Acta 2014; 584: 8–16.

[5] Acun<sup>~</sup> a P, Santiago-Calvo M, Villafan<sup>~</sup> e F, et al. Impact of expandable graphite on flame retardancy and mechanical properties of rigid polyurethane foam. Polym Compos 2019; 40: E1705–E1715.

[6] Sover A, Marzynkevitsch S and Munack B. Processing conditions of expandable graphite in PP and PA matrix and their performance. Mater Plast 2018; 55: 507–510.

[7] Asante J, Modiba F and Mwakikunga B. Thermal measurements on polymeric epoxy-expandable graphite material. Int J Polym Sci 2016; 2016: 1–12.

[8] Kruger HJ, Focke WW, Mhike W, et al. Thermal properties of polyethylene flame retarded with expandable graphite and intumescent fire retardant additives. Fire Mater 2017; 41: 573–586.

[9] Bourbigot S, Sarazin J, Samyn F, et al. Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer: reaction to fire and mechanistic aspects. Polym Degrad Stabil 2019; 161: 235–244.

[10] Bourbigot S, Sarazin J, Bensabath T, et al. Intumescent polypropylene: reaction to fire and mechanistic aspects. Fire Safe J 2019; 105: 261–269.

[11] Awad WH and Wilkie CA. Investigation of the thermal degradation of polyurea: the effect of ammonium polyphosphate and expandable graphite. Polymer 2010; 51: 2277–2285.

[12] Ge L-L, Duan H-J, Zhang X-G, et al. Synergistic effect of ammonium polyphosphate and expandable graphite on flameretardant properties of acrylonitrile-butadienestyrene. J Appl Polym Sci 2012; 126: 1337–1343.

[13] Guo C, Zhou L and Lv J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flameretardant and mechanical properties of wood flourpolypropylene composites. Polym Polym Compos 2013; 21: 449–456.

[14] Zhu H, Zhu Q, Li J, et al. Synergistic effect between expandable graphite and ammonium polyphosphate on flame retarded polylactide. Polym Degrad Stabil 2011; 96: 183–189.

[15] Ji W, Yao Y, Guo J, et al. Toward an understanding of how red phosphorus and expandable graphite enhance the fire resistance of expandable polystyrene foams. J Appl Polym Sci 2020; 1: 49045.

[16] Modesti M and Lorenzetti A. Halogen-free flame retardants for polymeric foams. Polymer Degrad Stabil 2002; 78: 167–173.

[17] Gunes OC, Gomek R, Tamar A, et al. Comparative study on flame retardancy, thermal, and mechanical properties of glass fiber reinforced polyester composites with ammonium polyphosphate, expandable graphite, and aluminum trihydroxide. Arab J Sci Eng 2018; 43: 6211–6218.

[18] Wang W, He K, Dong Q, et al. Synergistic effect of aluminum hydroxide and expandable graphite on the flame retardancy of polyisocyanurate–polyurethane foams. J Appl Polym Sci 2014; 131: 39936.

[19] Bensabath T, Sarazin J, Jimenez M, et al. Intumescent polypropylene: interactions between physical and chemical expansion. Fire Mater 2019; 1: 1–9.

[20] Chung DDL. Review graphite. J Mater Sci 2002; 37: 1475–1489.

[21] Duquesne S, Delobel R, Le Bras M, et al. A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane. Polym Degrad Stabil 2002; 77: 333–344.

[22] Xie R and Qu B. Expandable graphite systems for halogenfree flame-retarding of polyolefins. II. Structures of intumescent char and flame-retardant mechanism. J Appl Polym Sci 2001; 80: 1190–1197.

[23] Babrauskas V. Ignition sources. In: Babrauskas V (ed.) Ignition handbook: principles and applications to fire safety engineering, fire investigation, risk management and forensic science, 2003, pp. 497–590. Fire Science Publishers.

[24] Schartel B and Hull T. Development of fire-retarded materials-interpretation of cone calorimeter data. Fire Mater 2007; 31: 327–354.

# Chapitre 4 :

Amélioration de la résistance au feu de matériaux soumis à un scénario feu extrême.

#### Introduction.

Ce chapitre présente l'étude et l'amélioration de la résistance au feu de différents systèmes soumis à un scénario de feu extrême. Deux concepts sont ici étudiés : le premier concerne le développement d'une polyoléfine de commodité présentant une résistance améliorée à un test de percement. Le second présente le développement d'un nouveau revêtement inorganique pour la protection contre le feu, des aciers.

Notre approche utilisée dans ce chapitre est similaire à celle du chapitre deux. Elle se base sur une expérimentation spécifique et originale qui conduit à la caractérisation, à l'identification et à la compréhension des phénomènes mis en jeu. Les travaux discutés dans ce chapitre ont conduit à deux publications :

• Intumescent polypropylene in extreme fire conditions. Fire Safety Journal (2020).

S. Bourbigot, J. Sarazin, T. Bensabath.

• Flame resistance of geopolymer foam coatings for the fire protection of steel. Composite part B: Engineering (2021).

J. Sarazin, C. Davy, S. Bourbigot, G. Tricot, J. Hosdez, D. Lambertin, G. Fontaine.

Ce chapitre débutera par un bref résumé de chaque étude, suivi d'une description de la méthodologie scientifique utilisée, similaire à celle du chapitre précédent. Cette méthodologie permettra de décrire le choix des matériaux et la méthodologie expérimentale utilisée. Ensuite, l'approche expérimentale sera examinée permettant d'évaluer, caractériser et comprendre les mécanismes complexes mis en jeu. Enfin, des conclusions critiques et des perspectives associées à ces études seront présentées.

#### I. <u>Résumé des travaux.</u>

A. Intumescent polypropylene in extreme fire conditions. Fire Safety Journal (2020).

Auteurs : S. Bourbigot, J. Sarazin, T. Bensabath.

Cette étude traite du développement d'une formulation intumescente à base polypropylène soumis à un feu extrême. Dans notre cas, un feu qualifié d'extrême correspond à un flux thermique appliqué sur le matériau supérieur à 100 kW/m<sup>2</sup>. Cette approche non conventionnelle pour un thermoplastique, montre le développement d'un polymère intumescent résistant à un essai de type 'feu extrême'. Ici, le scénario représente un test dit de percement utilisé dans le domaine de l'aéronautique (ISO 2685) qui consiste à l'application

d'une flamme à la surface de l'échantillon ayant un flux de chaleur total de 116kW/m<sup>2</sup>. Pour ce travail, deux différents retardateurs de flamme commerciaux ont été incorporés au polypropylène. Les deux systèmes utilisés sont à base de polyphosphate d'ammonium (AP766 et FlameOff®). Ils permettent le développement d'un revêtement intumescent protecteur. Deux composés avec de possibles effets de synergie sont également combinés avec l'AP766 et FlameOff : le borate de zinc et un composé double à base de borate et de molybdate de zinc. Contrairement à l'utilisation de formulation intumescente à base d'AP766 qui ne montre pas de variation du temps de percement significatif, l'utilisation de FlameOff® dans le polypropylène montre une amélioration importante de ce temps de percement. L'utilisation de la combinaison de borate et de molybdate de zinc comme agent de synergie en formulation avec le FlameOff® triple le temps de percement comparé aux précédents résultats. L'analyse des résidus obtenus à différents moments de l'essai par RMN à l'état solide de <sup>31</sup>P, <sup>11</sup>B et <sup>13</sup>C montre la formation de borophosphate créant un verre renforçant le résidu charbonné. Celuici agit comme liant apportant de la flexibilité et de la cohésion au résidu retardant le percement de l'échantillon.

### B. Flame resistance of geopolymer foam coatings for the fire protection of steel. Composite part B: Engineering (2021).

Auteurs : J. Sarazin, C. Davy, S. Bourbigot, G. Tricot, J. Hosdez, D. Lambertin, G. Fontaine.

L'étude concerne la résistance au feu de revêtement de mousse de géopolymère pour la protection des aciers. Les systèmes sont soumis au même test feu que celui décrit dans l'étude précédente. La formation de revêtement de mousse de géopolymères est réalisée par l'addition d'un agent porogène : du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Les résultats montrent, à masse constante de revêtement appliqué sur acier, que les mousses de géopolymère sont d'excellentes barrières thermiques. L'addition du tensio-actif (CTABr) à la mousse de géopolymère joue un rôle déterminant dans l'effet barrière thermique avec un abattement thermique de plus de 250°C (-39%) par rapport à l'acier sans revêtement. La caractérisation physico-chimique des composés montre que la structure des géopolymères est principalement amorphe. L'analyse des résidus après le test feu, montre que la fumée de silice s'expand, créant une distribution plus homogène des pores. Ce phénomène contribue à l'augmentation de la porosité et à la diminution du diamètre des pores d50 (diamètre de pore

à la moitié de la distribution cumulative de la taille des pores) entraînant la diminution de la conductivité thermique d'un facteur deux. Cependant, dans la mousse de géopolymère avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CTABr, la porosité reste stable et la conductivité thermique n'est que faiblement diminuée comparativement à celle de la mousse géopolymère fabriquée avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'analyse des mécanismes de transfert de chaleur dans les différentes formulations de géopolymère a permis d'approfondir la compréhension des systèmes. L'ajustement de modèle de conductivité thermique aux données expérimentales permet de distinguer deux comportements. Le premier concerne le géopolymère de référence et la mousse de géopolymère obtenue avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dans ce cas, le transfert de chaleur se produit principalement par la phase gazeuse (air) où les vides d'air forment une phase percolante. Le second concerne la mousse de géopolymère obtenue avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CTABr. Le modèle suggère que le transfert de chaleur est gouverné par la phase solide et que la formulation présente une forte anisotropie.

#### II. <u>Démarche scientifique.</u>

#### A. Matériaux.

Chaque étude traite ici d'un concept spécifique. Pour la première étude, comme pour le chapitre précédent, le choix du matériau s'est porté sur un polymère dit de commodité : le polypropylène. Pour le choix des ignifugeants, des systèmes intumescents ayant une expansion dite chimique sont utilisés. Un système modèle (AP766) et un système commercial (FlameOff®) sont comparés. Des composés contenant du borate de zinc sont également utilisés lors de cette première étude comme synergiste du borate de zinc (fourni par US Borax) et un composé double à base de borate de zinc et de molybdate (fourni par Huber). Comme l'étude précédente, afin de valider la faisabilité de l'élaboration des différentes formulations à base de polypropylène (stabilité thermique dans les conditions d'extrusion), une étude préalable par analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée.

Pour la seconde étude, un géopolymère est appliqué comme revêtement sur une plaque d'acier préalablement sablé. La stœchiométrie utilisée pour formuler le géopolymère est la suivante :  $6.4SiO_2$   $1Na_2O$  1  $Al_2O_3$   $13.5H_2O$ . Il est rapporté dans la littérature, qu'un rapport molaire (Si/AI) important assure une résistance au feu et qu'un rapport H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O limité contribue à l'homogénéité des bulles apportées par la fumée de silice et par la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Afin de respecter la stœchiométrie de la formulation, une analyse par fluorescence X a été effectuée permettant d'établir précisément la composition élémentaire des différents produits.

Dans le but d'optimiser l'effet barrière thermique, du peroxyde d'hydrogène est utilisé comme agent moussant permettant d'obtenir une mousse de géopolymère. Afin de stabiliser cette mousse formée à l'aide du peroxyde d'hydrogène, du CetylTrimethyl Ammonium Bromide (CTABr) est utilisé comme tensioacitif pour stabiliser les bulles d'oxygène formées dans la structure du géopolymère. Une étude liée à la dispersion des différents éléments et aux conditions de cuisson a été préalablement effectuée afin de définir les conditions permettant la préparation du revêtement.

#### B. Méthodologie expérimentale.

Le choix du scénario feu se base sur la norme ISO 2685 : 1998. Ce scénario dit de feu extrême simule une attaque d'une flamme calibrée à 116 kW/m<sup>2</sup> sur la surface d'impact de l'échantillon. Le flux de 116kW/m<sup>2</sup> est caractéristique d'un feu de kérosène dans le domaine de l'aéronautique. Les paramètres de ce scénario sont décrits dans la Figure 54.

L'utilisation de ce type de scénario sur un système polymère intumescent n'est pas conventionnel. En effet, il s'agissait à la base d'un essai ayant pour objectif d'explorer la possibilité de concevoir un système intumescent à base de thermoplastique comme barrière résistante au feu. De nos jours, la pertinence de cet essai est plus que validée par les futures utilisations de ce type de matériau comme bac batterie des véhicules électriques.

En ce qui concerne le développement d'un revêtement inorganique pour la protection de l'acier, l'application de ce type de scénario entre dans le cadre de la protection de structure métallique. Par exemple, le cas des scénarios incendie impliquant des entrepôts où la présence de stockage spécifique comme des composés inflammables / explosifs ou encore des structures industrielles où des liquides/gaz inflammables circulent. Dans ce type de structure, une défaillance peut entrainer un scénario incendie impliquant des flux thermiques importants (supérieur à 100KW/m<sup>2</sup>).

L'étude de la résistance au feu consiste ici au suivi du temps nécessaire pour atteindre un des deux paramètres suivants : le percement de l'échantillon ou l'atteinte d'une température donnée. Le suivi des essais est dans un premier temps visuel, permettant d'observer l'intégrité du système lors de l'essai. Le second paramètre est la température en

face arrière permettant de caractériser l'abattement thermique apporté par le système étudié. La mesure est réalisée par thermographie infrarouge sur la face arrière de l'assemblage ou de l'échantillon. Le dépôt d'une peinture d'émissivité connue et stable à haute température (700°C) assure la fiabilité du champ de température mesuré.



Figure 54 : FSI (Fire Scenario Indicators) pour un test dit de percement selon la norme ISO 2685 :1998 à 116KW/m<sup>2</sup>.

#### C. Démarche expérimentale.

Les travaux visent à développer et à optimiser la résistance au feu de deux systèmes : le polypropylène intumescent et la mousse de géopolymère dans des conditions de feu extrême.

En général, le développement de matériaux intumescents peut être une solution performante pour la protection contre les incendies, limitant le transfert thermique et protégeant un substrat. L'objectif est de voir comment les polypropylènes intumescents peuvent être utilisés pour augmenter la protection au feu en générant une barrière intumescente retardant le percement de l'échantillon. Le taux de charge pour ces formulations, telles que l'AP766 et la FlameOff<sup>®</sup>, a été fixé à 30%. Selon la littérature, ce taux permet d'atteindre un niveau élevé de protection.

La mise en œuvre de géopolymères sous forme de mousse vise à obtenir un composé qui peut jouer le rôle de barrière thermique et anti-feu pour protéger les aciers et d'autres substrats (e.g. composites structuraux). L'ambition est la formation d'un système présentant une faible conductivité thermique et résistant à un scénario de feu extrême.

L'évaluation de la résistance au feu des formulations de polypropylène montre que le polypropylène vierge ne présente, comme attendu, aucune résistance au percement. Concernant les deux formulations intumescentes (PP AP30% et PP FO30%), celles-ci présentent des comportements différents. L'observation des systèmes montre pour la formulation contenant 30% d'AP766, le développement d'un revêtement charbonneux peu expansé avant le percement du système. Concernant la formulation contenant 30% de FlameOff<sup>®</sup>, cette dernière se caractérise par une expansion rapide et importante d'un revêtement charbonneux. Ce phénomène d'expansion rapide et important augmente très significativement le temps nécessaire pour le percement de l'échantillon passant de 40 secondes à 90 secondes. Les mesures de la température au dos des formulations lors des essais quantifient ces observations. En conclusion, les premières observations suggèrent que la qualité du système charbonneux et sa vitesse de développement sont des critères clés pour retarder le percement. Pour améliorer la qualité du système intumescent et donc diminuer le temps de percement du système, 2% de borate de zinc ont été ajoutés à la formulation. Ce composé est connu pour renforcer mécaniquement les systèmes intumescents. Cependant, cet ajout à la formulation AP766 n'a pas entraîné d'amélioration significative du temps de percement. L'ajout de borate de zinc ne modifie pas ici la vitesse de développement du revêtement charbonneux. En revanche, la combinaison de FlameOff® avec 2% de borate de zinc montre une augmentation du temps de percement grâce à l'augmentation de la vitesse d'expansion (observation visuelle qualitative). En conclusion, ce résultat confirme l'importance de la vitesse de développement du système et de la qualité du revêtement charbonneux pour augmenter le temps de percement et limiter l'augmentation de température en face arrière.

L'étude a également considéré deux déclinaisons de la formulation de géopolymère : une forme classique et une forme en mousse obtenue grâce à l'ajout d'eau oxygénée avec et sans surfactant (CTABr). Concernant l'évaluation des géopolymères non moussés, deux observations sont à noter. Tout d'abord, il y a une variation significative dans l'épaisseur des systèmes pour la même quantité de formulation appliquée sur l'acier, due au gonflement des systèmes (formation de différents systèmes alvéolaires expansés). Deuxièmement, on observe une perte de masse similaire (environ 35%) de la solution entre la préparation des formulations et la perte de masse observée après l'essai, mais celle-ci se produit à des moments différents. Pour la formulation géopolymère, cela se produit principalement

pendant la cuisson de la formulation. Pour les formulations de mousse géopolymère, cette perte de masse a lieu pendant l'application du scénario incendie. Lors de l'essai, un plateau de température à 100°C au dos de la plaque d'acier est observé. Ce plateau est attribué à la libération d'eau. Concernant l'effet barrière thermique, il est observé une amélioration de celle-ci pour les mousses de géopolymères avec une amélioration plus importante lors de l'ajout de CTABr.

Suite aux résultats obtenus, différentes études de caractérisation ont été entreprises pour comprendre les mécanismes impliqués.

Des études RMN ont été menées pour comprendre les résultats obtenus pour les formulations à base de PP. Elles ont révélé l'évolution des réactions chimiques au cours des essais, notamment la formation de phosphate de zinc, de borophosphate et de verre phosphaté. Cela permet de renforcer le résidu charbonné en apportant une flexibilité et une cohésion supplémentaires.

Pour les systèmes géopolymères, une étude de la structure a été menée à l'aide de la DRX et de la RMN MAS à l'état solide de <sup>23</sup>Na, <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si. Les résultats ont montré qu'il n'y a pas de nouvelle espèce formée lors de l'application du scénario feu mais la structure du géopolymère devient plus amorphe. Pour donner suite à ce résultat, l'objectif a été de comprendre comment la structure de la mousse de géopolymère peut affecter les transferts de chaleur. Une analyse combinant mesure de la conductivité thermique, EPMA (electron probe microanalyzer) et microtomographie a été réalisée. Les premiers résultats ont montré que la variabilité de la conductivité thermique dépend directement de l'homogénéité de la structure alvéolaire. L'ajout de CTABr à la mousse de géopolymère permet une stabilisation de la porosité et une distribution homogène de pores de taille importante (80% des pores de la structure sont supérieurs à 2,7 mm), entraînant ainsi une réduction de 40% de la conductivité thermique par rapport à la mousse sans CTABr. Cette étude a montré l'impact positif de CTABr sur la structure de la mousse de géopolymère. Après les essais, pour les mousses de géopolymère, une évolution de la porosité a été identifiée. Elle est liée à la déshydratation du système et à dilation de la fumée de silice qui entraine une diminution importante de la conductivité thermique.

Afin d'approfondir la compréhension des différents systèmes géopolymères, une étude des mécanismes de transfert thermique a été menée. Elle se base sur une comparaison des valeurs expérimentales avec des résultats obtenus en appliquant différents modèles

considérant des structures à deux composants ici fluide (attribuable à de l'air) et solide (attribuable à un squelette 'géopolymère'). L'objectif est de déterminer quels sont les paramètres clés gouvernant les transferts de chaleur au sein des différents systèmes. Pour le géopolymère de référence et la mousse de géopolymère (avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), le modèle NEMT (Novel revised Effective Medium Theory) permet une bonne corrélation des valeurs de conductivité thermique expérimentales et les valeurs de conductivité thermique théoriques des systèmes avant et après test feu. Les modèles parallèles et NEMT montrent la meilleure corrélation avec les valeurs de conductivité thermique expérimentales pour la mousse de géopolymère avec CTABr avant et après le test de feu. Cette évolution est provoquée par la modification de la structure alvéolaire du système lors de l'essai. Les interprétations de ces modèles de transfert thermique montrent que pour la mousse de géopolymère ( $H_2O_2$ ) et le géopolymère de référence, la structure favorise le transfert de chaleur par la phase fluide, tandis que pour la mousse de géopolymère avec CTABr, elle favorise le transfert par la phase solide. Cette étude a montré que la conductivité thermique est étroitement liée à la structure du système. Elle a également révélé l'impact du CTABr sur la mousse de géopolymère, ce qui entraîne une modification significative de la porosité et des modes de transfert de chaleur.

À la suite des résultats obtenus avec les formulations PP intumescentes, la seconde partie de l'étude s'est concentrée sur une possible optimisation de la formulation. Celle-ci consiste à rechercher le taux optimal de FlameOff<sup>®</sup> et de borate de zinc permettant d'accroître le temps de percement de la formulation dans un scénario feu extrême. Cette seconde étude montre que la variation du taux de charge de 30% à 50% n'a pas d'impact significatif sur le temps de percement dans les conditions de l'essai. Cependant, une charbonisation plus importante est observée pour ces formulations ayant un taux de FlameOff<sup>®</sup> plus important, accompagnée d'une déformation plus prononcée des échantillons, suggérant une viscosité plus faible du système. L'augmentation du taux de synergiste a un impact sur le temps de percement avec un maximum à un taux de charge de 3% (Figure 55). Pendant cette étude, un second agent de synergie a également été examiné : un composé double de borate de zinc et de molybdate, connu comme antifumée. L'utilisation de ce composé ne modifie pas les résultats obtenus avec le borate de zinc seul, à l'exception de la formulation contenant 5% de ce produit par rapport au borate de zinc seul où le temps de percement atteint 330 s.



Figure 55 : Temps de percement pour les formulations FlameOff®

Cette étude a mis en évidence l'importance de la cinétique de l'expansion du système intumescent qui associé à un équilibre entre la flexibilité et la cohésion du système permet d'assurer le rôle de barrière thermique.

#### III. Conclusions et perspectives :

Ce chapitre a présenté l'amélioration de la résistance au feu de deux systèmes soumis à un scénario de feu extrême. Les travaux ont porté sur l'étude de deux matrices : un polymère de commodité, où l'objectif était d'améliorer le temps de percement, et une mousse de géopolymère, utilisée comme barrière thermique et au feu pour limiter l'échauffement des aciers lors d'un incendie.

L'approche scientifique développée dans ce chapitre a amené à l'amélioration de la résistance au feu des deux systèmes étudiés et à la compréhension mécanistique des phénomènes.

Dans le cadre de l'amélioration de la résistance au feu de la matrice polymère, une étude a été menée pour améliorer le temps de percement lors d'un scénario de feu extrême. Deux paramètres clés ont été identifiés pour accroître le temps de percement d'un polypropylène intumescent : la cinétique d'expansion de la barrière thermique et la résistance mécanique de cette barrière thermique soumise au scénario feu. Cette étude a également montré que le borate de zinc agissait en tant qu'agent de synergie avec la FlameOff<sup>®</sup>. En comprenant les mécanismes impliqués, il a été montré que l'effet du borate de zinc avec les composés phosphorés de la FlameOff<sup>®</sup> agissait en tant que renfort mécanique. Leur combinaison induit la formation de borophosphate, qui apporte flexibilité et cohésion au revêtement intumescent protecteur.

Dans le cadre de la protection des aciers avec des solutions géopolymères, l'amélioration de la résistance au feu des géopolymères, a porté sur l'utilisation d'un système de mousse permettant de diminuer la conductivité thermique et de ce fait augmenter l'effet barrière thermique. Les résultats de ce travail ont montré la conservation de l'intégrité chimique du système lors de l'application d'un scénario de feu extrême. Les mesures de conductivité thermique et l'analyse des morphologies obtenues, ainsi qu'une étude des mécanismes de transfert de chaleur, ont permis de mettre en évidence la relation entre la structure du géopolymère et son effet barrière thermique. Ces analyses ont montré que l'ajout de CTABr améliore l'effet barrière thermique du géopolymère appliqué sur de l'acier.

Pour donner suite aux différents résultats obtenus, d'autres travaux sont à envisager.

Concernant le système borate de zinc/molybdène (KZ) ayant un temps de percement de 300 secondes (formulation PP(70%) - FO/KZ (25:5)), justifie une étude complémentaire sur l'action du molybdène dans ce système. Pour augmenter davantage le temps de percement, l'utilisation de polypropylène contenant des fibres pourrait être envisagée, car cela modifierait la viscosité et renforcerait mécaniquement le système. De plus, il serait intéressant de travailler sur l'amélioration de la cinétique d'expansion de l'AP766 pour obtenir des résultats équivalents à ceux obtenus avec la FlameOff<sup>®</sup>.

Concernant les revêtements géopolymères, il serait nécessaire de réaliser une étude sur le vieillissement des mousses, car dans les essais actuels, les échantillons n'ont subi qu'une seule cuisson de sept jours avant d'être testés. En pratique, les incendies ont une faible probabilité de se dérouler sept jours après l'application de mousses géopolymères sur une structure acier. Par conséquent, des études futures devront se pencher sur la stabilité à long terme et la résistance au feu des mousses géopolymères proposés. En outre, l'application d'autres scénarios d'incendie permettrait de mieux visualiser l'impact sur l'effet barrière thermique. Selon Hammel et al (trength retention of fire resistant aluminosilicate-carbon composites under wet-dry conditions. Composites Part B 2000;31:107–11), le ratio Si/Al de 27/1 a été déterminé comme optimal pour un géopolymère résistant au feu et à l'eau. Il serait donc intéressant d'étudier différents ratios Si/Al afin de confirmer si une augmentation de ce ratio améliore la résistance au feu dans le cadre du scénario proposé. La littérature mentionne des géopolymères au potassium ayant une excellente performance thermique. Il serait donc judicieux d'explorer d'autres types de géopolymère où le cation Na<sup>+</sup> serait remplacé par du cation K<sup>+</sup> ou même Li<sup>+</sup> et d'évaluer leur impact sur l'effet barrière. En outre, l'utilisation

d'autres systèmes surfactants pourrait entraîner une amélioration de la structure alvéolaire, une modification de la conductivité thermique du système et des transferts thermiques, conduisant à une amélioration de l'effet barrière thermique. Ces travaux ouvrent la voie à de nombreuses autres études potentielles sur les géopolymères, et de nouveaux projets pourraient découler de cette première approche.

# Publications:

Intumescent polypropylene in extreme fire conditions.

Fire Safety Journal (2020).

S. Bourbigot, J. Sarazin, T. Bensabath.

Flame resistance of geopolymer foam coatings for the fire protection of steel. Composite part B: Engineering (2021).

J. Sarazin, C. Davy, S. Bourbigot, G. Tricot, J. Hosdez, D. Lambertin, G. Fontaine.

#### Fire Safety Journal 120 (2021) 103082

ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Fire Safety Journal

journal homepage: http://www.elsevier.com/locate/firesaf



OURNA

#### Intumescent polypropylene in extreme fire conditions

Serge Bourbigot<sup>\*</sup>, Johan Sarazin, Tsilla Bensabath Univ. Lille, ENSCL, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, France

#### Article info

Keywords: Intumescence Fire chemistry Burn-through Polypropylene

#### <u>Abstract</u>

The paper deals with intumescent polypropylene (PP) undergoing extreme fire (burnthrough test with heat flux higher than 100 kW/m<sub>2</sub>). The purpose of this unusual approach is to explore the possibility to design intumescent plastic (here PP) resisting to burn-through test. A combination of commercial intumescent flame retardants (ammonium polyphosphatebased compounds containing a char former; AP766 (AP) and FlameOff (FO) of the companies Clariant and FlameOff Inc) with zinc borate (supplied by US Borax, ZB) or Kemgard (combination of ZB and molybdate supplied by Huber, KZ) was incorporated in PP. Use of ZB and KZ as synergists in FO formulations increases dramatically the time of piercing (formation of hole through the plaque of polymer at 80 s without ZB or KZ vs. 280 s with KZ) at the burnthrough test (heat flux ¼ 116 kW/m<sub>2</sub>, propane burner) while the combination with AP does not show any benefit. Analyses of the residues obtained at different times of combustion by solid state nuclear magnetic resonance (NMR) of <sup>31</sup>P, <sup>31</sup>B and <sup>33</sup>C shows the formation of borophosphates creating a glass reinforcing the intumescent char: it acts as a 'glue' providing flexibility and cohesion to the char.

#### 1. Introduction

There is not a commonly accepted definition of the concept of 'extreme fire'. According to its common use the expression 'extreme fire' is a complex entity as it involves different realities and ways of looking. It contains at least three concepts [1]: (i) an idea of extension in the sense that 'extreme fire behavior' is very commonly associated to very large fires or fires that extend in large areas during extended periods of time; (ii) an idea of intensity in the sense that some properties of fire spread, namely its rate of spread or its rate of energy release acquire very large values; (iii) a third idea that is associated to 'extreme fire behavior' is related to rapid change in fire behavior conditions that is also linked to some degree of uncertainty in its prediction and danger. In this paper, we only kept the idea of high rate of energy. It is common practice by fire scientists to quantify the intensity of a fire by the radiant heat flux rather than flame temperature [2]. There is an approximate relationship between fire type and heat flux but we should recognize it is a crude assumption because the incident heat fluxes depend on the spatial arrangement between the flame and the receiving target. The examples give a direct measurement of the heat flux from the source and they are: (i) small smoldering fire: 2–10 kW/m2; (ii) trash can fire: 10–50 kW/m2; (iii) room fire, open pool fire: 50–100 kW/m2; (iv) post-flashover room fire, confined pool fire: >100 kW/m2, (v) jet fuel fire, open jetfire:  $100-200 \text{ kW/m}_2$  and (vi) confined jetfire, BLEVE: >200 kW/m\_2. In this research, heat flux corresponding to open jetfire or jet fuel fire was considered (it is high energy and hence it can be considered as extreme fire). Higher heat fluxes were not selected because the purpose was to investigate the response of an intumescent polypropylene (PP) in unconventional conditions for fire testing. The intumescence process results from a combination of charring and foaming at the surface of the substrate [3]. The result of this process is the formation of a multicellular (alveolar) barrier, thick and non-flammable, which protects the substrate or residual material from heat or flame action. The charred layer acts as a physical barrier which slows down heat and mass transfer between gas and condensed phase. The formation of an intumescent char is a complicated process involving several critical aspects: rheology (expansion phase, viscoelasticity of char), chemistry (charring) and thermophysics (limitation of heat and mass transfer) [4]. This concept of intumescence enables to make flame retarded (FR) polymeric materials (including PP-based materials)

exhibiting high performance in the case of reaction to fire (contribution of the material to fire growth) [5]. FR PPs are not used in the case of resistance of fire (ability of materials to resist the passage of fire and/or gaseous products of combustion), i.e. fire scenarios corresponding to burn-through, jetfire or structural response to fire, because they are not designed for this: they soften upon heating and fire can spread out.

Nevertheless, intumescent coatings applied on steel or composite act as efficient fire barrier and we believe we should reach acceptable performance using intumescent thermoplastics in the case of resistance of fire. It is an unconventional testing for thermoplastics and no paper reports this type of approach. At this time, there is no specific application for this type of materials and the motivation of this paper is to explore the possibility to design intumescent plastic (here PP) resisting to burn-through test. The paper is organized in three parts. The first part is devoted to the design of the intumescent formulation in PP considering potential synergists. Based on the results of the first part, the second part deals with the determination of mechanism of action using specific analyses by solid state nuclear magnetic resonance (NMR). Finally, the effect of the fillers content (loading) determined in the first part and incorporated in PP is examined in the third part.

#### 2. Experimental

#### 2.1. Materials

Commercial grade of PP was used in this work: PP (ISPLEN PP 089 Y1E) was supplied by Repsol (Madrid, Spain). PP 089 Y1E has a melt flow rate (MFR) for a load of 2.16 g at 230°C of 31 g/10 min. Modified ammonium polyphosphate (AP) is the commercial grade of Clariant (Knapsak, Germany) with the brand name Exolit AP766. It is an intrinsic intumescent system containing 24 wt% phosphorus and 15 wt% nitrogen acting in synergy. Another modified ammonium polyphosphate as a powder was used from the company FlameOff (Raleigh, NC – USA) and hereafter called FO (the composition is proprietary). Zinc borate (ZB) was added in combination with the intumescent additives as potential synergist. Its composition is 2ZnO3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and it was supplied by the company US Borax (Boron, CA - USA) under the brand name Firebrake. Kemgard 700Z is a complex mixture of zinc molybdate/zinc borate (the composition is proprietary) from the company Huber Engineered Materials (Atlanta, GA -USA): it was also used in combination with the intumescent additives as potential synergist and it is hereafter called KZ.

#### 2.2. Processing and formulations

Formulation	PP (wt %)	AP (wt %)	FO (wt %)	ZB (wt %)	KZ (wt %)
PP	100	0	0	0	0
PP(70)-AP	70	30	0	0	0
PP(70)-AP/ZB	70	28	0	2	0
(28:2)					
PP(70)-FO	70	0	30	0	0
PP(70)-FO/ZB	70	0	29	1	0
(29:1)					
PP(70)-FO/ZB	70	0	28	2	0
(28:2)					
PP(70)-FO/ZB	70	0	27	3	0
(27:3)					
PP(70)-FO/ZB	70	0	25	5	0
(25:5)					
PP(70)-FO/KZ	70	0	29	0	1
(29:1)					
PP(70)-FO/KZ	70	0	28	0	2
(28:2)					
PP(70)-FO/KZ	70	0	27	0	3
(27:3)					
PP(70)-FO/KZ	70	0	25	0	5
(25:5)					
PP(50)-FO/ZB	50	0	48.3	1.7	0
(29:1)					
PP(50)-FO/ZB	50	0	46.7	3.3	0
(28:2)					
PP(50)-FO/ZB	50	0	45	5	0
(27:3)					
PP(50)-FO/ZB	50	0	41.7	8.3	0
(25:5)					
PP(50)-FO/KZ	50	0	48.3	0	1.7
(29:1)					
PP(50)-FO/KZ	50	0	46.7	0	3.3
(28:2)					
PP(50)-FO/KZ	50	0	45	0	5
(27:3)					
PP(50)-FO/KZ	50	0	41.7	0	8.3
(25:5)					

Table 1 Formulations of the intumescent PPs.

#### 2.3. Burn-through test

In a previous work, a versatile fire test was developed with a complete set of instrumentation to investigate the fire behavior of materials. The description of this test is fully described in [8] and the reader could find all information about the setup and the

measurement. In this paper, only required information to describe the operation of the test is given. This test is a burn-through test which was designed to mimic the aeronautical fire test defined in the standard ISO2685:1998. In this work, it was used as burn-through test and to create an extreme fire for fire-retarded thermoplastics. The equipment is described as follows and is shown in Fig. 1: (i) Propane burner from Bullfinch, (ii) High purity propane supplied by Air Liquide (N35, purity 99.95%), (iii) Propane flowmeter from Bronkhorst High-tech, (iv) Water-cooled heat flux gauge from Sequoia, (v) Cooling thermostat from Lauda Brinkmann (Lauda Proline RP845), (vi) Infrared (IR) camera from FLIR SystemsTM (ThermovisionTM A40 M Researcher) calibrated from 0°C to 1000°C and (vii) Fireproof panels composed of silicate of calcium from Final Advanced Materials (Calsil) of 10 mm thick. The burner can deliver a propane-air flame characterized by a heat flux up to 200 kW/m<sub>2</sub>. The burner was placed at 75 mm from the material and the heat flux was calibrated at 116 kW/m<sup>2</sup> using a heat flux gauge in the same conditions as the tested sample in a separate box (error less than 5%). The temperature of the flame was measured with 5 aligned thermocouples (along the flame) at 1100°C. The sample size was 10 \* 10 cm<sub>2</sub> and was put between the two panels in Calsil (see above). Temperature was measured in the center of the sample using a thermocouple embedded in the polymer at the surface of its backside. Infrared camera was also used to estimate the surface temperature assuming the emissivity of the surface constant equaling 0.92 (black paint of known emissivity on the backside of the polymer plaque). Reasonable agreement was observed between the two measurements and only temperature measured by the thermocouple was shown in the following. All experiments were repeated at least twice and all measurements were within 10% error (in Ref. [8], we showed the error on temperature measurement was less than 10%).



Fig. 1. Picture (a, c, e) and scheme (b, d, f, g) of the experimental apparatus - (1) Test bench frame, (2) Cooling system, (3) Copper coil cooler, (4) Propane thermocontroller, (5) Propane flowmeter, (6) Propane gas line, (7) Burner support, (8) Propane flame burner, (9) Hood, (10) Ring sampler, (11) Sample holder, (12) Infrared (IR) camera, (13) Precision scale, (14) Scale holder, (15) Data acquisition device, (16) Bolt, (17) Steel support, (18) Fireproof boards, (19) Sample, (20) Fireproof boards, (21) Washer, (22) Screw, (23) Water-cooled calorimeter holder, (24) Water-cooled calorimeter, (25) Fireproof panel, (26) Aligned thermocouples, (27) Thermocouple holder (adapted from Ref. [8]).

#### 2.4. NMR analyses

<sup>11</sup>B magic angle spinning – nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) was performed at 256.6 MHz on a 18.8 T Bruker Avance III spectrometer with a 3.2 mm probehead operating at a spinning frequency (v rot) of 20 kHz. The spectra were recorded with a 1 ms pulse length (corresponding to a  $\pi$ /12 flip angle determined on a liquid), a recycle delay (rd) of 10 s and 128 transients. <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P MAS-NMR experiments were performed on a 9.4 T Bruker Avance
spectrometer at 100.6 and 162 MHz, respectively. The <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H) cross-polarization (CP) NMR experiment was conducted with a 4 mm probehead at  $v_{rot}$  of 10 kHz with a 4 ms pulse length (corresponding to a  $\pi/2$  flip angle), a rd of 10 s, a contact time of 1 ms and 1024 transients. The <sup>31</sup>P NMR analysis was carried out with a 4 mm probehead under 1H decoupling conditions. The spectrum was recorded with a  $v_{rot}$  of 12.5 kHz, a 2  $\mu$  s pulse length (corresponding to a  $\pi/4$  flip angle) a rd of 120 s and 16 transients. <sup>11</sup>B and <sup>31</sup>P chemical shifts were referred to NaBH<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at - 42.06 ppm and 0 ppm, respectively.

#### 3. <u>Results and discussion</u>

# 3.1. Design of the intumescent formulation

Intumescent PPs are generally designed to exhibit high performance in terms of reaction to fire but not in terms of resistance to fire. In this section, it is our goal to examine the ability of intumescent PPs to resist to burn-through test. This condition is unusual for commodity polymer such as PP but intumescence is also used as protective coating for diverse substrates (e.g. steel, wood or composites) to pass the burn-through test. Two types of additives were incorporated in PP: (i) AP is a conventional intumescent additive providing low flammability to PP for various fire scenarios such as UL-94, glow wire or cone calorimeter and (ii) FO is a new intumescent additive on the market and was made from intumescent ingredients of intumescent paint. Based on previous works of this lab, zinc borate was selected as potential synergist because it is known to reinforce intumescent char [6]. ZB is a pure zinc borate and was already used in previous formulations [7] but KZ has never been evaluated in combination with intumescent ingredients. This last product was selected because its main composition is zinc borate and to take advantage of the presence of molybdate (known as synergist with metal hydroxides).

Intumescent PPs filled at 30 wt% loading were first evaluated (Fig. 2). The temperature rise in all materials is similar up to 40 s. Virgin PP softens when it reaches 140°C on its backside (melting temperature of PP is in the range 150–170°C) and it pierces just after (sharp increase

of temperature at 150°C). When AP and AP/ZB (ratio 28 to 2) are incorporated in PP, char formation at the surface of the material can be observed but it cannot extend the time to piercing. Visual observation suggests the expansion of the char is not fast enough to provide a protection and it remains too soft to resist to the impingement of the flame.

In this case, there is no benefit to combine ZB with the intumescent additive. On the contrary, the incorporation of FO slows the temperature rise after 40 s thanks to the formation of an intumescent char. The char resists to the impingement of the flame up to 90 s and it pierces after because of the too high softening of the material. The addition of ZB in the formulation dramatically improves the resistance to piercing of the system. The time to piercing is reached at 225 s thanks to the fast formation of an intumescent char which remains rigid (low softening) for longer times.



Fig. 2. Temperature as a function of time on the backside of intumescent PPs containing AP and FO as main ingredient during a burn-through test at 116 kW/m<sub>2</sub>.

From the results above, it is shown AP is not the right additive for PP to perform the burn-through test. In the following, we only focus our work on FO in combination with ZB and on determining the best ratio FO/ZB. We kept the loading of ZB low compared to FO (Table 1) because our previous work showed the ratio intumescent formulation over ZB should be high enough (typically 28:2) to get the highest efficiency of ZB [7]. Fig. 3 –(a) shows the temperature/time curves of the formulations varying the ratio FO/ZB compared to virgin PP and PP(70)-FO. The formulation having the ratio 29:1 pierces at 125 s and so, it does not show any enhancement compared to the ratio 28:2. Note the performance is highly sensitive to the content of ZB: only 1 wt% variation of ZB permits to gain 100s before piercing. The two ratios 27:3 and 25:5 enhance the time to piercing at 250 s compared to 225 s for the ratio 28:2. According to visual observation, the addition of ZB permits keeping the rigidity of the

intumescent char undergoing the impingement of the flame and preventing too much deformation at longer times (and hence the piercing of the sample). The same experiment was done substituting ZB by KZ with the same ratio (Fig. 3 –(b)). The addition of KZ in the formulations PP(70)-FO/KZ permits for all ratios to dramatically enhance the time to piercing compared to the use of FO alone. The behavior looks similar and the longer time to piercing is reached at about 300 s for PP(70)-FO/KZ(25:5). The same conclusion as above can be made namely the addition of KZ permits to reinforce the char strength keeping its rigidity.



**Fig. 3.** Temperature as a function of time on the backside during a burn-through test at 116 kW/m₂of (a) intumescent PP(70)-FO/ZB and (b) intumescent PP(70)- FO/KZ.

# 3.2. Role of zinc borate

The previous section showed the role of ZB reinforcing the intumescent char. Specific chemical reactions should be responsible for this reinforcement and were characterized by solid state NMR. This technique is very useful because it permits the selection of the nucleus (here <sup>31</sup>P, <sup>11</sup>B and <sup>13</sup>C) and to observe its surrounding. So, it gives the chemical species formed. Four materials were selected based on the results above (best ratio of FO/ZB ¼ 27/3): PP(70)-AP, PP(70)-AP/ZB(27:3), PP(70)- FO and PP(70)-FO/ZB(27:3). Note ZB was used instead of KZ because the main component of KZ is ZB and we wanted to avoid other additional interactions. They were submitted at the burn-through test and the combustion was stopped at characteristic times namely, 50 s (all samples), 100 s (samples containing FO) and 215 s (only PP(70)-FO/ZB (27:3)). The samples before testing were used as reference.

Ammonium polyphosphate (APP) is contained in both AP and FO and is one of the main ingredients of the intumescent flame retardants (Fig. 4 at t  $\frac{1}{4}$  0 s). Upon heating, APP decomposes and yields acidic phosphates acting as char promoter [3]. They play a significant role in the charring and in the formation of an intumescent coating: the evolution of the phosphate species should be revealed by  $_{33}$ P NMR. The four samples were then characterized by DD-MAS  $_{33}$ P NMR as a function of burning time (Fig. 4). The number of bridging oxygen atoms allows classifying the phosphate structure using Q<sub>0</sub> terminology where n represents the number of bridging oxygen atoms per phosphorus tetrahedron. This terminology was used in the following [9]. The spectra of the neat materials (t  $\frac{1}{4}$  0 s) exhibit a doublet located at  $\boxed{2}$  22 and - 24 ppm assigned to Q<sub>2</sub> site. This doublet is characteristic of P in APP as already reported in our previous work [10]. An additional band of low intensity at 1 ppm can be distinguished on the two FO samples. It is assigned to Q<sub>0</sub> site probably an orthophosphate linked to aliphatic species.

At t ¼ 50 s, the two spectra of the samples without ZB exhibit three bands but not located at the same chemical shift (Fig. 4(a) and (b)). The bands at 0 and -12 ppm are common for the two materials and they are assigned to Q<sub>0</sub> site (probably mainly phosphoric acid [11]) and to Q1 site (orthophosphates linked to aromatic species [12]) respectively. It is noteworthy that the amount of species in  $Q_1$  site is higher than that in  $Q_0$  for PP(70)-FO (ratio of the areas  $Q_1/Q_0$  is higher). It suggests FO promotes the formation of phosphate linked to char. The band at - 6 ppm (PP(70)-AP) is attributed to Q<sub>2</sub> sites corresponding to pyrophosphates [12] and the broad band centered at -27 ppm (PP(70)-FO) is attributed to the formation of amorphous phosphate-type exhibiting Q<sub>3</sub> and Q<sub>4</sub> sites [13]. With the ZB in the formulation, the two systems have similar spectra (Fig. 4(c) and (d)). The broad resonance (between 5 and -55 ppm) is the signature of a distributed structure found in glasses or amorphous compounds while the narrow resonances are characteristic of ordered phase. It can contain zinc phosphate and borophosphate in addition to phosphate glass [9,10]. The two sharp bands at 0 and -6 ppm can be assigned as above. The band centered at -30 ppm is assigned to borophosphate [14] and the broad band centered at - 12 ppm might be assigned as above in a disordered structure and/or to borophosphate glass [9]. Finally, at higher testing times for PP(70)-FO/ZB(27:3), the spectra are similar to those at 50s. Those results evidence APP and its decomposition products react with zinc borate. It is not unusual in intumescent systems and it was already reported in

previous work [9]. The formation of borophosphate glass reinforces the char and acts as a 'glue' providing flexibility and cohesion to the char.



Fig. 4. DD-MAS 31P NMR of intumescent PPs as a function of burning time.

MAS <sup>11</sup>B NMR spectra exhibit two bands at t <sup>1</sup>⁄<sub>4</sub> Os (Fig. 5). The first band lying from 10 to 20 ppm, shows the presence of trigonal (BO<sub>3</sub>) borate units while the second band (band centered around 1 ppm) is assigned to tetragonal (BO<sub>4</sub>) borate species [9]. Those two polyhedra can be characterized according to their different chemical shifts but also through their quadrupolar constant (C<sub>q</sub>). C<sub>q</sub> of BO<sub>3</sub> is indeed much larger than that of BO<sub>4</sub> because of the higher asymmetry of the planar BO<sub>3</sub> species (2.4–3.0 MHz and <1 MHz for the BO<sub>3</sub> and BO<sub>4</sub> units, respectively) [15]. This explains why BO<sub>3</sub> signals are broader than BO<sub>4</sub> resonances. After burning (t > 0s), the broad band assigned to BO<sub>3</sub> units disappears and the band assigned to BO<sub>4</sub> units is shifted to -4 ppm (Fig. 5). The spectra are similar for the two formulations and whenever the duration of testing. A main sharp band can be distinguished at -4 ppm and a

shoulder at -1.5 ppm which are assigned to two types of borophosphates [16]. It is consistent with the assignments of the DD-MAS <sup>31</sup>P NMR spectra. Borates react with phosphates upon heating and they are all consumed by the reaction: they are no longer 'free' borates in the intumescent coating.



Fig. 5. MAS 11B NMR of intumescent PPs containing ZB as a function of burning time.

The basic principle of intumescence is to make a protective char. Visual observation of the behavior of the materials evidences the charring of the 4 systems and hence, <sup>13</sup>C NMR should provide information on carbonaceous species formed upon burning. All CP-DD-MAS <sup>13</sup>C NMR spectra exhibit three resonance bands located at 21, 26 and 43 ppm (Fig. 6). They can be assigned to polymeric chains of PP where the bands at 21, 26 and 43 ppm are assigned to CH<sub>3</sub>, CH and CH<sub>2</sub> groups respectively [17]. For the sake of brevity, the spectra at t ¼ 0 s were not shown because they only exhibit the three mentioned bands and no additional insight was provided. It is noteworthy the bands of PP are detected whenever the duration of testing. It makes sense because the test is stopped when piercing occurs due to the softening of PP. PP is therefore not completely decomposed and so, it can be detected by NMR.

Intumescent char is constituted by condensed polyaromatic species containing mainly carbon and sometimes heteroatoms like nitrogen and oxygen [18,19]. They are then detected by solid state NMR of carbon by a broad band centered around 130 ppm corresponding to sp<sup>2</sup> hybridized aromatic carbon atoms. Except for the samples containing FO, this band cannot be detected with our experimental conditions (even when zooming in) (Fig. 6). Two phenomena could explain this: (i) CP was used for the acquisition of the spectra and because of the low number of protons on aromatic rings, the magnetization transfer is low and hence, the

intensity of the band is low or undetectable and (ii) the formation of carbon free radicals on aromatic ring creates a strong anisotropy of magnetic susceptibility and then the loss of NMR signal [12]. Charring occurs for each sample and when detectable, a broad band centered at 125 ppm can be distinguished. On the spectra recorded on FO containing samples at 50 s (Fig. 6-b) and at 100 s (Fig. 6-d), a tail to the higher ppm is observed. It suggests the formation of oxidized carbons and of aromatic carbons bound to phosphates [20]. Additional bands can be distinguished on the spectrum of PP(70)-FO/ZB(27:3) at t ½ 215 s (Fig. 6-d) located at 111, 121, 125 and 143 ppm. They are relatively sharp on the broad band corresponding to the aromatic carbons. The band at 111 ppm is assigned to protonated aromatic carbon, those at 121 and 125 ppm are assigned to non-protonated aromatic carbons and that at 143 ppm is assigned to aromatic carbons bound with phosphates [20]. The shape of the 4 bands indicate carbon atoms are in an environment of higher symmetry suggesting the formation of some crystalline species. Overall, it is shown phosphates can be bound to the charred structure. The presence of phosphate prevents the oxidation of 'carbons' [21] and provides additional mechanical properties to the char (higher char strength and flexibility) [22].



Fig. 6. CP-DD-MAS 13C NMR of intumescent PPs as a function of burning time.

# 3.3. Effect of loading

The first section showed that ZB and KZ in combination with FO provide superior performance at the burn-through test. The purpose is to increase the total loading of fillers (at 50 wt%) in PP to investigate its effect in terms of time to piercing. The time/temperature curves of all formulations are shown on Fig. 7. Surprisingly, the curves of the formulations containing ZB does not show any improvement compared to those at 30 wt% loading (Fig. 3 vs. Fig. 7). It is also true for the formulations containing KZ (times to piercing are even shorter) except for the ratio FO/KZ at 25 to 5 (Fig. 7-b). In this last case, the time to piercing reaches 330 s compared to the others exhibiting a time to piercing at 175 s. At high loading, it is observed higher charring but at the same time, the material looks softer. So, it implies that the impingement of the flame creates the piercing at shorter times because of its lower viscosity even if its efficiency as heat barrier might be higher.



**Fig. 7.** Temperature as a function time on the backside during a burn-through test at 116 kW/m<sub>2</sub> of (a) intumescent PP(50)-FO/ZB and (b) intumescent PP(50)- FO/KZ.

# 4. Conclusion

This paper showed that intumescent PP could be designed to resist to burnthrough test. The selection of the intumescent system (or in another words the chemistry of the system) is essential to get long time to piercing (e.g. 100 s vs. 40 s when using FO instead of AP) and a synergist can dramatically extend the time to piercing (e.g. 215 s vs. 100 s when using FO/ZB instead of FO alone). Analyzing the residues obtained at different times of combustion by solid state NMR of <sup>31</sup>P, <sup>11</sup>B and <sup>13</sup>C, it is shown that phosphates were bound to the charred structure (in the case of FO containing systems) and that the formation of borophosphates created a glass reinforcing the intumescent char. This combination provides flexibility and cohesion to the char. The unusual fire resistance of FR plastics paves the way to other applications where burnthrough scenario can be involved. Such scenario might happen in plants if leak of flammable products occurs creating a torch impinging surrounded plastics. The fire resistance of our formulations might bring therefore additional fire safety.

# **Declaration of competing interest**

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

# **Acknowledgement**

This work has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's H2020- the framework programme for Research and Innovation (2014–2020) ERC Advanced Grant Agreement N°670747-ERC 2014 AdG/FireBar-Concept for FireBar Concept project.

#### **References**

[1] D.X. Viegas, Extreme fire behaviour. Extreme Fire Behaviour, Nova Science Publishers, Inc., 2012, pp. 1–56.

[2] G. La Delfa, J.W. Luinge, A.G. Gibson, Integrity of composite aircraft fuselage materials under crash fire conditions, Plastics, Rubber and Composites 38 (2009) 111–117.

[3] J. Alongi, Z. Han, S. Bourbigot, Intumescence, Tradition versus novelty. A comprehensive review, Prog. Polym. Sci. 51 (2015) 28–73.

[4] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, Multiscale experimental approach for developing high-performance intumescent coatings, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 4500–4508. [5] S. Bourbigot, J. Sarazin, T. Bensabath, F. Samyn, M. Jimenez, Intumescent polypropylene: reaction to fire and mechanistic aspects, Fire Saf. J. 105 (2019) 261–269.

[6] M. Casetta, D. Delaval, M. Traisnel, S. Bourbigot, Influence of the recycling process on the fire-retardant properties of *PP/EPR blends*, Macromol. Mater. Eng. 296 (2011) 494–505.

[7] G. Fontaine, S. Bourbigot, S. Duquesne, Neutralized flame retardant phosphorus agent: facile synthesis, reaction to fire in PP and synergy with zinc borate, Polym. Degrad. Stabil. 93 (2008) 68–76.

[8] P. Tranchard, F. Samyn, S. Duquesne, M. Thomas, B. Estebe, J.L. Montes, S. Bourbigot, Fire behaviour of carbon fibre epoxy composite for aircraft: novel test bench and experimental study, J. Fire Sci. 33 (2015) 247–266.

[9] N. Hansupo, G. Tricot, S. Bellayer, P. Roussel, F. Samyn, S. Duquesne, M. Jimenez, M. Hollman, P. Catala, S. Bourbigot, Getting a better insight into the chemistry of decomposition of complex flame retarded formulation: new insights using solid state NMR, Polym. Degrad. Stabil. 153 (2018) 145–154.

[10] F. Samyn, S. Bourbigot, S. Duquesne, R. Delobel, Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate, Thermochim. Acta 456 (2007) 134–144.

[11] A. Sut, S. Greiser, C. J€ager, B. Schartel, Synergy in flame-retarded epoxy resin: identification of chemical interactions by solid-state NMR, J. Therm. Anal. Calorim. 128 (2017) 141–153.

[12] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, R. Decressain, J.P. Amoureux, Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: study of the carbonaceous structures using solid-state NMR, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 92 (1996) 149–158.

[13] C. Mercier, L. Montagne, H. Sfihi, G. Palavit, J.C. Boivin, A.P. Legrand, Local structure of zinc ultraphosphate glasses containing large amount of hydroxyl groups: 31P and 1H solid state nuclear magnetic resonance investigation, J. Non- Cryst. Solids 224 (1998) 163–172.

[14] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, Intumescent fire protective coating: toward a better understanding of their mechanism of action, Thermochim. Acta 449 (2006) 16–26.

[15] M.R. Hansen, G.K.H. Madsen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, Refinement of borate structures from 11B MAS NMR spectroscopy and density functional theory calculations of 11B electric field gradients, J. Phys. Chem. 109 (2005) 1989–1997.

[16] G. Tricot, B. Raguenet, G. Silly, M. Ribes, A. Pradel, H. Eckert, P-O-B3 linkages in borophosphate glasses evidenced by high field 11B/31P correlation NMR, Chem. Commun. 51 (2015) 9284–9286.

[17] F. Laupretre, S. Bebelman, D. Daoust, J. Devaux, R. Legras, J.L. Costa, NMR, differential scanning calorimetry, and fourier transform infrared characterization of the crystalline degree and crystallite dimensions of ethylene runs in isotactic polypropylene/ethylene-propylene copolymer blends (iPP/EP), J. Appl. Polym. Sci. 74 (1999) 3165–3172.

[18] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Breant, J.-M. Tremillon, Carbonization mechanisms resulting from intumescence - part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system, Carbon 33 (1995) 283–294.

[19] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, L. Gengembre, XPS study of an intumescent coating II. Application to the ammonium polyphosphate/pentaerythritol/ethylenic terpolymer fire retardant system with and without synergistic agent, Appl. Surf. Sci. 120 (1997) 15–29.

[20] A. Karrasch, E. Wawrzyn, B. Schartel, C. J€ager, Solid-state NMR on thermal and fire residues of bisphenol A polycarbonate/silicone acrylate rubber/bisphenol A bis (diphenyl-phosphate)/(PC/SiR/BDP) and PC/SiR/BDP/zinc borate (PC/SiR/BDP/ZnB) - Part I: PC charring and the impact of BDP and ZnB, Polym. Degrad. Stabil. 95 (2010) 2525–2533.

[21] D.W. McKee, C.L. Spiro, E.J. Lamby, The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives, Carbon 22 (1984) 285–290.

[22] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, J.M. Trémillon, Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: study of the interactions between the polymer and the additives, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 92 (1996) 3435–3444.

Composites Part B 222 (2021) 109045



Contents lists available at ScienceDirect
Composites Part B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compositesb



Check fo updates

composites

# Flame resistance of geopolymer foam coatings for the fire protection of steel

Johan Sarazin<sup>a</sup>, Catherine A. Davy<sup>b,\*\*</sup>, Serge Bourbigot<sup>a,c</sup>, Grégory Tricot<sup>d</sup>, Jérôme Hosdez<sup>e</sup>, David Lambertin<sup>f</sup>, Gaëlle Fontaine<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET – Unité Matériaux et Transformations, F-59000, Lille, France

<sup>b</sup> Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Lille, F-59000, France

<sup>e</sup> Institut Universitaire de France (IUF), France

<sup>4</sup> Univ. Lille, CNRS, UMR 8516 - LASIRE – LAboratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement, F-59000 Lille, France
 <sup>e</sup> Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Laboratoire de Mécanique, Multiphysique et Multiéchelle (LaMcube) UMR CNRS 9013, Lille, 59000, France

f CEA DEN, DE2D, SEAD, LCBC, F-30207, Bagnols sur Ceze, France

# Article info

Keywords:

Temperature

Stability

Alkali activated cement

Silica fume

Refractory cement

#### **Abstract**

This research investigates the fire resistance of novel geopolymer (GP) foams, based on alkali-activated metakaolin and silica fume (SF). Fresh GP foams are applied as coatings on steel plates. After one week curing, the foams are subjected to a flame burn-through test. Changes in their physico-chemical properties are characterized before and after fire test, mainly with XRD, quantitative MAS NMR, electron probe micro-analysis, quantitative X ray micro-computed tomography and heat conductivity. Results show that GP foams are excellent thermal barriers, providing up to 251 -C less than for uncoated steel plate. Their porosity ranges between 25 and 81%, for typical pore sizes d<sub>30</sub> from 0.5 to 3.0 mm <sub>20</sub>Si MAS NMR shows that the proportion of GP cement only decreases from 60-68% to 53–58% after fire. SF expands and creates small pores in the coating, which is favorable to decrease heat conductivity by a factor of 2 whatever the foam.

#### 1. Introduction

Despite decades of investigations, the fire protection of civil engineering structures is still the subject of ongoing research [1–3]. In particular, steel structures may collapse and involve huge human and economic loss.

In case of a fire, intumescent coatings act as passive protections by lowering the maximum steel temperature below standard critical values [4–6]. A number of such materials has been studied, mainly organic intumescent materials, or cement-based materials [1,6–11]. Organic coatings do not last long in a fire (they are usually limited to 2 h), and at high temperature, they may even contribute to combustion reactions and generate toxic gases in enclosed areas (e.g. corridors or tunnels) [3, 6,7]. Inorganic cement-based materials are relevant candidates for passive fire protection of steel structures due to their thermal barrier property, high thermal resistance, durability, wear-resistance, low cost and good adhesion to concrete and steel.

Among such cement-based materials, geopolymers are relevant for high temperature applications [12–17]. They are obtained by the chemical activation of solid alumino-silicate powdered precursors, mainly metakaolin (MK), ground granulated blast furnace slag (GGBFS), fly ash or silica fume (SF), used alone or as mixes [18–24]. The significant literature available shows that *novel* formulations can still be proposed in the context of fire resistance, as follows.

Indeed, to improve fire protection, GP foams exist, which use MK-based GP cements [3,9,25–30]. These GP foams are either acid- or alkali-activated. Although acid-based GP foams exhibit better mechanical strength [25], thermal stability [31] and fire resistance [30], alkali-activated GP foams are easier to handle and manufacture on the industrial scale, and their durability is better known [9,32].

Let first discuss the choice of the adequate solid precursor for fire resistance. Indeed, a number of authors indicate an insufficient thermal stability of MK-based GP cements [33– 38]. However, Hammel et al. [8] propose MK-based GP, which resists to both fire and water; the GP is made out of a mix of MK and silica powder. The authors indicate an optimal (Si/AI) ratio of 18–20, but they use a peculiar silica powder with a SiO2/AIO2 in a mole ratio of 27/1. According to Barbosa et al. [39], MK-based GP cements activated with sodium silicate are able to display remarkable thermal stability, provided that they are cured and dried at 65 °C, and

added with a small amount of glycerol to limit micro-cracking upon drying. An excellent thermal performance of potassium K alkali-activated MK, compared to Na, is also found in the literature [40]. Other solid precursors have been investigated as candidates for thermal resistance, e.g. Na- or K-alkali activated Class F fly ash [6,11,18, 41–43], potentially added with MK [44], but they display significant shrinkage and strength loss in the range 800–1200 °C. Alkali-activated blends of MK and GBFS are also proven as excellent cements for limited drying shrinkage and thermal resistance [36], although they combine both aluminosilicate geopolymer 'gel' structure (sodium aluminum silicate hydrates N-A-S-H) and Ca- and Na-rich Al-substituted silicate hydrates (C(N)-A-S-H) [45]. The addition of GBFS into MK-based cement is thought to modify the nanostructure of N-A-S-H, therefore improving their thermal stability over 800 °C.

In a similar manner, for Yang et al. [46], adding fly ash to alkali-activated MK increases the geopolymer (Si/AI) ratio (from 1.4 to 1.6), leads to a more compact binding gel and induces smaller drying shrinkage. When searching for optimal mechanical strength and compactness, Nmiri et al. [47] have determined a molar ratio (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) of 3.84 for MK-based GP added with silica fume. According to Sarkar et al. [48], optimal mechanical performance of MK-based GP added with colloidal silica is obtained with a sodium silicate activation, at a (Si/AI) ratio of 2.18, which is similar to the optimum ratio of 1.90 found out by Duxson et al. [49] for MKbased GP activated with varying sodium silicate solutions.

More specifically, bulk GP cements for fire resistance have been proposed by Villaquiran-Caicedo et al. [50], by activating MK and SF with potassium silicate at a molar ratio (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2.5; the authors obtain excellent fire resistance for 0.5–0.6 cm thick pastes subjected to a fire flame. Cheng et al. [51] have developed potassium alkali-activated GP with GGBFS, as 1 cm thick pastes and exposed to 1100 °C flame, which have reached only 450 °C on the back side after a 30 min test. Watolla et al. [10] propose fire protective coatings made of a GP cement mixing MK and microsilica (representing 38%wt of the cement solids) and yielding a (Si/Al) molar ratio of 3.25. Their cements are based on a formulation by Krivenko et al. [32], and they are characterized by furnace-heating experiments only; the cements are not foamed specifically to optimize fire resistance.

The addition of inert fillers to brittle cements can also reduce shrinkage due to thermal constraints [37,52], e.g. alumina, quartz sand, crushed electrical porcelain or fired brick, ceramic spheres, etc. [39], but their presence limits the workability of the fresh paste.

For improved fire resistance, foamed materials are an asset. Owing to an increased void content, the heat conductivity of foams is lower than that of bulk materials. Aluminum powder and hydrogen peroxide  $H_2O_2$  are known as successful foaming agents adapted to GP, thanks to the formation of gas bubbles in the fresh paste [9,18,29,30,43,53–55].  $H_2O_2$  is generally preferred to Al because it releases oxygen slowly, inducing more homogeneously distributed bubbles, instead of strongly and quickly-formed dihydrogen (in presence of Al). According to Hajimohammadi et al. [55], using sodium hydroxide promotes quicker decomposition of  $H_2O_2$ , compared to sodium silicate. The latter promotes a more continuous  $H_2O_2$  decomposition and foaming.

Other investigations propose sodium peroxide Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [3] or silica fume as porogen agents [10,56]. Indeed, silica fume contains small amounts of silicon Si, which are able to oxidize and promote slow H<sub>2</sub>gas formation in highly alkaline media. According to Prudhomme et al. [56], in order to achieve significant pore systems, silica fume needs to be used to a minimal proportion of 50%wt.

Moreover, once bubbles are formed in the GP cement, they form open or closed porous systems. The foam morphology can be controlled by the cement paste rheology, and/or with varied stabilizing agents [57]. According to Bell and Kriven [9], in potassium-based GP, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> induces closed porosity, whereas AI powder promotes open bubbles. The latter is more suited to limit shrinkage and cracks upon heating. In order to enhance open-porosity systems and stabilize the voids in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-GP foams, several authors have proposed to use anionic organic surfactants (such as Sodium dodecyl sulfate CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>SO<sub>4</sub>Na i.e. SDS) [3,58], cationic organic surfactants such as cetyltrimethyl ammonium bromide CTABr (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)15 N(Br) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) [22], non ionic organic polymer surfactants (such as Polysorbate 80 i.e. Tween 80, or Polyoxyethylene octyl phenyl ether-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>C<sub>14</sub>H<sub>2</sub>O i.e. Triton X-100) [25,26,28], proteins (e.g. albumen from egg whites) [28] or cheaper vegetable oils [59,60]. In particular, Petlitckaia and Poulesquen [29] have compared ionic and non ionic surfactants, and obtained homogeneous foams with minimal mechanical strength only with ionic CTABr and SDS compounds. Closed porosity systems, which are favorable to slow water release under temperature, are obtained

with CTABr, whereas SDS promotes open and percolating pore systems. The type of activator also plays a role in the open or closed form of the pores [61].

**Aims and scopes**. Following the existing literature, the originality of this research is to investigate the fire resistance of novel GP cement foams (as in Ref. [29]), but based on mixtures of alkali-activated MK and silica fume, with a high Si/Al ratio of 3.2 (as in Ref. [10]).  $H_2O_2$  is used as a porogen agent and a cationic surfactant (CTABr) as foam stabilizer. Three formulations are compared, a reference GP (mixing MK + SF) without  $H_2O_2$  and CTABr, a GP foam (n.1) with  $H_2O_2$  only, and a GP foam (n.2) incorporating both  $H_2O_2$  and CTABr.

To assess their fire performance, the three GP pastes are applied as a coating on a steel plate, cured in a hermetic bag for one week and subjected to a flame burn through experiment at 1100 °C. Extensive physico-chemical characterization is performed before and after fire experiment, X-Ray Diffraction (XRD), Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance MAS NMR (23Na, 27Al and 29Si), electron probe micro-analysis, quantitative X ray micro-Computed Tomography (microCT) and thermal conductivity to determine the performance of each coating and understand the mechanisms of fire protection.

# 2. Materials and methods

#### 2.1. Materials

For comparison purposes, a reference GP coating is used, with a similar formulation to the K1b reference presented in Ref. [10], and using a stoichiometry of  $6.4 \operatorname{SiO}_2 \cdot 1 \operatorname{Na}_2 O \cdot 1 \operatorname{Al}_2 O_3 \cdot 13.5 H_2 O$ . A high (Si/Al) molar ratio ensures fire resistance [7,17], while a limited (H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O) contributes to the homogeneity of the foam bubbles brought by silica fume and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (see below) [55]. Foam bubbles stabilization and homogeneity is also provided by using sodium silicate as an alkaline activator, coupled to a surfactant (see below).

For all formulations, the same metakaolin powder (Argical M1000, Imerys, France), silica fume (Condensil, France), sodium silicate solution (Betol 39T, Woellner, Germany), sodium hydroxide pellets (purity of 99%, Sigma Aldrich) are used. Their chemical composition is quantified by X ray fluorescence (Table 1) to ensure exact GP formulation.

Two GP foams (n.1 and n.2) are formulated as steel fire protection coatings, with the same stoichiometry as the reference GP. For the latter, no specific foaming agent is used, but the presence of silica fume, analogous in its chemical composition to microsilica (Table 1), induces a foaming effect. For both GP foams n.1 and n.2, 2%wt foaming agent (hydrogen

peroxide  $H_2O_2$  at a concentration of 30%wt) is incorporated. One foam is made without stabilizing agent (GP foam n.1), and the other (GP foam n.2) uses a surfactant (CetylTrimethyl Ammonium Bromide,  $CH_3(CH_2)_{15}N+(Br)(CH_3)_3$ , or CTABr, Sigma-Aldrich) to stabilize the  $O_2$  bubbles formed in the fresh GP paste, at the same proportion of 0.05%wt as in Ref. [29].

For each formulation, the chemical composition of sodium silicate is adjusted and mixed with NaOH pellets, and let to cool down to ambient temperature. Whenever needed, CTABr is mixed with the liquid activating sodium silicate solution. Dry MK and silica fume powders are mixed until homogeneity, before the sodium silicate solution is poured on them. The GP paste is mixed using a planetary DAC 400.2 VAC-P Speedmixer (CosSearch GmbH, Germany) mixer. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is added to the mix after the GP paste is homogenized.

All GP coatings are deposited at constant mass as a layer of a few millimeters on a 3 mm thick sandblasted steel plate. Each coating is let to harden and age in a hermetic bag, at ambient temperature, for one week (7 days). Each coating composition and exact sample mass is provided in Table 1. The total number of samples is also provided. Six samples have been necessary for GP foam n.1, in order to document the repeatability of the burn-through fire test. Three samples have been made for the two other formulations.

	Oxide proportion (%wt)				Component mass (g $\pm$ 0.001)		
	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Reference GP	GP foam 1	GP foam 2
Metakaolin		40.16	54.09		46.957	46.957	46.949
Silica fume			96.76		28.073	28.076	28.079
Sodium silicate (Betol 39T)	8.3		27.5	64.2	67.403	67.402	67.402
Sodium hydroxide	77.5			22.5	7.570	7.569	7.569
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	-	-	-	0	3.015 (2%w)	3.002 (2%w)
CTABr	-	-	-	-	0	0	0.076 (0.05%)
Total mass					150.003	153.019	153.077
Sample quantity					3	6	3

Table 1 Chemical composition of the components (obtained by X ray fluorescence) and composition of the GP foams formulated and tested in this research.

#### 2.2. Methods

#### 2.2.1. Description of burn-through fire tests

In previous research [62], a versatile fire test has been developed with a complete set of instrumentation to investigate the fire behavior of coating materials. This test is a burnthrough test, which is designed to mimic the aeronautical (jet fuel) fire test defined in the ISO2685:1998 standard. In this work, this test is used to evaluate the fire resistance of geopolymer coatings, and how they contribute to protect steel and to avoid reaching its failure temperature (of around 550–600 °C).

The equipment (Fig. 1) comprises the following elements: (i) a Propane burner from Bullfinch; (ii) High purity propane supplied by Air Liquide (N35, purity 99.95%); (iii) a Propane

flowrate-meter from Bronkhorst High-tech; (iv) a water-cooled calorimeter from Sequoia (v) a cooling thermostat from Lauda Brinkmann (Lauda Proline RP845), (vi) an InfraRed (IR) camera from FLIR Systems<sup>TM</sup> (Thermovision<sup>TM</sup> A40 M Researcher) calibrated from 0 °C to 1000 °C and (vii) fireproof panels composed of 10 mm thick calcium silicate from Final Advanced Materials (Calsil). The burner delivers a propane-air flame characterized by a heat flux of up to 200 kW/m<sub>2</sub>. The burner is placed at 85 mm from the coated plate, and the heat flux is calibrated at 116 kW/m<sub>2</sub> (error less than 5%). The flame temperature is measured with thermocouples at 1100 °C.

During the experiment, the temperature profile is measured on a steel plate covered by a black paint, having a known emissivity of 0.95, with the IR camera. The mass loss of each coating after deposition, after one week curing and after fire test, and its thickness after one week curing (before fire test), are also determined.



**Fig. 1.** Description of the burn-through fire test set-up; (a): photograph of the test bench; (b): different elements of the test bench; (c): calibration with water-cooled calorimeter; (d): fire test on a coated steel plate; (e): close-up of the propane flame burner directly heating the coated plate; (f): Evolution of heating through the flame observed with the IR camera placed in front of the sample.

#### 2.2.2. X-ray diffraction

The method is described in detail in Appendix 1. It has been applied to MK and SF, and to the three GP formulations before and after fire test.

# 2.2.3. Solid state MAS NMR (<sup>29</sup>Si, <sup>23</sup>Na and <sup>27</sup>Al)

The method is described in detail in Appendix 1. It has been applied to the three GP formulations, before and after fire test.

#### 2.2.4. Electron probe micro-analysis

The method is described in detail in Appendix 1. It has been applied to the three GP formulations, before and after fire test.

#### 2.2.5. X ray micro-computed tomography (micro-CT)

Six image series are acquired and processed by X ray micro-CT at the ISIS4D platform (Lille, France) [63–66]. Each image series corresponds to one different sample of GP foam (reference, foam n.1 and foam n.2) after 7 days curing, and observed before or after fire test, see Table 3. For all of them, an identical voxel size of 6.75  $\mu$ m is used. Details on the setting parameters are given in Appendix 1.

Before quantitative analysis, all images are cropped in a (X, Y) plane so that sample boundaries and exterior are removed. The remaining image volumes, ranging between 26.2 and 63.8 mm<sub>3</sub>, are given in Table 3. For each given formulation, volumes of similar sizes are selected. They are chosen in order to provide representative pore structures of the materials, with a number of segmented pores of several hundreds and more.

The images are filtered and segmented with the ImageJ software [67], in a minimal manner to avoid information loss. The grey level histogram is only spread over the whole 0– 255 available range. Thresholding is then performed using the image stack histogram, by selecting the local minimum grey level value between darker pores and lighter solids. This provides realistic binary images (with pores in black and the rest in white). Further, the pore size distribution is quantified as in Ref. [68], with the Beat plugin [69] for 2D Discrete Pore Size Distributions (DPSD).

#### 2.2.6. Thermal conductivity

The heat conductivity of GP foams is measured by the Hot Disk thermal constants analyzer (TPS2500, Sweden) from Thermoconcept (Bordeaux, France). It is based on the transient plane source method. Data are acquired at room temperature. The condition for the heat pulse power and duration is adjusted for each sample to have optimized response parameters, and to ensure measurement reliability.

# 3. <u>Results</u>

#### 3.1. Fire test results

#### 3.1.1. Test repeatability

During the burn-through fire test, the temperature is measured at the back of two different uncoated steel plates, or at the back of a steel plate coated with GP foam n.1 (Fig. 2a). Three different steel plates, each coated with GP foam n.1, are tested in order to assess the repeatability of the experiment. The maximum temperature measured on each test with the GP foam is respectively of 221.2, 219.2 and 220.5 °C, compared to 640 °C ± 5 for steel plate alone. This means that the temperature curves for the steel plates are similar, with a maximum difference of 10 °C between the two. Comparatively, with GP foam n.1 coating, the temperature profiles are superimposed to less than 1 °C during the whole experiment. This evidence the excellent test repeatability in presence of a GP coating. In the following, it is assumed that a similar repeatability is present for the other GP coatings tested.

#### 3.1.2. Fire resistance of GP coatings

Table 2 shows the mass changes of the GP coatings due to curing alone, and then due to the fire test. The maximum mass loss is obtained with the reference GP, without specific foaming provided by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reference GP loses 22% mass during curing, compared to 7.0 or 2.1% for foams n.1 and 2. This means that under identical curing conditions, water is very possibly released more easily from the reference GP than from the foams. After fire test, GP foam 2 (i.e. with CTABr stabilization of the foam) loses the least mass, with 32.5% (% of the initial mass), compared to 34% for GP foam 1 and 38% for reference GP. Let now analyze whether it is also the best formulation for fire resistant.

Fig. 2b compares the temperature profiles during the burn-through tests for the three different GP coatings. Whatever the coating considered, the temperature rise is lower than for the uncoated steel plates. The maximum decrease in temperature (251 C) is obtained with GP foam n.2, whereas the lowest (2122 C) is obtained with the reference GP. This means that GP foaming provides a better thermal barrier than bulk GP. The addition of foam-stabilizing CTABr enhances the thermal barrier effect, with a temperature difference of 48 C

compared to GP foam n.1 (without CTABr). However, Table 2 shows that CTABr also increases the foam thickness, from 5.5 mm (GP foam n.1) to 10.7 mm (GP foam n.2).

Moreover, a temperature plateau is observed at 100 °C. It is attributed to free water release from the GP coatings. This plateau is more pronounced with GP foams than with reference GP, possibly because the reference GP has already lost more water during curing (with a mass loss of 22% for reference GP and only 7 and 2.1% for foams 1 and 2 respectively).



**Fig. 2.** (a): Repeatability results for burn-through fire test on steel plate alone (two samples) and on GP foam 1 (three distinct samples): temperature profiles versus time; (b): Burn through test results for the three foam formulations after 7 days curing: temperature profiles as a function of time, compared to two samples of steel plate alone (reaching a maximum temperature of 640 -C ± 5).

**Table 2** Mass loss, thickness and maximum temperature of GP coatings before and after fire test at 7 days curing. Steel plate alone reaches a maximum temperature of 640  $\cdot$ C ± 5.

	Mass (g) after deposition	Mass (g) just before fire test	Mass loss due to curing (% initial mass)	Mass (g) after fire test	Mass loss after fire test (% mass before fire)	Total mass loss (% initial mass)	Coating thickness (mm) without steel plate	Maximum temperature (°C) (temperature difference compared to uncoated steel plate)
Ref. GP	$40.4\pm1.2$	$31.5 \pm 1.2$	-22	$25.2\pm1.2$	-20.0	-38.0	$3.2 \pm 0.3$	513 (-122)
GP	$41.5 \pm 1.2$	$38.7 \pm 1.2$	-7.0	$27.3 \pm 1.2$	-29.0	-34.0	$5.5 \pm 0.3$	432 (-203)
Foam								
1								
GP	$41.4 \pm 1.2$	$40.5 \pm 1.2$	-2.1	$27.9 \pm 1.2$	-31.0	-32.5	$10.7 \pm 4.4$	384 (-251)
Foam								
2								

#### 3.2. Physico-chemical characterization

# 3.2.1. 1- GP cement structure *XRD results.*

X ray diffractograms are determined first for the raw MK and silica fume (SF) powders, and compared to reference GP after one week curing and before fire test (Fig. 3). The presence of quartz in MK significantly flattens its spectrum, so that its amorphous content is not clearly visible. A few isolated peaks are also present in the MK spectrum (around 19 and 25.5°), which could be attributed to traces of muscovite, illite, or even kaolinite. In SF, the main feature of the XRD spectrum is a wide bump between 15 and 35°, typical of a significant amorphous content; no obvious crystalline phase is identified, despite the presence of a couple of peaks (at 36 and 60°). The main crystalline features of MK and SF are also present in reference GP before fire test, and in all formulations before and after fire test. The presence of cristobalite (heat-transformed structure of SiO<sub>2</sub>) is also noted with a small main peak at 22°. As expected, it is concluded that no accurate structural characterization of GP is possible by XRD.



**Fig. 3.** XRD results for (top left): raw silica fume (in red), metakaolin powder (in blue) compared to reference GP (in green) at 7 days maturation, and before fire test (in blue) and after fire test (in red) for (top right): reference GP; (bottom left) GP foam 1 and (bottom right) GP foam 2. Q stands for quartz, M for muscovite, I for illite, K for kaolinite and Cr for cristobalite. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

#### NMR results

The analysis below uses the general structure of hardened GP polymeric network proposed in Refs. [70,71].

Before and after fire test, the <sup>23</sup>Na MAS NMR spectra of the GP coatings are presented in Fig. 4a. A narrow resonance is observed at approximately 0 ppm within the spectra of reference GP before fire testing. It is attributed to sodium cations, which provide a charge balancing function for Al(OH)<sub>4</sub>. In other words, Na<sup>+</sup> is in a hydrated state [72] in the cavities of the geopolymer. Na<sup>+</sup> is also present in a less hydrated state, as a compensating cation, playing a role in the formation of the polymeric network, as suggested in the literature [70,71]. After fire test, the spectra of the three samples, reference GP and GP foam n.1 and n.2 exhibit a single broad resonance centered at approximately -11 ppm. It is attributed to sodium associated with aluminium-centered tetrahedra, in a charge balancing capacity within the alkali aluminosilicate framework [73].

For all GP coatings, <sup>27</sup>Al MAS NMR spectra (Fig. 4b) show a broad band centered at 55 ppm, which is assigned to aluminum in tetrahedral site (Al<sup>IV</sup>). The presence of a broad Al<sup>IV</sup> band in all materials is consistent with well-formed geopolymers [74]. It is also noteworthy that the Al<sup>IV</sup> band is significantly broadened after fire test, because the GP structure becomes more disordered.

A broad band of low intensity can also be distinguished at 30 ppm especially in the spectrum of reference GP before fire test. This broad band is assigned to five-coordinated aluminum sites (AI<sup>V</sup>). Single or double bands located at 10 and 5 ppm are observed on all spectra. They are assigned to octahedral sites (AI<sup>VI</sup>) [75]. Both (AI<sup>V</sup>) and (AI<sup>VI</sup>) are generally attributed to mullite-like environments [76]. In our case, they are attributed to non-reacted SF and MK, i.e. SF and MK not consumed during the geopolymerization process.



Fig. 4. Solid state MAS NMR: (a): 23Na and (b): 27Al spectra for reference GP before and after fire, compared to GP foams n.1 and n.2 after fire.

Regarding the <sup>29</sup>Si NMR spectra (Fig. 5), the chemical shifts of GP lie between -125 and -75 ppm. All spectra exhibit broad bands. These broad resonances are the signatures of a distributed and disordered structure. Before fire test, the spectra exhibit a higher resolution and four narrow resonances can be clearly distinguished from the overall broad contribution.

These noticeable bands are centered at - 80, - 88, - 97 and -107 ppm and show the presence of crystalline compounds in the materials, in addition to the amorphous phases highlighted by the broad NMR signals.

The spectra are decomposed using mixed Gaussian-Lorentzian bands to get more information about the species formed during the polymerization (Fig. 5, dotted lines). Six or seven bands are used, considering that Q<sup>4</sup>(mAl) and Q<sub>4</sub> sites should be formed (see Appendix 1). Q<sup>4</sup>(4Al), Q<sup>4</sup> (3Al), Q<sup>4</sup>(2Al) and Q<sup>4</sup> (1Al) sites are located at - 80, - 88, - 93, - 98 ppm respectively [49,73]. These sites characterize the formation of the geopolymer. Note that GP foam n.1 does not form Q<sup>4</sup>(4Al). This might mean that the presence of hydrogen peroxide promotes a less polymerized structure of GP foam n.1, but this is not observed with GP foam n.2, possibly owing to CTABr. The band at -103 ppm is assigned to Q<sup>4</sup> site in unreacted MK [70,71]. It is consistent with the assignment done by 27Al NMR. The sharp band at - 107 ppm is assigned to Q<sup>4</sup> site in quartz [77]; it is consistent with XRD characterization (see Appendix 1). The band at -110 ppm is assigned to Q<sub>4</sub> site in silica fume (SF) [78], which is used in the formulation of all GP coatings.

The decomposition allows to quantify the nature of the silicate species. The area under each mixed Gaussian-Lorentzian band is calculated, and the proportion of each Q<sup>n</sup> site is derived as the ratio between the areas under the mixed Gaussian-Lorentzian bands and their sum. Table 3 summarizes the main quantitative results.

Before fire test, 60 and 68% of the total amount of silicon atoms of the 3 coatings contribute to GP alumino-silicates (these are calculated as the sum of Q<sup>4</sup> (4Al), Q<sup>4</sup> (3Al), Q<sup>4</sup> (2Al) and Q<sup>4</sup>(1Al) site proportions only). After fire test, the narrower bands are no longer observed, and the lineshape of the bands is poorly defined. It suggests the presence of an amorphous structure. The three spectra after fire test are also decomposed. The same species (as commented above), corresponding to a distribution of Q<sup>4</sup> (4Al), Q<sup>4</sup> (3Al), Q<sup>4</sup> (2Al) and Q<sup>4</sup> (1Al) sites and Q<sup>4</sup> sites, are found. The decomposition suggests that 53–58% of the total amount of silica is found as alumino-silicates in the coatings whatever the formulation. Therefore, the effect of the flame does not consist in creating new species. It rather makes the GP structure more amorphous. The geopolymers also depolymerize, with a decrease by 10% in the amount of aluminosilicates, mainly via a decrease in the amounts of Q<sup>4</sup> (3Al) and Q<sup>4</sup> (2Al) sites (by about 8%), to yield similar Si environments as in silica fume and metakaolin.



Fig. 5. <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra for reference GP, GP foams 1 and 2, before fire test: (a) column, and after fire test: (b).

# 3.2.2. Pore structure

# Macrophotographs.

A visual inspection of reference GP and GP foams n.1 and n.2 is performed after 7 days curing and before or after fire test (Fig. 6).

Before fire test, small open bubbles are present at the surface of reference GP. They are attributed to the reaction of silicon with the water present in the GP, which creates dihydrogen gas (according to:  $4H_2O + Si \rightarrow 2H_2 + Si(OH)_4$ [10]). Dihydrogen is released as small bubbles in the coating during the setting of GP cement.

Comparatively, GP foam n.1 comprises a number of open bubbles, significantly bigger in size than reference GP. These bubbles are attributed to oxygen gas, obtained through the reaction of hydrogen peroxide in the GP (according to  $H_2O_2 -> \frac{1}{2}O_2 + H_2O$  [29]). Upon formation, oxygen gas bubbles reach the coating surface and a number of them does not remain inside the GP solids. Further, GP foam n.2 does not present such big open bubbles on its surface, very probably owing to the stabilizing effect of CTABr. However, due to the quantity of CTABr involved in its formulation, GP foam n.2 is less fluid than the other GP coatings. It has proven more difficult to apply on the steel plate, as also shows its general aspect (Fig. 6).



Fig. 6. Macrophotographs of GP foam coatings before and after fire test.

Moreover, all foams are cured for 7 days in a hermetic bag, i.e. without any particular precaution against atmospheric CO2 – the only precaution is against water removal. Despite this, no efflorescence, attributable to carbonation, is observed at the surface of the foams. Although carbonation may affect the samples on longer durations (in particular after 28 days curing) [22], these foams do not seem actually sensitive to CO<sub>2</sub> presence.

After fire, a network of micro-cracks is observed on all three GP coatings, but, remarkably, their general structure is preserved. In particular, none of the three GP coatings has detached from the steel plate. This is attributed to a good adhesion of GP on the sandblasted steel plate.

Visual inspection of the coatings along their thickness shows different pore structures. The latter are analyzed in a qualitative manner by electron probe micro-analysis and quantitatively by X ray micro-CT, as follows.

#### Electron probe micro-analysis.

Fig. 7 shows the chemical mapping for Si, Al and Na for GP foam n.1 before and after fire test. The mapping evidences that the initially plain silica fume particles are expanded, i.e.

they comprise significant amounts of inner voids. These voids are due to the intense heat of the fire test. Similar results are obtained with reference GP and GP foam n.2 (not shown).



*Fig. 7.* Results of electron probe micro-analysis for GP foam n.1: (top): before fire test and (bottom): after fire test, showing expanded silica fume particles after fire test only. Similar results are obtained with reference GP and GP foam n.2.

# X ray micro-CT results

Fig. 8 shows typical grey level images of the three GP coatings, before and after fire test. The analysis is completed by the quantitative analysis of the pore structure (Table 4 and Fig. 9).

In Fig. 8, pores are in black and the GP solids are in various grey values. Silica fume grains appear in darker grey; they are clearly highly porous after fire, as evidenced with electron probe micro-analysis (see above). MK particles are in the lightest grey value.

Before fire test, for reference GP (without foaming agent except silica fume) and GP foam n.1 (added with  $H_2O_2$  only), a similar pore structure of isolated bubbles, dominated by the GP solids, is observed. For GP foam n.2 (added with  $H_2O_2$  and foam stabilizer CTABr), a different pore structure is obtained, which is of cellular-type, dominated by voids separated by thin GP cement walls. After fire test, the main common feature for all three GP coatings is

the significant expansion of silica fume particles, which generates a significant amount of pores smaller than the initial foam pores.



**Fig. 8.** Close-ups of typical grey level X ray micro-CT images before fire test (left column) and after fire test (right column) after 7 days curing; The images correspond to: (top) reference GP, (middle) GP foam n.1 and (bottom) GP foam n.2. Pores are in black and the GP solids are in various grey values. Silica fume grains appear in darker grey (they are clearly highly porous after fire), and MK particles are in the lightest grey value.

This observation is confirmed by quantitative pore analysis (Table 4 and Fig. 9). Indeed, after fire, whatever the GP coating considered, Fig. 9 clearly shows an increase in smaller pore sizes, well below 1 mm diameter. Data analysis of the expanded silica fume particles alone, as observed in Figs. 7 and 8, shows that their typical pore size ranges precisely between 13  $\mu$  m and 1 mm.

Before fire test, Fig. 9 also highlights the difference in pore structure of the three GP coatings. Pore size distributions (PSD) have a similar range from 0.012 to 1.9 mm for reference GP and 0.012–1.3 mm for foam n.1, with a d<sub>50</sub> significantly smaller than 1 mm, at respective values of 0.49 mm and 0.60 mm (Table 4). On the opposite, the PSD of GP foam n.2 is more widely distributed, with sizes spanning almost the whole investigated range (12  $\mu$ m to 3.4



mm), and a  $d_{50}$  of 3.0 mm. Moreover, 80% of the pores of GP foam n.2 are bigger than 2.7 mm. This is associated with the particular cellular pore structure of GP foam n.2.

*Fig. 9.* X ray micro-CT results (before and after fire test) at 7 days - pore size distributions for reference GP (top left), GP foam n.1 (top right) and GP foam n.2 (bottom). The volumes analyzed for each samples are provided in the legend.

Further, Table 4 provides the porosity (i.e. the relative pore volume) of the GP coatings before and after fire. It is noted that before fire, porosity is only slightly increased when comparing reference GP and GP foam n.1 (with values of 24.5 and 30.0% respectively), meaning that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alone does not change significantly the GP pore structure. With both H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and CTABr (GP foam n.2) however, a significantly bigger porosity is obtained (at a value of 81.0%), when compared to reference GP.

For all three formulations,  $d_{50}$  is smaller after the fire test than before (Table 4). This is attributed to the expansion of the silica fume particles, which creates smaller pores inside the coatings. For reference GP and GP foam n.1, this contributes to an increase in porosity and a decrease in  $d_{50}$ .

For GP foam n.2, the effect of silica fume is slightly different. The cellular structure is marked by a few breakages of GP cement walls, and by silica fume expansion. After fire, the PSD has a significantly greater number of pores smaller than 3 mm than before fire. However,

this does not affect the overall pore structure; for this foam,  $d_{50}$  and porosity remain almost unchanged.

	Sample size (voxels <sup>3</sup> )	Sample size (mm <sup>3</sup> )	Porosity	Main pore size d <sub>50</sub> (mm)
Reference GP at 7	750 × 329 ×	39.5	24.5	0.49
test	520			
Reference GP at 7	784 × 215 ×	40.0	30.0	0.23
days after fire test	771			
GP foam n.1 at 7	451 × 686 ×	30.0	30.0	0.63
days before fire test	313			
GP foam n.1 at 7	$438 \times 404 \times$	26.2	40.7	0.43
days after fire test	481			
GP foam n.2 at 7	514  imes 432  imes	63.8	81.0	3.02
days before fire	935			
test				
GP foam n.2 at 7	500 $ imes$ 500 $ imes$	61.5	79.6	2.65
days after fire test	800			

**Table 4** 3D X ray micro-CT - Sample characteristics and main results (porosity and pore diameter d<sub>50</sub> at half the cumulative pore size distribution).

#### 3.2.3. Thermal conductivity

The heat conductivity of the GP coatings is presented in Fig. 10, before and after fire testing. As expected, all conductivities lie between 0.075 and 0.3 W/(m.K), indicating that all materials are low thermal conductors. Moreover, those values are consistent with data reported by Jaya et al. [79] on similar GPs and GP foams.

#### Analysis of the heat transfer mechanisms.

When the geopolymer undergoes fire exposure, it creates a heat gradient inside the material from roughly 600 °C on the front side up to 400 °C the backside in the stationary state. Those temperature changes can modify the internal structure of the geopolymers and hence, their thermal conductivity.

The thermal conductivity of reference bulk GP increases only slightly after the fire test. As described above, due to the fire, SF expands upon fire. Smaller pores (than the original ones) are created, which contributes to decrease thermal conductivity; simultaneously, porosity increases, which also contributes to decrease thermal conductivity. However, sample cracking due to fire test contributes to open the pores and increases thermal conductivity. These antagonistic effects explain the stability in the heat conductivity of reference GP.

Before fire testing, GP foam n.1 has a slightly higher heat conductivity than that of reference GP, in good agreement with a higher porosity. However, this value is highly variable (Fig. 10), due to a significant inhomogeneity of the foam at the centimetric scale. After fire

testing, mainly due to SF expansion, porosity of GP foam n.1 increases and it gains smaller pores, so that both effects contribute to decrease significantly its heat conductivity, from 0.3 W/mK to 0.14 W/mK (i.e. by a factor of 2.1). The presence of cracks (observed after fire testing) does not appear to affect thermal conductivity significantly.

For GP foam n.2, porosity is hardly affected by the fire test, but SF provides small pores after fire, which contributes to decrease its thermal conductivity, from 0.18 W/mK to 0.09 W/mK (i.e. by a factor of 2). As for GP foam n.1, the presence of cracks (created by fire testing) does not appear to affect thermal conductivity significantly.

The heat conductivities of the three GP coatings, and their differences, are also indicative of their fire performance (Fig. 2b). GP foam n.2 has the lowest heat conductivity before and after testing and hence, its temperature rise is the slowest. Its relatively low temperature in the steady state is governed by the low heat conductivity measured after fire test. In the case of GP foam n.1, the temperature rise is slower than for reference GP, while the two coatings have similar heat conductivity before fire testing (although it is slightly bigger for GP foam n.1).

During temperature rise, the time-temperature curve is not formally governed by heat conductivity, but by thermal diffusivity ( $\alpha = \frac{k}{\rho.Cp}$ ) where  $\alpha$  is thermal diffusivity, k heat conductivity,  $\rho$  volumetric mass and  $c_{\rho}$  heat capacity. These three parameters (k,  $\rho$  and  $c_{\rho}$ ) depend on temperature, so that there is a direct proportionality between thermal diffusivity  $\alpha$  and heat conductivity k.

According to porosities given in Table 4, and given that the coatings are deposited at constant mass, it is assumed that the volumetric mass of GP foam 1 is greater than that of reference GP. By also assuming similar values for  $c_P$  because of similar chemical composition, the thermal diffusivity of GP foam 1 should be lower than for reference GP. A lower thermal diffusivity explains why the temperature rise of GP foam 1 is lower than that of reference GP. In the steady state, the temperature is governed by heat conductivity and hence, the temperature in the case of GP foam 1 is lower than that of reference GP.



*Fig. 10.* Thermal conductimetry results before and after fire test for reference GP and GP foams 1 and 2. All GP coatings are cured for 7 days.

Another driving factor explaining the kinetics of temperature rise during the burn through test is the coating thickness; the thicker the coating, the slower the temperature rise. For reference GP, the thickness is  $3.2 \text{ mm} \pm 0.3$ ; for GP foam n.1 it is  $5.5 \text{ mm} \pm 0.3$  and for GP foam n.2 it is 10 .7 mm  $\pm$  4.4 (Table 2). Therefore, the temperature rise evolves exactly inversely as the coating thickness.

# 4. Discussion and analysis: understanding the thermal conductivity of GP foams

# 4.1. Available modelling approaches

Geopolymers are heterogenous materials which can be considered as porous materials constituted by a solid skeleton (geopolymer) and a fluid (air). The thermal conduction in such materials is a complex process involving different types of heat mechanism depending on their structure, pore size distribution, chemical composition and so forth.

Analytical models have been developed to calculate the effective heat conductivity of heterogenous materials including the structure and the type of porosity of the material. Five basic structural models can be found in the literature: the Series [80], Parallel [80], Maxwell– Eucken [81] (two forms) and Effective Medium Theory (EMT) [82] models. They are described in detail in Appendix 2.

# 4.2. Application to GP foams

The geopolymers in this study are constituted of a solid aluminosilicate skeleton and of distributed pores of different sizes.

To apply the structural models commented above, it is necessary to assume a mean heat conductivity of the solid k<sub>s</sub>, and a mean heat conductivity of the fluid k<sub>f</sub> [84]. In this research, the fluid considered is the air (k<sub>f</sub> = 0.026 W/m.K at room temperature), and k<sub>s</sub> of the solid is extrapolated using data from the literature. Xu et al. [85] prepared geopolymer foams with similar composition to our materials, and they measured the thermal conductivity as a function of porosity. By extrapolating their data at 0 porosity, a value of k<sub>s</sub> is estimated at 0.85 W/(m.K). Porosity was determined previously, so that the effective thermal conductivity (k<sub>e</sub>) can be calculated for the six structural models and compared to the experimental values. All the values are gathered in Table 6 to make the comparison between experimental and calculated data easier. It is noteworthy that k<sub>m</sub> is used as an adjusting parameter, but its physical meaning is discussed in relation with the structure of the geopolymers in the following.

When discussing heat conductivity, the terms 'continuous phase' and 'dispersed phase' can be ambiguous because these are defined in relation to optimal heat transfer pathways, to distinguish between the dispersed phase (not optimal for heat transfer) and the continuous phase (optimal for heat transfer), and not from the actual material solid/fluid components. For instance, a granular/particulate medium is a heap of solid grains with limited heat transfer ability; the solid grains may be considered as the dispersed phase comparatively to the actual material voids (forming a continuous phase for heat transfer).

In this context, Fig. 11 plots relative heat conductivities (k<sub>e</sub>/k<sub>s</sub>) predicted by the Series, Parallel, Maxwell-Eucken 1 and 2 and EMT models for the three formulations, before and after fire testing. Complementarily to continuous or dispersed phases in a porous medium, according to Carson et al. [86], porous materials are divided into two classes from the heat transfer viewpoint, corresponding to two zones in the diagram: (1) 'internal porosity' materials, which have bubbles (i.e. a dispersed phase) suspended within a continuous condensed phase and (2) 'external porosity' materials with (generally) smaller void proportions, but including granular/particulate materials as the dispersed phase. In both cases, the dispersed phase has the worst heat transfer ability.

In Fig. 11, it is observed that reference GP and GP foam 1 (before and after fire testing) belong to the category of external porosity materials, where the continuous phase is the air contained in the material. As seen in micro-CT analysis (Figs. 8 and 9, Table 4), the gaseous phase occupies 24.5–30% of the total space, i.e. less than the solids, but the calculation

indicates that the fluid behaves as a continuous phase from a heat transfer perspective. This means that the air voids in the material form a percolating phase with better heat transfer ability than the solids. Indeed, the heat transfer pathways are strongly dependent on the quality of the thermal contact between the particles, and this suggests that a limited heat transfer occurs in the solid skeleton of geopolymers and makes it the 'dispersed' phase (for heat transfer alone).

On the contrary, GP foam 2 exhibits a pure parallel behavior before testing and behaves as an 'internal porosity' material after fire testing. The parallel model suggests that the components are aligned parallel to the heat flow. For an 'internal porosity' material, the majority of the heat flow is through the condensed phase. In GP Foam 2 after fire, the porosity is quite high. It makes sense that heat transfer is governed by the solid phase, with in that case  $k_f \ll k_s$ .



**Fig. 11.** Ratio ( $k_e/k_s$ ) as a function of porosity for five structural models indicating the zones of internal and external porosity and experimental thermal conductivity of the geopolymers (plain square: before fire testing – hatched square: after fire testing).

# 4.3. Comparison between modelling and experiments

The comparison of the calculated thermal conductivity with the experimental values shows that no structural model can describe the effective thermal conductivity of the geopolymers (except for GP foam 2 before fire testing).

However, the introduction of the 6th structural model (NEMT) provides good agreement with the experimental values, thanks to an additional parameter  $k_m$ . This parameter is the thermal conductivity of an assumed uniform medium in which all the

components (phases) are dispersed. All the assumptions of this model are detailed and commented in Ref. [87]. GP foam 2 before fire testing takes a particular value of  $k_m$  ( $k_m = 15$  W/(m.K) »  $k_r$  and  $k_s$ , and after simplification, the NEMT equation becomes the parallel equation, which leads to the parallel model. High values of  $k_m$  were observed in fibrous materials [83], and it suggests that in terms of heat transfer, GP foam 2 may exhibit a strong anisotropy. For the other geopolymers,  $k_m$  lies between 0.04 and 0.17 W/(m.K). Low values of  $k_m$  ( $k_m < 0.1$  W/(m.K)) are characteristic of materials exhibiting heat conduction similar to dry sand [81]. This is the case of reference GP and GP foam 1, suggesting that the structure formed favors heat transfer via the gaseous phase.

# 5. Conclusions

This experimental research characterizes two novel GP foam coatings based on alkaliactivated MK, SF and hydrogen peroxide (stabilized -or not-by a CTABr surfactant). These coatings provide an excellent thermal barrier for steel against burn-through fire. At the back of a steel plate, the temperature is decreased by 251 °C with GP foam n.2 (made with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and CTABr), whereas it is decreased by 122 °C with bulk GP and by 203 °C with GP foam n.1 (with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> only). The thermal barrier effect is improved by CTABr, which increases the foam thickness from 5.5 mm (GP foam n.1) to 10.7 mm (GP foam n.2).

In the coatings, the GP cement structure is mainly amorphous. Solid state MAS NMR of 23Na, 27Al and 29Si clearly shows that after fire, the solids retain a significant part of their chemical integrity.

Quantitative X ray micro-CT shows that after fire, SF expands and creates smaller pores (than those existing before fire) in the GP. For GP foam n.2, with a cellular structure, porosity remains stable, and pore sizes decrease, inducing a more limited decrease of thermal conductivity than with GP foam n.1.

Fitting usual thermal conductivity models to the experimental data shows that for reference GP and GP foam 1, heat transfer takes place mainly through the air voids, meaning that the GP solids are limited heat conductors (similar to sand grains). For the cellular structure of GP foam 2, heat transfers preferentially through the solids than through the 81% porosity, providing the best heat insulation properties.

In this research, all GP coatings are cured for only 7 days. In practice, serious fires in steel structures have a low probability, and even more so at 7 days after being coated with GP

foams. Therefore, the long-term stability and fire resistance of the proposed GP foams will be investigated in further investigations.

# Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

This work has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's H2020- the framework programme for Research and Innovation (2014–2020) ERC Grant Advances Agreement N-670,747-ERC 2014 AdG/FireBar-Concept for FireBar Concept project. The authors are grateful to Benjamin Dewailly for technical assistance, to S'everine Bellayer for EPMA analysis, to Leo Amichot for preliminary tests, and to LillOA (Lille Open Archive) for making the preprint of this article available as an open access document. The ISIS4D X-Ray CT platform has been funded by International Campus on Safety and Intermodality in Transportation (CISIT), the Hauts-de-France Region, the European Community and the National Center for Scientific Research. The authors gratefully acknowledge the support of these institutions. The SEM and electron probe facilities in Lille (France) are supported by the Conseil Regional du Nord-Pas de Calais (France), and the European Regional Development Fund (ERDF). Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur et de le Recherche, Région Hauts de France, and FEDER are acknowledged for supporting and funding XRD facilities.

# Appendix 1. Characterization methods

# 1.<sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR: spectra acquisition and analysis Acquisition method.

The <sup>29</sup>Si MAS NMR experiments are acquired at 79.5 MHz on a 9.4 T Bruker spectrometer. The experiments are done at a spinning frequency ( $\nu$  rot) of 5 kHz on a 7 mm probehead with a pulse length of 5  $\mu$ s ( $\pi$ /2 flip angle), 80 transients and a recycle delay (rd) of 180–300 s. The <sup>23</sup>Na and <sup>27</sup>Al NMR spectra are acquired at 211.6 and 208.5 MHz, respectively, on a 18.8 T Bruker spectrometer using a 3.2 mm probehead operating at a  $\nu$  rot of 20–22 kHz. The <sup>23</sup>Na NMR spectra are obtained with a pulse length of 1  $\mu$ s ( $\sim \pi$ /5 flip angle), 128–256 transients, and a recycle delay of 1 s. The <sup>27</sup>Al NMR spectra are recorded with a pulse
length of 1  $\mu$ s (~ $\pi$ /8 flip angle), 256 transients, and a recycle delay of 0.5–1 s. The <sup>29</sup>Si, <sup>23</sup>Na and <sub>27</sub>Al NMR spectra are referred to liquid TMS, NaCl (1 M) and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(1 M), respectively, as 0 ppm.

#### Data analysis.

Following data acquisition, the chemical shift of silicon is determined by the chemical nature of its neighbors, namely, the number of siloxane bridges attached to a silicon atom. M, D, T and Q structures form the commonly used notation corresponding to one, two, three and four Si–O– bridges, respectively. According to the chemical composition of the prepared geopolymer, Si can only be in a Q structure. The Q<sup>n</sup> notation corresponds to Si(OR')4), where n denotes the number of bridging oxygens surrounding the silicon atom [88]. Geopolymers are polysialates and hence, they involve Al–O–Si bonds. The notation Q<sup>n</sup>(mAl) is then commonly used for characterizing the aluminosilicates, where  $0 \le m \le n \le 4$ . n is the coordination number of the silicon center, and m is the number of Al neighbors, used to other silicon centers [89]. According to Walkley et al. [73], the usual coordination number n in GP is 4. Lower coordination Si species ( $0 \le n \le 3$ ) are not commonly observed.

#### 2. X Ray Diffractometry (XRD)

#### Experimental procedure.

After 7 days curing, before and after fire test, the GP samples are characterized qualitatively by X ray diffraction. MK and silica fume are also tested as reference materials. Prior to the analysis, each material is ground in a powder form and tested in a BRUKER© D8 advance (Cu K $\alpha$  radiation) apparatus, with a 20 angle between 5° and 80°, at a step of 0.02°, with an analysis time of 0.5 s.

#### 3. Electron probe micro-analysis

All GP samples (three formulations before and after fire) are coated in epoxy resin and polished until mirror finish using abrasive disks. BSE imaging is performed with a Scanning Electron Microscope (JEOL JSM 7800F LV, JEOL ltd, Tokyo, Japan) operated at 15 kV. Crosssection X-ray mappings are carried out at an acceleration voltage of 15 KV, 40 nA using a Camera SX100 electron probe microanalyser (Electron Probe Micro-Analysis: EPMA) (Cameca, Gennevilliers, France). On the mappings, a color-coded legend characterizes the concentration of the element (black color: absence of the element to red color: highest concentration).

#### 4. X ray micro-Computed Tomography (micro-CT)

The apparatus is equipped with a nano focus tube operated at a 60 kV tension and  $35 \,\mu$ A current, with a flat detector panel of  $1874 \times 1496$  pixels<sup>2</sup>. Each image series (1440 images over 15min in total, with an averaging of 6 images per angular position) corresponds to one different sample of GP foam (reference, foam n.1 and foam n.2) after 7 days curing, and observed before or after fire test, see Table 3. After the reconstruction procedure (along the Z axis, with a filtered retro-projection algorithm) and acquisition artifacts removal, an output volume is computed, composed of 924–1063 images in a (X, Y) plane (at  $1.39-2.40 \times 10^6$  pixels<sup>2</sup> each) regularly spaced from one another by 6.75  $\mu$ m. The corresponding cubic voxel size is of 307.5  $\mu$ m<sup>3</sup>. Each sample corresponds to huge datasets of  $1.48-2.55 \times 10^9$  voxels<sup>3</sup>, linearly scaled into a 16-bit format.

#### Appendix 2. description of heat conductivity models for heterogenous materials

Analytical models have been developed to calculate the effective heat conductivity of heterogenous materials including the structure and the type of porosity of the material. Five basic structural models are found in the literature: the Series [80], Parallel [80], Maxwell– Eucken [81] (two forms) and Effective Medium Theory (EMT) [82] models.

In all these models, the material is assumed made of two components; one component is the fluid and the other the solid. The physical structures assumed in the derivations of the Series and Parallel models are of layers of the components aligned either perpendicular or parallel to the heat flow. In the parallel model, there is no heat transfer between the solid skeleton and the fluid because heat transfers in solid and fluid occur at the same time. In the series model, heat transfer occurs between the solid and the fluid in perpendicular direction to the pore channel.

The Maxwell–Eucken model assumes a dispersion of small spheres within a continuous matrix of different components, with the spheres being far enough apart such that the local distortions to the temperature distribution around each of the spheres do not interfere with their neighbor temperature distributions. For the two-component material, two forms of the Maxwell–Eucken model arise depending on which of the components creates the continuous phase. The model considers that the pores are dispersive and not connected: (i) in Form 1, the solid component is continuous and (ii) in Form 2, the pores are the continuous phase.

The EMT model assumes a completely random distribution of all components. A novel revised EMT model has been reported by Gong et al. [83], which unifies the five basic structural models. The components are treated as small spheres dispersed into an assumed uniform medium with thermal conductivity  $k_m$  (i.e. heat conduction from the solid to the fluid). When this last parameter takes a particular value, all 5 models can be retrieved. Table 5 gathers the two-component forms of the equations for each of these models, along with a schematic of its assumed physical structure.

**Table 5** Description and calculation of the effective heat conductivity for two-components materials based on 6 structural models (adapted from Ref. [78])  $-k_e$  is the effective heat conductivity,  $k_s$  is the heat conductivity of the solid,  $k_f$  is the heat conductivity of the fluid and  $\varepsilon$  is porosity.



#### **References**

[1] Wang J, Wang G. Influences of montmorillonite on fire protection, water and corrosion resistance of waterborne intumescent fire retardant coating for steel structure. Surf Coating Technol 2014;239:177–84.

[2] Lahoti M, Tan KH, Yang EH. A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications. Construct Build Mater 2019;221:514–26.

[3] Peng X, Li H, Shuai Q, Wang L. Fire resistance of alkali activated geopolymer foams produced from metakaolin and Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Materials 2020;13:535–42.

[4] Alongi J, Han Z, Bourbigot S. Intumescence: tradition versus novelty. A comprehensive review. Prog Polym Sci 2015;51:28–73.

[5] Wong MB. Temperature analysis of partially heated steel members in fire. J Constr Steel Res 2017;128:1-6.

[6] Carabba L, Moricone R, Scarponi GE, Tugnoli A, Bignozzi MC. Alkali activated lightweight mortars for passive fire protection: a preliminary study. Construct Build Mater 2019;195:75–84.

[7] Lyon RE, Balaguru PN, Foden A, Sorathia U, Davidovits J, Davidovics M. Fire-resistant aluminosilicate composites. Fire Mater 1997;21:67–73.

[8] Hammell JA, Balaguru PN, Lyon RE. Strength retention of fire resistant aluminosilicate-carbon composites under wet-dry conditions. Composites Part B 2000;31:107–11.

[9] Bell JL, Kriven WM. Preparation of ceramic foams from metakaolin-based geopolymer gels. In: Lin H-T, Koumoto K, Kriven WM, Garcia E, Reimanis IE, Norton DP, editors. Development in strategic materials. The American Ceramic Society; 2009. p. 97–111.

[10] Watolla MB, Gluth GJG, Sturm P, Rickard WDA, Krüger S, Schartel B. Intumescent geopolymer-bound coatings for fire protection of steel. J. Ceram. Sci. Technol. 2017;8(3):351–64.

[11] Wang YC, Zhao JP. Facile preparation of slag or fly ash geopolymer composite coatings with flame resistance. Construct Build Mater 2019;203:655–61.

[12] Davidovits J. 'Geopolymers', J Therm Anal. 1991;37(8):1633–56.

[13] Davidovits J. 30 Years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs, geopolymer 2002 conference. 2002. Melbourne, Australia.

[14] Hussain M, Varley RJ, Cheng YB, Simon GP. Investigation of thermal and fire performance of novel hybrid geopolymer composites. J Mater Sci 2004;39:4721–6.

[15] Kovalchuk G, Krivenko PV. Producing fire- and heat-resistant geopolymers. In: Provis JL, van Deventer JSJ, editors. Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications. Cambridge, UK: Woodhead; 2009. p. 227–63.

[16] Provis JL, van Deventer JSJ, editors. Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications. Abingdon, UK: Woodhead Publishing; 2009.

[17] Davidovits J. Geopolymer chemistry and applications. Saint-Quentin, France: Geopolymer Institute; 2011.

[18] Masi G, Rickard WDA, Bignozzi MC, van Riessen. The effect of organic and inorganic fibres on the mechanical and thermal properties of aluminate activated geopolymers. Composites Part B 2015;76:218–28.

[19] Colangelo F, Cioffi R, Roviello G, Capasso I, Caputo D, Aprea P, Liguori B, Ferone C. Thermal cycling stability of fly ash based geopolymer mortars. Composites Part B 2017;129:11–7.

[20] Hajimohammadi A, Ngo T, Provis JL, Kim T, Vongsvivut J. High strength/density ratio in a syntactic foam made from onepart mix geopolymer and cenospheres. Composites Part B 2019;173:106908.

[21] Longhi MA, Walkley B, Rodriguez ED, Kirchheim AP, Zhang Z, Wang H. New selective dissolution process to quantify reaction extent and product stability in metakaolin-based geopolymers. Composites Part B 2019;176:107172.

[22] Longhi MA, Rodriguez ED, Walkley B, Zhang Z, Kirchheim AP. Metakaolin-based geopolymers: relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. Composites Part B 2020;182:107671.

[23] Li N, Shi C, Zhang Z, Wang H, Liu Y. A review on mixture design methods for geopolymer concrete. Composites Part B 2019;178:107490.

[24] Longhi MA, Walkley B, Rodriguez ED, Kirchheim AP, Zhang Z, Wang H. New selective dissolution process to quantify reaction extent and product stability in metakaolin-based geopolymers. Composites Part B 2019;176:107172.

[25] Bai C, Conte A, Colombo P. Open-cell phosphate-based geopolymer foams by frothing. Mater Lett 2017;188:379–82.

[26] Bai C, Franchin G, Elsayed H, Zaggia A, Conte L, Li H. High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment. J Mater Res 2017;32(17):3251–9.

[27] Bai C, Colombo P. High-porosity geopolymer membrane supports by peroxide route with the addition of egg white as surfactant. Ceram Int 2017;43:2267–73.

[28] Bai C, Li H, Bernardo E, Colombo P. Waste-to-resource preparation of glass-containing foams from geopolymers. Ceram Int 2019;45:7196–202.

[29] Petlitckaia S, Poulesquen A. Design of lightweight metakaolin based geopolymer foamed with hydrogen peroxide. Ceram Int 2019;45(1):1322–30.

[30] Shuai Q, Xu Z, Yao Z, Chen X, Jiang Z, Peng X. Fire resistance of phosphoric acid-based geopolymer foams fabricated from metakaolin and hydrogen peroxide. Mater Lett 2020;263:127228–32.

[31] Celerier H, Jouin J, Tessier-Doyen N, Rossignol S. Influence of various metakaolin raw materials on the water and fire resistance of geopolymers prepared in phosphoric acid. J Non-Cryst Solids 2018;500:493–501.

[32] Krivenko PV, Pushkavera YK, Sukhanevich MV, Guziy SG. Fireproof coatings on the basis of alkaline aluminum silicate systems. Ceram Eng Sci Proc 2009;29(10): 129–42.

[33] Duxson P, Lukey GC, van Deventer JSJ. J Non-Cryst Solids 2006;352:5541–55.

[34] Duxson P, Lukey GC, van Deventer JSJ. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 - phase stability and structural development. J Non-Cryst Solids 2007;353:2186–200.

[35] Duxson P, Lukey GC, van Deventer JSJ. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 C. J Mater Sci 2007;42:3044–54.

[36] Bernal SA, Rodriguez ED, De Gutierrez RM, Gordillo M, Provis JL. Mechanical and thermal characterization of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/ slag blends. J Mater Sci 2011;46:5477–86.

[37] Bernal SA, Bejarano J, Garzon C, De Gutierrez RM, Delvasto S, Rodriguez ED. Composites Part B 2012;43:1919–28.

[38] Lahoti M, Wong KK, Yang EH, Tan KH. Effects of Si/Al molar ratio on strength endurance and volume stability of metakaolin geopolymers subject to elevated temperature. Ceram Int 2018;44:5726–34.

[39] Barbosa VFF, MacKenzie KJD. Thermal behavior of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. Mater Res Bull 2003;38:319–31.

[40] Bell JL, Driemeyer PE, Kriven WM. formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers. Part II: K-based geopolymer. J Am Ceram Soc 2009;92(3):607–15.

[41] Bakharev T. Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. Cement Concr Res 2006;36:1134–47.

[42] Galiano YL, Leiva C, Arenas C, Arroyo F, Vilches L, Fernandez-Pereira C. Waste Biomass Valorization 2017;8:2485–94.

[43] Leiva C, Luna-Galiano Y, Arenas C, Alonso-Farinas B, Fernandez-Pereira C. A porous geopolymer based on aluminumwaste with acoustic properties. J. Waste Manage. 2019;95:504–12.

[44] Rashad AM. Insulating and fire-resistant behaviour of metakaolin and fly ash geopolymer mortars. Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials 2019;172(1):37–44.

[45] Myers RJ, Lothenbach B, Bernal SA, Provis JL. Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements. Appl Geochem 2015;61:233–47.

[46] Yang T, Zhu H, Zhang Z. Influence of fly ash on the pore structure and shrinkage characteristics of metakaolin-based geopolymer pastes and mortars. Construct Build Mater 2017;153:284–93.

[47] Nmiri A, Duc M, Hamdi N. Replacement of alkali silicate solution with silica fume in metakaolin-based geopolymers. Int J of Minerals Metallurgy and Materials 2019; 26(5):555–64.

[48] Sarkar M, Dana K, Das S. Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers. J Mol Struct 2015;1098:110–8.

[49] Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Mallicoat SW, Kriven WM, van Deventer JSJ. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 2005;269(1): 47–58.

[50] Villaquiran-Caicedo MA, Mejia de Gutierrez R. J Am Ceram Soc 2019;102: 3653–62.

[51] Cheng T, Chiu J. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. Miner Eng 2003;16:205–10.

[52] Li VC, Maalej M. Toughening in cement based composites. Part I. Cement, mortar and concrete. Cement Concr Compos 1996;18:223–37.

[53] Van Bonin WNU, Von Gizycki U. Hydrogen peroxides blowing agent for silicate foams. US Patent 1975;3(137):864.

[54] Vaou V, Panias D. Thermal insulating foamy geopolymer from perlite. Miner Eng 2010;23:1146-51.

[55] Hajimohammadi A, Ngo T, Mendis P, Nguyen T, Kashani A, van Deventer JSJ. Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: the impact of mix design. Mater Des 2017;130:381–91.

[56] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Peyratout C, Smith A, Arrii-Clacens S. Silica fume as porogent agent in geomaterials at low temperature. J Eur Ceram Soc 2010;30:1641–8.

[57] Reeb C, Pierlot C, Davy CA, Lambertin D. Incorporation of organic liquids into geopolymer materials - a review of processing, properties and applications. Ceram Int 2021. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.239.

[58] Korat L, Ducman V. The influence of the stabilizing agent SDS on porosity development in alkali-activated fly-ash based foams Cem. Concr. Compos. 2017;80: 168–74.

[59] Bai C, Ni T, Wang Q, Li H, Colombo P. Porosity, mechanical and insulating properties of geopolymer foams using vegetable oil as the stabilizing agent. J Eur Ceram Soc 2018;38:799–805.

[60] Thakur N, Weatherly CA, Wimalasinghe RM, Armstrong DW. Fabrication of interconnected macroporosity in geopolymers via inverse suspension polymerization. J Am Ceram Soc 2019;102:4405–9.

[61] Wang YC, Zhao JP. Comparative study on flame retardancy of silica fume-based geopolymer activated by different activators. J Alloys Compd 2018;743:108–14.

[62] Tranchard P, Samyn F, Duquesne S, Thomas M, Estébe B, Mont'es Jl JL. Fire behaviour of carbon fibre epoxy composite for aircraft: novel test bench and experimental study. J Fire Sci 2015;33:247–66.

[63] Kak AC, Slaney M. Principles of computerized tomographic imaging. Piscataway, NJ: IEEE Press; 1988.

[64] Peix G, Duvauchelle P, Freud N. In X-ray tomography in material science. London): Hermes Science; 2000. Chap. 1:15–27.

[65] Limodin N, Rougelot T. J. Hosdez 2013. http://isis4d.univ-lille.fr/.

[66] Song Y, Davy CA, Kim TN, Troadec D, Hauss G, Jeannin L. Two-scale analysis of a tight gas sandstone. Phys Rev E 2016;94:043316.

[67] Schindelin J, Arganda-Carreras I, Frise E, Kaynig V, Longair M, Pietzsch T T. Fiji: an open-source platform for biologicalimage analysis. Nat Methods 2012;9(7): 676.

[68] Davy CA, Hauss G, Planel B, Lambertin D. 3D structure of oil droplets in hardened geopolymer emulsions. J Am Ceram Soc 2018:1–6.

[69] Münch B, Holzer L. Contradicting geometrical concepts in pore size analysis attained with electron microscopy and mercury intrusion. J Am Ceram Soc 2008; 91(12):4059–67.

[70] Barbosa VFF, MacKenzie KJD, Thaumaturgo C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. Int J Inorg Mater 2000;2(4):309–17.

[71] Rowles MR, Hanna JV, Pike KJ, Smith ME, O'Connor BH. 29Si, 27Al, 1H and 23Na MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers. Appl Magn Reson 2007;32(4):663–89.

[72] Greiser S, Sturm P, Gluth GJG, Hunger M, J<sup>\*</sup>ager C. Differentiation of the solid-state NMR signals of gel, zeolite phases and water species in geopolymer-zeolite composites. Ceram Int 2017;43(2):2202–8.

[73] Walkley B, San Nicolas R, Sani MA, Gehman JD, Van Deventer JSJ, Provis JL. Phase evolution of Na2O–Al2O3–SiO2–H2O aels in synthetic aluminosilicate binders. Dalton Trans 2016;45(13):5521–35.

[74] Müller D, Berger G, Grunze I, Ladwig G, Hallas E, Haubenreisser U. Solid-state high-resolution 27Al nuclear magnetic resonance studies of the structure of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. Phys Chem Glasses 1983;24:37–42.

[75] MacKenzie KJD, Smith ME, Wong A. A multinuclear MAS NMR study of. calcium-containing inorganic polymers. J Mater Chem 2007;17(48):5090–6.

[76] Nie Y, Xia M, Lu S. 29Si and 27Al MAS-NMR studies of metakaolin changes during the polymerization of mineral polymer. Appl Mech Mater 2014;543–544:3818–21.

[77] Rottstegge J, Wilhelm M, Spiess HW. Solid state NMR investigations on the role of organic admixtures on the hydration of cement pastes. Cement Concr Compos 2006;28(5):417–26.

[78] Liu CC, Maciel GE. The fumed silica surface: a study by NMR. J Am Chem Soc 1996;118(21):5103-19.

[79] Jaya NA, Yun-Ming L, Cheng-Yong H, Abdullah MAB, Hussin K. Correlation between pore structure, compressive strength and thermal conductivity of porous metakaolin geopolymer. Construct Build Mater 2020;247:118641.

[80] Progelhof RC, Throne JL, Ruetsch RR. Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: a review. Polym Eng Sci 1976;16:615–25.

[81] Levy FL. A modified Maxwell-Eucken equation for calculating the thermal conductivity of two-component solutions or mixtures. Int J Refrig 1981;4:223–5.

[82] Kirkpatrick S. Percolation and conduction. Rev Mod Phys 1973;45:574–88.

[83] Gong L, Wang Y, Cheng X, Zhang R, Zhang H. A novel effective medium theory for modelling the thermal conductivity of porous materials. Int J Heat Mass Tran 2014; 68:295–8.

[84] Wang J, Carson JK, North MF, Cleland DJ. A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials. Int J Heat Mass Tran 2006;49:3075–83.

[85] Xu F, Gu G, Zhang W, Wang H, Huang X, Zhu J. Pore structure analysis and properties evaluations of fly ash-based geopolymer foams by chemical foaming method. Ceram Int 2018;44:19989–97.

[86] Carson JK, Lovatt SJ, Tanner DJ, Cleland AC. Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials. Int J Heat Mass Tran 2005;48:2150–8.

[87] Gao H, Liao L, Liu H, Mei L, Wang Z, Huang D, Lv G, Zhu G, Wang C. Optimization of thermal insulation performance of porous geopolymers under the guidance of thermal conductivity calculation. Ceram Int 2020;46(10):16537–47.

[88] Glaser RH, Wilkes GL. Structure property behavior of polydimethylsiloxane and poly(tetramethylene oxide) modified TEOS based sol–gel materials – V. Effect of titanium isopropoxide incorporation. Polym Bull 1988;19(1):51–7.

[89] Samoson A, Lippmaa E, Engelhardt G, Lohse U, Jerschkewitz HG. Quantitative high-resolution 27Al NMR: tetrahedral non-framework aluminium in hydrothermally treated zeolites. Chem Phys Lett 1987;134(6):589–92.

# Chapitre 5 :

## Design de banc d'essai petite échelle instrumenté

#### Introduction.

Le constat est clair, de nombreux scénarios d'incendie peuvent se produire, ce qui soulève une question cruciale : Comment concevoir des matériaux sûrs avec un comportement au feu suffisant pour un scénario feu défini ?

Pour répondre à cette question, l'approche conventionnelle consiste à se baser sur la réglementation et la normalisation des essais, ce qui permet de qualifier les matériaux pour des scénarios feu spécifiques. En effet, lors du développement de nouveaux systèmes ayant un comportement au feu amélioré, il est nécessaire d'éprouver les matériaux développés lors d'essais représentatifs des scénarios feu susceptibles de se produire. Pour ce faire, de nombreux tests normalisés ont été établis pour répondre à cette demande. Cependant, il est essentiel de prendre en compte deux aspects cruciaux.

Premièrement, les résultats obtenus ne font souvent que valider ou invalider la solution sans fournir une compréhension approfondie de ces résultats, ce qui limite les possibilités d'améliorer le concept développé. De plus, ces tests sont longs, coûteux et doivent être réalisés avec des installations spécifiques.

Deuxièmement, que faire lorsque le scénario n'est pas décrit dans les normes établies. Face à cette situation, des tests d'incendie à une échelle réduite peuvent être proposés pour aborder ces problématiques et permettre une meilleure compréhension du comportement des matériaux vis-à-vis du feu.

Ce chapitre présente une approche visant à développer des bancs d'essai à petite échelle, qu'ils soient décrits ou non dans les normes, pour représenter un scénario donné. Cette démarche vise à améliorer la compréhension du comportement au feu des matériaux en vue de la création de nouveaux matériaux ignifuges, en se basant sur deux scénarios d'incendie particuliers. Les travaux discutés dans ce chapitre ont conduit à deux publications et ils serviront de base discussion de ce chapitre :

Fire behavior of simulated low voltage intumescent cables with and without electric current. Journal of Fire Sciences 35, 179-194 (2017).

J. Sarazin, P. Bachelet, S. Bourbigot.

Jetfire lab : Jetfire at reduced scale Journal of Fire Sciences 2021 Vol. 39 Issue 6 Pages 455-476.

J. Sarazin, E. Franchini, A. Quere, V. Drean, R. Chiva, S. Bourbigot.

Dans ce chapitre, comme pour les chapitres précédents, un résumé de chaque étude sera présenté, suivi de la description de la méthodologie scientifique utilisée. Dans un premier temps, la méthodologie décrira les matériaux utilisés et présentera le développement d'une solution pour la mise en forme d'éprouvettes d'essai permettant de simuler des câbles électriques. Dans un second temps, nous expliquerons l'approche et la stratégie adoptées pour élaborer un banc d'essai, qu'il soit basé sur une norme existante ou non. Cette méthode sera ensuite appliquée aux deux scénarios envisagés, et les bancs d'essai développés seront testés et utilisés pour étudier le comportement au feu des systèmes étudiés. Enfin, des conclusions critiques et les perspectives associées à ces études seront présentées.

#### I. <u>Résumé des travaux.</u>

# A. Fire behavior of simulated low voltage intumescent cables with and without electric current. Journal of Fire Sciences 35, 179-194 (2017).

Dans cette étude, de nouveaux protocoles et tests incendie pour caractériser le comportement au feu de formulations polymères, qui imitent la gaine d'isolation des câbles électriques lors d'un scénario dit de dysfonctionnement électrique, ont été développés. Le comportement au feu d'un système modèle à base d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) chargé de trihydroxyde d'aluminium (ATH) et une formulation intumescente à base EVA a été étudié.

Le courant électrique crée une source de chaleur supplémentaire (effet Joule) qui peut modifier la décomposition du matériau, et donc son comportement en cas d'incendie. En effet, lors des tests conventionnels ce phénomène n'est pas pris en compte. L'objectif de ce travail est de simuler un scénario feu impliquant un câble électrique simulé et d'étudier le rôle du courant électrique sur le comportement au feu. Notre approche a consisté à développer des tests spécifiques à l'échelle du banc d'essai, dans le but d'accroître nos connaissances permettant ainsi pour de futures études, le développement de matériaux pour des systèmes électriques plus sûrs.

Dans la simulation d'un scénario d'incendie, dans un premier temps, la calorimétrie à perte de masse couplée à la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier a été utilisé pour étudier un câble basse tension simulé, dans lequel un polymère chargé de retardateur de flamme est moulé autour d'un fil de cuivre. Dans un second temps, il a été nécessaire de développer au laboratoire un nouveau test spécifique. Pour ce faire, un banc d'essai a été

élaboré permettant d'étudier la propagation de la flamme et la délamination du polymère autour du conducteur.

En parallèle du banc d'essai, un protocole expérimental pour préparer un câble simulé a été mis en place.

L'incorporation du système intumescent commercial Exolit AP760 à l'EVA contribue à améliorer la réaction au feu du matériau, comme l'ont montré plusieurs études. De plus, l'application d'un courant électrique à travers le conducteur en cuivre a provoqué un chauffage supplémentaire dans le matériau, ce qui a entraîné des modifications du comportement au feu. Ces changements ont été observés lors des tests par calorimétrie conique et de propagation de la flamme. Par ailleurs, la source de chaleur supplémentaire a réduit la viscosité du char intumescent, ce qui a entraîné des modifications dans l'effet de piégeage des gaz dans le char et provoqué un phénomène de délaminage du char du conducteur lors des essais de propagation de flamme.

### *B.* Jetfire lab : Jetfire at reduced scale Journal of Fire Sciences 2021 Vol. 39 Issue 6 Pages 455-476

Cette étude décrit le développement d'un banc d'essai, appelé "Jetfire lab", qui permet de simuler un scénario incendie impliquant des combustibles liquides ou gazeux produisant un jet de flamme et de chaleur intense conformément à la norme ISO 22899-1:2007 (Détermination de la résistance aux feux propulsés des matériaux de protection passive contre l'incendie). Cette norme s'applique aux installations pétrolières, pétrochimiques et gazières.

Le banc d'essai à échelle réduite a été développé en se basant sur l'essai décrit dans la norme ISO 22899-1:2007. L'objectif de ce banc est de reproduire les contraintes thermiques décrites lors de l'essai selon la norme. La stratégie utilisée dans cette étude est basée sur une approche expérimentale. Pour ce faire, l'évolution de la température obtenue sur une plaque d'acier lors d'un essai jet fire sur le banc d'essai a été mimée. Pour valider l'approche utilisée, des tests ont ensuite été effectués sur des matériaux de protection passive contre l'incendie sous forme de panneaux. L'objectif était de confirmer la similitude entre le test à l'échelle du banc et l'installation jetfire à grande échelle. La configuration développée permet de reproduire les courbes temps-température de l'installation jetfire à grande échelle et de prédire le comportement d'un échantillon à grande échelle. De plus, les protocoles expérimentaux ont été élaborés permettant de tenir compte de la jonction entre les parties

de l'échantillon à l'échelle réduite afin de mimer les jonctions effectuées lors de l'essai jet fire. Le "Jetfire lab" est équipé de thermocouples et de caméras infrarouges/vidéo pour mener des études approfondies et évaluer de nouveaux concepts. Le banc d'essai offre de nombreuses opportunités pour effectuer des études rapides et pour le développement de nouveaux matériaux.

#### II. <u>Démarche scientifique.</u>

#### A. Matériaux.

L'EVA (éthylène vinyle acétate), un polymère couramment utilisé dans la fabrication de câbles HFFR (Halogen-Free Flame Retardant), a été choisi comme matrice polymère (étude 1). Le système ignifugeant utilisé est un système intumescent commercial à base de polyphosphate d'ammonium : Exolit AP760.

Pour préparer les formulations désirées, un mélangeur de laboratoire (HAAKE Rheomex de Thermo Scientific) a été utilisé. Afin de simuler des câbles électriques, deux moules spécifiques ont été développés : l'un pour la réalisation d'une plaque de 520 x 100 mm<sup>2</sup> (Figure 56) et l'autre pour la réalisation d'une plaque de 100 x 100 mm<sup>2</sup> (Figure 57). Ces moules permettent la fabrication d'échantillons nécessaires à la réalisation des différents essais. En effet, les moules développés permettent l'installation de conducteur en cuivre, facilitant ainsi un enrobage de ces fils et la réalisation de câble simulé par thermocompression grâce à un système de guides et de tendeurs.

Dans le cadre de la deuxième étude, un matériau de protection passive contre l'incendie représentatif a été fourni par un partenaire industriel. Ce matériau servira de référence pour valider les résultats obtenus.



*Figure 56 : Moules pour la fabrication de câble.* 



**A** : Plaque de dimension 520 x 100 x 3 mm Câble de dimention 520 x 3 x 3 mm par conducteur.



**B** : Plaque de dimension 100x100x3 mm Figure 57 : Représentation des échantillons réalisés à l'aide de la presse.

#### B. Approches scientifiques et stratégies.

La méthodologie expérimentale mise en œuvre dans cette étude se distingue des méthodologies antérieures décrit dans les chapitres précédents en se concentrant sur le développement de bancs d'essai spécifiques capables de reproduire un scénario d'incendie donné. L'objectif est d'étudier le comportement au feu de différentes formulations et de développer de nouveaux systèmes présentant une réponse adaptée aux scénarios étudiés. Le but est d'améliorer le comportement au feu des matériaux dans des environnements simulés représentatifs de leur utilisation réelle.

Dans le cadre de la première étude, une approche consiste à utiliser le MLC (Mass Loss Cone) précédemment mentionné, mais en y ajoutant un FTIR (Fourier Transform Infrared) pour analyser la phase gazeuse (Figure 58). Cette utilisation d'un test instrumenté permet de mimer un scénario d'incendie sur un système de câble simulé, afin d'observer l'impact d'un dysfonctionnement sur la réaction au feu du matériau tout en caractérisant les produits de décomposition.



Figure 58 : Schéma du couplage cône calorimètre / FTIR.

La seconde approche implique le développement d'un banc d'essai à l'échelle mimant un scénario basé sur une norme établie (Jet Fire).

La démarche de conception d'un banc d'essai pour simuler des scénarios d'incendie, qu'il soit basé sur un scénario original ou sur une norme existante, suit un processus similaire qui sera décrit ci-dessous.

Dans un premier temps, il est essentiel de déterminer les paramètres clés permettant de définir le scénario. Cela implique l'identification des FSI (Fire Scenario Indicators) définis dans le premier chapitre. Ces indicateurs clés sont au nombre de 6 :

- La source d'ignition
- Le matériau
- La flamme
- Le flux de chaleur
- L'atmosphère de travail

#### • L'environnement

À la suite de l'identification de ces différents paramètres, il est important de décider comment représenter ces paramètres à l'échelle du banc d'essai. Cette première étape marque le début de la conception du banc d'essai.

La conception du banc d'essai passe par l'élaboration d'un premier design. Celui-ci, réalisé via un logiciel de CAO (Onshape, catia, 3DS...), peut être considéré comme conception virtuelle. Cette approche, basée sur des indicateurs clés définis, permet notamment de déterminer le type de brûleur, les conditions de l'essai (avec ou sans un système de calibrage du flux de chaleur), ainsi que l'agencement et les dimensions de l'échantillon. De plus, cette étape permet d'identifier les différentes possibilités offertes pour atteindre le scénario désiré (telles que le débit, la distance, la nature des gaz, etc.). La stratégie envisagée vise à identifier les paramètres clés du test et à les reproduire à une échelle réduite, tout en évitant l'application de règles de réduction d'échelle, qui s'avèrent difficilement applicable compte tenu des contraintes globales de l'essai telles que la force d'érosion, la relation entre la température et le débit, ainsi que les dimensions de la structure en comparaison avec celles de l'échantillon.

Cette étape cruciale favorise l'échange d'idées et offre une représentation visuelle des caractéristiques du banc, permettant ainsi de les améliorer en vue de sa finalisation.

Cette seconde étape conduit à l'achèvement de la conception finale du banc d'essai, où les pièces techniques et la structure générale sont réalisées conformément aux plans techniques préalablement définis.

Une fois le banc d'essai construit, il est impératif d'entreprendre une étude métrologique visant à assurer la précision et la fiabilité des mesures. Cette entreprise implique la réalisation d'une étude de répétabilité des mesures. Cette étape a pour objectif de vérifier la robustesse et la cohérence statistique des résultats obtenus. Elle permet ainsi de valider le protocole d'essai en vue de son application pratique. Lors de la réduction d'échelle d'un test, deux scénarios sont possibles. Le premier consiste à établir une corrélation directe avec les essais réels effectués sur le banc de référence conforme à la norme. Dans ce cas, il existe une correspondance directe entre les résultats obtenus sur le banc d'essai et ceux du test décrit dans la norme. Le deuxième scénario implique une corrélation empirique des résultats, où une différence entre les tests réels et ceux effectués sur le banc d'essai est observée. Cependant, cette différence est reproductible et permet de caractériser le matériau selon les critères de

la norme en ajustant les paramètres d'acceptabilité des résultats sur le banc. Dans ce dernier cas, il sera nécessaire de développer de nouveaux critères adaptés au banc d'essai afin d'obtenir une correspondance avec les résultats obtenus lors d'un test à échelle réelle.

Par exemple, lors d'un test de résistance au feu où le temps requis pour atteindre une température critique est un critère clé, ce temps peut être adimensionné pour établir une corrélation entre les résultats du banc d'essai et ceux d'un essai standardisé. Cette corrélation permettra de prédire le comportement du matériau lors de l'application du test standardisé à l'aide du banc développé.

#### C. Démarche expérimentale.

Cette partie présente la réalisation de deux scénarios feu à l'échelle du banc. Le premier scénario concerne un banc original spécialement conçu pour simuler le comportement d'un câble électrique simulé, qu'il soit en bon état de fonctionnement ou qu'il présente un dysfonctionnement. L'objectif de cette étude est d'accroître nos connaissances sur la réaction au feu d'un câble électrique soumis à un dysfonctionnement. Le deuxième scénario est basé sur une norme existante et implique une réduction d'échelle de l'essai afin de soutenir le secteur industriel dans le développement de nouveaux systèmes répondant aux critères de la norme.

Pour mener à bien cette étude, la méthodologie décrite précédemment a été appliquée à chaque scénario.

#### 1. <u>Détermination des paramètres clés.</u>

La première étape de la conception d'un banc d'essai consiste à définir les paramètres clés qui le caractérisent. La Figure 59 et la Figure 60 présentent les principaux paramètres utilisés pour décrire ce scénario. Le premier scénario feu étudié propose le scénario d'un câble électrique sous tension soumis à un incendie. L'objectif de cette étude est de visualiser l'impact d'un dysfonctionnement sur le comportement au feu d'un câble électrique simulé. Deux paramètres clés ont été retenus : le flux de chaleur dégagé lorsque le câble est exposé à un flux de chaleur radiatif représentatif d'un scénario d'incendie, ainsi que la propagation de l'incendie résultant de l'application directe d'une flamme sur le câble. Le flux de chaleur dégagé sera mesuré à l'aide du test classique du cône de perte de masse, tel que décrit précédemment. Ce test utilise une résistance conique qui fournit un flux purement radiatif à la surface de l'échantillon. Le test sera équipé d'un système FTIR qui permettra de suivre

simultanément la nature et la concentration des effluents gazeux émis lors de l'essai. Dans cette étude, nous avons introduit une approche novatrice en utilisant un échantillon contenant un conducteur continu pris en masse, simulant un câble électrique où un courant défini peut-être appliqué. Pour suivre la propagation de la flamme sur le câble électrique simulé où l'on peut appliquer une intensité dit de dysfonctionnement, un nouveau banc d'essai a été développé. Notre prochaine étape consistera à élaborer ce banc, en commençant par l'identification de tous les paramètres clés et la manière de les reproduire en laboratoire (Figure 59 : Détermination des paramètres clés pour le test permettant de suivre la propagation de la flamme d'un câble simulé pouvant être mis sous tension.Figure 59). L'environnement de test a été conçu pour représenter les conditions d'utilisation principales des câbles électriques. Pour ce faire, deux configurations du câble ont été retenues : l'échantillon sera positionné soit horizontalement, soit verticalement. La source d'ignition utilisée sera une flamme de faible puissance, représentatif des situations de début d'incendie.

Le deuxième scénario est basé sur la norme ISO 22899-1:2007, qui fournit une description détaillée d'un test permettant d'évaluer la résistance au feu des matériaux de protection passive. Les paramètres clés nécessaires sont détaillés dans la Figure 60. Ce test est réalisé dans une atmosphère dite "classique" (CNPT) et implique l'installation du matériau sur une plaque d'acier à l'intérieur d'une chambre de recirculation de la flamme. Il est important de noter que bien que la flamme appliquée soit principalement convective, la recirculation de la flamme dans la chambre augmente sa composante radiative. En raison des flux de chaleur significatifs générés, la mesure précise du flux de chaleur n'est pas connue. Cependant, lors d'un test spécifique, la température minimale et maximale à l'arrière de la plaque d'acier a été mesurée. La source de chaleur utilisée est une flamme de puissance importante produite par la combustion d'un mélange propane/air, qui impacte l'échantillon perpendiculairement.



Figure 59 : Détermination des paramètres clés pour le test permettant de suivre la propagation de la flamme d'un câble simulé pouvant être mis sous tension.



Figure 60 : Détermination des paramètres clés pour le test basé sur la norme ISO 22899-1:2007.

Avant de concevoir le banc d'essai, il a été primordial d'établir les spécifications du système en se basant sur la définition des différents paramètres décrits ci-dessus.

#### 2. <u>Design du banc d'essai.</u>

Afin de garantir la flexibilité du banc d'essai pour suivre la propagation de la flamme sur le câble électrique simulé, il est essentiel qu'il puisse s'adapter aux positions horizontales et verticales pour répondre à toutes les configurations de test nécessaires. Par conséquent, le design du banc doit être évolutif pour permettre les essais dans les deux orientations. Pour l'atmosphère du système, il n'est pas nécessaire d'installer un équipement spécifique. Cependant, il est important de placer le banc sous une légère aspiration afin d'éliminer les gaz de décomposition produits par la décomposition des matrices polymères. En ce qui concerne la flamme, nous avons choisi une flamme de méthane bleue calibrée qui applique principalement un flux convectif à l'échantillon. La source d'inflammation choisie est une flamme équivalente à celle décrite dans le test UL94, où la température de la flamme est mesurée à 960°C.

La sécurité électrique est une préoccupation essentielle lors des tests avec des câbles électriques simulés, car le système sera soumis à une intensité représentative d'un dysfonctionnement. Pour assurer la sécurité des utilisateurs, des mesures préventives ont été prises. La limitation du courant appliqué aux différents câbles simulés a été décidé en se concentrant uniquement sur l'effet Joule généré par un dysfonctionnement (P = RI<sup>2</sup>). Afin de réduire l'intensité parcourant le conducteur, la diminution du diamètre du conducteur à été nécessaire et une corrélation entre le diamètre du conducteur, l'intensité qui le traverse et l'échauffement obtenus a été établie (

Figure 61). De plus, un disjoncteur en amont a été installé et la limite de sécurité a été fixée une tension maximale de 15V (inférieure à la tension de contact) dans le système pour prévenir tout danger à la suite d'un dysfonctionnement. De plus, l'échantillon est isolé de la structure afin d'éviter tout risque électrique pour l'utilisateur. Cette isolation permet également de prévenir les risques liés à l'échauffement du câble par effet Joule et à la combustion de l'échantillon.



Un câble de 1.5 mm²				
16 A	4.6 A	7.3 A	9.8 A	11.6 A
32 A	9.3 A	14.6 A	19.7 A	23.2 A
60 A	17.4 A	27.4 A	36.9 A	43.4 A

*Figure 61 : Température du conducteur en fonction du diamètre de câble pour différentes intensités et une longueur de conducteur de 0.52m +/-0.01m.* 

Comme mentionné précédemment, un système pour fabriquer les câbles a été développé. En raison des limitations de fabrication en laboratoire, les dimensions des échantillons seront limitées à une longueur maximale de 520 mm.

En tenant compte de tous les éléments mentionnés dans le cahier des charges, un banc d'essai a été élaboré. Celui-ci est décrit dans la Figure 62 et sa réalisation est présentée sur la Figure 63.



Figure 62 : Design de la structure pour l'étude de l'inflammation et de la propagation de la flamme



Figure 63 : Réalisation de la structure pour l'étude de l'inflammation et de la propagation de la flamme

Pour le design du banc d'essai destiné à la réduction d'échelle du test jet fire, une réduction de l'échantillon au 1/10 a été décidé, ce qui correspond à une dimension de 150x150 mm<sup>2</sup>. Cet échantillon sera placé sur une plaque d'acier afin de reproduire la même configuration que celle décrite dans la norme. Cependant, afin d'assurer une circulation adéquate à l'intérieur de la chambre de test, celle-ci sera réduite de 1/5, offrant ainsi une surface de 300x300 mm<sup>2</sup>. La réduction de taille de la chambre de combustion joue un rôle important dans la prévention des problèmes de turbulence qui perturbent la distribution de la température. En effet, lorsque la chambre est insuffisamment dimensionnée, la pénétration efficace de la flamme dans toute la zone de combustion peut être limitée. Cette situation entraîne des variations significatives de température à l'intérieur de la chambre, compromettant ainsi l'obtention d'une température homogène dans l'ensemble de l'espace. Ces fluctuations thermiques peuvent entraîner des répercussions sur la qualité et la reproductibilité des résultats expérimentaux.

L'environnement est qualifié de "classique" car le test réel est réalisé en extérieur en raison de l'intensité des flux appliqués. Le banc d'essai sera installé sous une aspiration afin de capturer les gaz de décomposition générés pendant l'essai.

Pour générer la flamme, un brûleur torche alimenté par un mélange de propane et d'air a été utilisé. La puissance de la flamme est ajustée pour reproduire l'échauffement observé sur la plaque d'acier, tel que mesuré dans le test décrit par la norme. Plusieurs paramètres ajustables sont utilisés pour imiter cet échauffement : la distance entre le brûleur et l'échantillon, l'angle d'impact de la flamme, le débit de propane et d'air.

Pour assurer la reproductibilité du test, une seconde chambre de recirculation a été installée. Celle-ci a deux fonctions principales. Tout d'abord, elle permet de stabiliser la flamme. En effet, il convient de noter que la stabilisation de la flamme décrite dans la norme ne peut être réalisée dans ce test en laboratoire, car elle implique le développement d'une flamme verticale, ce qui présente dans un local fermé des problèmes de sécurité. Ensuite, la chambre de recirculation sert à vérifier le flux généré par le brûleur. L'objectif est d'obtenir une flamme homogène et calibrée qui impacte l'échantillon de manière constante lors des tests.

En résumé, le design du banc d'essai pour la réduction d'échelle du test jet fire comprendra les éléments suivants : un échantillon de 150x150 mm installé sur une plaque d'acier, une chambre de test réduite d'un facteur de 1/5 pour améliorer la circulation, un

système d'aspiration pour capturer les gaz de décomposition, un brûleur torche alimenté par un mélange propane/air, et une seconde chambre de recirculation pour stabiliser la flamme et vérifier le flux généré (voir la Figure 64 et Figure 65).



Figure 64 : Design de la structure pour la réduction d'échelle du test jet fire



Figure 65 : Réalisation de la structure pour la réduction d'échelle du test jet fire

Après la construction des bancs d'essai à l'échelle du laboratoire, la prochaine étape consiste à valider les essais effectués. Pour le banc d'essai visant à étudier la propagation de la flamme sur un câble électrique simulé, il est primordial de mener une étude approfondie afin d'évaluer la reproductibilité des résultats obtenus.

Cette étude implique la réalisation de multiples essais dans des conditions similaires, suivis de la comparaison des données obtenues. Les résultats doivent démontrer une cohérence et une constance dans les mesures effectuées, ce qui confirmera la fiabilité du banc d'essai.

En ce qui concerne le banc d'essai visant à mimer le scénario de test jet fire, plusieurs étapes ont été entreprises pour optimiser sa conception et évaluer la fiabilité des résultats obtenus. La première étape consistait à définir avec précision les paramètres des tests afin de reproduire fidèlement le scénario souhaité. Cela implique la manipulation des variables telles que la distance entre le brûleur et l'échantillon, l'angle d'impact de la flamme et la puissance de la flamme. Des essais pilotes ont été réalisés dans le but de déterminer les combinaisons optimales de ces paramètres clés, permettant ainsi de représenter de manière fidèle le scénario choisi. Ces essais pilotes revêtent une importance capitale dans le processus, car ils ouvrent la voie à l'exploration d'un large éventail de combinaisons correspondant aux différentes variations des paramètres ayant des degrés de liberté tels que le débit, la position, le dimensionnement, et bien d'autres.

Pour cette étape, une méthodologie directe d'optimisation a été mise en œuvre, notamment en utilisant des techniques comme la méthode du simplexe et ses dérivés (tels que Nelder et Mead "Modified Simplex", Van der Wiel "Super Modified Simplex", multimove, etc.). L'adoption de cette méthodologie a permis une évaluation précise de l'effet de chaque variation de paramètre sur le résultat global. Grâce à cette approche méthodique, les paramètres définis initialement ont été progressivement atteints, conduisant ainsi à une meilleure approximation du scénario réel.

La deuxième étape est axée sur l'évaluation de la répétabilité des résultats obtenus à partir de ce banc d'essai. L'objectif était de garantir la cohérence et la constance des mesures, confirmant ainsi la fiabilité du banc d'essai dans la reproduction du scénario jet fire.

#### 3. Validation des résultats.

Dans le cadre de l'élaboration du banc d'essai visant à étudier la propagation de la flamme sur un câble simulé sous tension, deux paramètres cruciaux ont été pris en compte pour garantir la répétabilité des essais. Le premier paramètre concerne l'élévation de la température induite par l'effet Joule, tandis que le second concerne la propagation de la flamme sur le câble simulé.

Pour suivre de manière précise la température, un système de mesure a été spécialement conçu pour être capable de mesurer la température sur le conducteur (Figure 66). Grâce à ce système, il a été possible de suivre l'évolution de la température lors de l'application d'une intensité définie, comme le montrent la Figure 67 et la Figure 68. Les résultats ont démontré une bonne répétabilité de l'échauffement provoqué par l'effet Joule,

avec une variation maximale de +/-10%, que ce soit sur le même câble soumis à l'échauffement ou sur un second échantillon.



Figure 66 : Suivi de la température de la gaine isolante en fonction du temps à l'aide de thermocouples et par caméra thermique pour une formulation EVA/ATH/FB pour différentes intensités.



Figure 67 : Evolution de la température du conducteur de diamètre 0,63mm soumis à une intensité équivalente de 32A.



Figure 68 : Evolution de la température de la gaine isolante en EVA lorsque le conducteur (0,63 mm) est soumis à une intensité équivalente de 16A.

La deuxième étude s'est concentrée sur la propagation de la flamme sur un câble simulé, en testant les configurations horizontale et verticale (Figure 69 et Figure 70). On observe que la variabilité de la vitesse de propagation est inférieure à 15% quelle que soit la configuration. Il est important de noter que cette variabilité a été mesurée sur des câbles simulés en laboratoire.



Figure 69 : Propagation de la flamme sur un câble en EVA vierge en position horizontale.



Figure 70 : Propagation de la flamme sur un câble en EVA vierge en position verticale.

Dans le cadre de la validation du banc de simulation d'essai jet fire conforme à la norme ISO 22899-1:2007, des essais ont été réalisés en mesurant les températures en fonction du temps sur une plaque d'acier de 10 mm lors de l'essai réel (Figure 71).

Malheureusement, les premiers résultats obtenus avec la configuration de base n'ont pas été concluants. En effet, une élévation excessive de la température a été observée et la modification des paramètres de distance et d'angle du brûleur n'ont pas permis d'atteindre les résultats escomptés (Figure 72).



Figure 71 : Mesures de température obtenues sur plaque d'acier 10mm sur test jet fire (ISO 22899-1 :2007) Source Efectis France.



Figure 72 : Mesures de températures obtenues sur plaque d'acier 10mm sur test mini jet fire avec la configuration initiale

Suite à cette constatation, il a été avancé comme hypothèse que la configuration initiale (Figure 73) limite la dissipation de chaleur due à l'isolation de l'échantillon avec un matériau isolant, ce qui entraîne une augmentation rapide de la température sur la plaque d'acier. Afin d'éviter l'accumulation de chaleur au niveau de l'échantillon, il a été décidé de développer une nouvelle configuration (Figure 74) remplaçant la plaque isolante par une plaque d'acier permettant une meilleure dissipation de la chaleur au niveau de l'échantillon (changement des conditions aux limites). L'essai réalisé avec cette nouvelle configuration valide notre hypothèse précédente, avec une évolution de la température plus lente par rapport à la configuration précédente dans les mêmes conditions d'essai (Figure 75).

La Figure 76 présente la comparaison entre les mesures de température obtenues avec cette seconde configuration et les résultats de l'essai réel jet fire sur plaque d'acier. L'évolution des températures suit les résultats obtenus lors de l'essai jet fire, à l'exception des températures situées dans la partie basse de l'échantillon (7-8). Les températures plus élevées observées dans les deux tiers supérieurs de l'échantillon sont provoquées par un phénomène d'accumulation de chaleur localisée vers le haut du système. Cela résulte de l'effet convectif de la flamme à l'intérieur de la boîte, favorisé par le processus d'extraction. En effet, la convection de la chaleur de la flamme vers le haut de la boîte conduit à une accumulation de chaleur dans la partie supérieure de l'échantillon, expliquant ainsi les températures plus élevées observées à cet endroit.



Front face

Back face

Sectional views

(1)

Figure 73 : Schémas de la configuration initiale. 1: plaque isolante (calcium silicate); 2: échantillon (100 \* 100 mm<sup>2</sup>); 3: plaque métallique pour maintien de l'échantillon à la surface; 4: box; 5: vis; 6: plaque d'acier.



front face



Back face



Sectional views

Figure 74 : Schémas de la seconde configuration. 1: plaque métallique ; 2: échantillon (150 \* 150 mm²); 3: vis; 4: box; 5: plaque d'acier.



Figure 75 : Mesures de température obtenues sur plaque d'acier 10mm sur test mini jet fire avec la seconde configuration.



Figure 76 : Mesures de température obtenues sur plaque d'acier 10mm sur test mini jet fire avec la seconde configuration comparer aux résultats obtenus sur l'essai jet fire (Efectis)

Après avoir validé l'élévation de température sur le banc d'essai développé avec la nouvelle configuration, l'étape suivante consiste à étudier la variabilité des résultats obtenus. Pour ce faire, différents essais sur la chambre de calibration utilisant la seconde configuration ont été effectués. Ces essais sont représentés dans la Figure 77. Les différents résultats obtenus confirment l'élévation de température au centre de la plaque d'acier avec une variabilité de +/- 5%. Cet étude valide la répétabilité des essais réalisés et pourra être utilisé lors de l'ensemble des tests. Ceci permettra de valider le flux délivré par la flamme et mettre en place un suivi métrologique systématique lors des futures expérimentations.



Figure 77 : Etude de la répétabilité de l'évolution de la température sur plaque d'acier 10mm lors d'un essai au banc mini jet fire basé sur la norme ISO 22899-1 :2007

Après avoir développé et validé les nouveaux bancs d'essai, des études spécifiques ont été menées. Concernant le banc permettant l'étude de l'inflammation et de la propagation de la flamme sur un câble électrique simulé, deux études ont été réalisées. La première vise à visualiser l'impact d'une défaillance électrique (surintensité) sur la propagation de la flamme, tandis que la seconde porte sur l'étude de matériaux contenant des retardateurs de flamme dans ce scénario d'incendie.

En ce qui concerne le développement du banc mini jet fire, l'étude se concentre sur l'accompagnement du développement de nouveaux systèmes de protection passive contre le feu. L'objectif est d'étudier différents systèmes afin d'effectuer un criblage de solutions et de pouvoir les comparer aux essais réalisés sur le banc décrit dans la norme, afin de valider une corrélation entre les deux types d'essais.

## a) <u>Etude de l'inflammation et de la propagation de la flamme de</u> <u>câble électrique simulé.</u>

Afin de visualiser l'impact d'une flamme sur la propagation de chaleur d'un conducteur, qu'il soit alimenté ou non, une caméra infrarouge a été utilisée afin de suivre l'évolution de la température sur le conducteur (Figure 78). Lorsqu'une flamme est appliquée sur un câble non alimenté, on observe un échauffement localisé dans une zone de 5 cm autour de la flamme. En revanche, lorsqu'une intensité équivalente à 60A est appliquée sur un câble de 1,5 mm<sup>2</sup>, on observe un échauffement homogène sur l'ensemble du conducteur. La combinaison de l'application de la flamme et d'une intensité de dysfonctionnement du câble étend significativement la zone d'échauffement.



Figure 78: Photos de la caméra thermique des différentes configurations.

L'élévation de température a une conséquence significative sur la vitesse de propagation de la flamme en position horizontale (Figure 79). Pour un câble simulé fabriqué avec une matrice EVA et une formulation EVA chargée à 20% en masse d'AP760, l'augmentation de la vitesse de propagation atteint 61% pour l'EVA et +95% pour la formulation EVA AP760 20%. Il est également remarqué que la diminution de la vitesse de propagation de l'AP760 dans l'EVA pour un câble simulé non soumis à une intensité n'est plus observée lors de l'application d'une intensité équivalente de

32A. Cette variation entraîne également une augmentation de la distance parcourue par la flamme lors de l'application d'une intensité équivalente de 32A (Figure 80).



Figure 79 : Suivi de la vitesse de propagation de la formulation EVA / AP760 (80%w / 20%w) par rapport à l'EVA en position horizontale pour différentes intensités.



Figure 80 : Distance détruite par la flamme en configuration verticale avant délamination de la gaine enflammée en fonction de l'intensité appliquée pour une formulation EVA (80%w) / AP760 (20%w).

Pour les formulations chargées à 30% en masse d'AP760, aucune propagation de flamme n'est observée, quelle que soit la situation testée (sans ou avec courant électrique). Après l'allumage, on observe la formation de charbon au niveau de la flamme. Cependant, dans le scénario avec courant électrique en position horizontale, on constate la séparation du charbon du conducteur au niveau de la flamme (Figure 81). L'élévation de température causée par l'effet Joule et la présence de la flamme réduisent la viscosité du matériau, ce qui entraîne sa délamination du conducteur.



Figure 81 : Délamination du char pour un câble possédant une gaine isolante en EVA/AP760 (70%w / 30%w) sous une intensité de 32Aeq soumis à la flamme.

Il est important de noter que l'application d'une intensité équivalente à 60A entraîne systématiquement la délamination du conducteur et de la gaine du câble simulé, quelle que soit la formulation utilisée.

#### b) <u>Elaboration de matériaux (Jet fire).</u>

À la suite des résultats obtenus sur le banc jet fire, une première étude a été réalisée afin de vérifier la reproductibilité des résultats sur un échantillon et de consolider les résultats précédemment obtenus. À cette fin, un matériau industriel de protection passive contre le feu (PFP - Passive Fire Protection) a été testé. La température de défaillance a été fixée à 427°C pour une durée d'essai d'une heure. Cette température correspond au point où l'acier commence à perdre significativement sa résistance, sans que sa microstructure ne soit trop altérée. Ce seuil est important car il permet d'évaluer la capacité des matériaux à maintenir leur intégrité structurelle dans des conditions de feu intense.

La Figure 82 présente les variations de température en fonction du temps pour la référence A qui a été réalisée en double (références A1 et A2). Les températures augmentent rapidement jusqu'à atteindre le critère de température de défaillance. Pour les échantillons A1 et A2, ce critère est atteint au niveau du thermocouple placé au centre de l'échantillon, respectivement à 1432 et 1266 secondes, démontrant ainsi une reproductibilité des temps (avec une déviation d'environ 6% ; Figure 82(c)). Ce test met en évidence la reproductibilité du banc jet fire à petite échelle.



Figure 82 : Température en fonction du temps pour les références (a) A1, (b) A2, et (c) comparaison sur le banc d'essai jetfire

Suite à ce résultat, la même référence a été évaluée lors du test jet fire à grande échelle au laboratoire Efectis en France, conformément à la norme ISO 22899-1:2007.

Il est important de noter que l'échantillon utilisé sur le banc était réalisé en une seule pièce, tandis que celui utilisé à grande échelle était l'assemblage de deux pièces, conformément aux exigences de la norme, comme illustré sur la Figure 83. Cette différence a un impact significatif sur les résultats de l'essai. En effet, la température à laquelle la défaillance est détectée a été atteinte après 540 secondes au niveau du thermocouple 5, situé dans la partie supérieure de la jonction (Figure 84 a), comparativement aux résultats obtenus sur le banc où la température de défaillance est atteinte après 1432 secondes (Figure 84 b).

Lors de l'essai jet fire, il n'est pas possible de suivre directement l'évolution de la surface de l'échantillon, car seule la boule de feu créée par l'impact du jet à haute vitesse sur le matériau et les débris en propulsion peuvent être observés. Cependant, une observation attentive de l'échantillon après l'essai confirme l'impact de la jonction sur les résultats obtenus (Figure 85). Malgré ces différences, les résultats restent intéressants, car la comparaison des courbes de température/temps enregistrées dans la zone éloignée de la jonction (près de la zone du brûleur) entre les deux essais permet une comparaison. Ces courbes ont été comparées aux températures maximales enregistrées à l'échelle réduite (avec une translation de l'origine pour obtenir une comparaison précise). On observe la même tendance entre les tests à grande échelle et à l'échelle du banc (Figure 86). Ces résultats valident notre approche, mais mettent en évidence les problèmes liés aux différences de configuration lors de l'essai. Cette observation a été confirmée avec un second échantillon qui a réussi le test jet fire. On observe une température inférieure à 300°C au bout d'une heure lors du test sur le banc, tandis que lors de l'essai jet fire, une température maximale de 405°C a été mesurée. Cependant, comme précédemment, les températures plus élevées sont mesurées au niveau de la jonction, et une bonne corrélation des températures est observée dans les zones éloignées de cette jonction (Figure 86) validant une nouvelle fois notre approche.



Figure 83 : schémas précisant la localisation des thermocouples lors de l'essai Jetfire.



Figure 84(a) : Courbes temps/température enregistrées lors du test d'incendie à grande échelle. (b) Comparaison entre les résultats obtenus sur le banc d'essai et ceux obtenus sur l'essai jet fire à grande échelle des courbes temps/température enregistrées à l'emplacement atteignant la température de défaillance (les temps les plus courts ont été sélectionnés).



Figure 85 : Photo après l'essai jet fire à grande échelle réalisé par Efectis France



Figure 86 : Comparaison des courbes temps/température enregistrées lors des tests d'incendie à l'échelle du banc d'essai et à grande échelle, loin de la zone de jonction.



Figure 87 : (a) Courbes temps/température enregistrées lors du test d'incendie à grande échelle. (b) et (c) Comparaison entre les résultats obtenus sur le banc d'essai et ceux obtenus sur l'essai jet fire à grande échelle des courbes temps/température enregistrées à l'emplacement atteignant la température de défaillance.

#### III. Conclusions et perspectives.

Ce chapitre a présenté le développement de nouveaux protocoles et tests incendie pour caractériser le comportement au feu des matériaux. Différents bancs d'essai ont été conçus, dessinés, assemblés et validés afin de garantir des résultats fiables pour l'étude et la compréhension des phénomènes en jeu. Le premier banc d'essai original a permis d'accroître les connaissances sur l'impact du courant électrique sur le comportement au feu des matériaux. Il a permis de visualiser l'effet d'une défaillance sur le comportement d'un câble électrique en cas d'incendie. Le courant électrique génère un chauffage supplémentaire dans le matériau via le fil de cuivre, ce qui modifie son comportement au feu (test de propagation de flamme et test de propagation de la chaleur). Cette étude a également permis d'observer le comportement de matériaux ignifugés utilisés comme gaine de câble électrique et l'impact de l'application d'un courant sur les systèmes intumescents réduisant ainsi leur efficacité.

Le deuxième banc d'essai simule l'essai jet fire décrit dans la norme ISO 22899-1:2007. Il établit une corrélation directe entre l'échelle réelle et l'échelle du banc en termes de courbe temps-température. Ce banc d'essai permet également d'intégrer une jonction verticale sur l'échantillon pour imiter les effets d'un assemblage testé à grande échelle. Grâce à cette installation, le test jet fire développé au laboratoire peut capturer les courbes tempstempérature du test jet fire à grande échelle et fournir des prédictions sur le comportement au feu d'un échantillon à grande échelle. Il permet également d'identifier certains phénomènes tels que la fissuration, le percement ou l'explosion causée par une poche de gaz lors de l'essai, apportant des connaissances sur le comportement du matériau et permettant d'optimiser les systèmes.

Ce chapitre met en évidence l'importance du développement de nouveaux matériaux pour répondre aux scénarios d'incendie. Pour évaluer la performance de ces matériaux, des essais normés sont souvent nécessaires, mais ils peuvent être coûteux et longs à réaliser.

La conception de bancs d'essai instrumentés à petite échelle devient essentielle pour répondre à des problématiques spécifiques, surtout lorsqu'aucun essai normé n'est disponible pour un scénario donné. Ces bancs permettent de reproduire les conditions du scénario d'incendie, facilitant ainsi l'évaluation des performances des matériaux et la compréhension des mécanismes en jeu. Cette méthodologie de conception de bancs d'essai peut être appliquée dans différents contextes, en réduisant l'échelle d'un test normé pour réduire les coûts et le temps de réalisation, tout en améliorant la compréhension des phénomènes, ou en développant des bancs pour simuler des scénarios originaux.

Les recherches réalisées ont démontré la possibilité de reproduire des scénarios originaux à petite échelle, ce qui a permis d'approfondir la compréhension des phénomènes en jeu et d'observer le comportement au feu de matériaux, comme les câbles électriques,

dans des conditions spécifiques. Par exemple, des phénomènes tels que le délaminage du système ou la propagation de la flamme le long du câble lors d'une intensité de dysfonctionnement ont été étudiés avec succès.

Une deuxième étude a confirmé la faisabilité de la réduction d'échelle, en démontrant que les essais à petite échelle pouvaient fournir des résultats pertinents et représentatifs par rapport aux essais réalisés à l'échelle réelle. Ces avancées sont cruciales, car elles contribuent à une meilleure compréhension des phénomènes liés aux incendies.

Il convient également de souligner l'importance de l'utilisation de différents instruments, tels que des caméras infrarouges spécifiques ou encore de thermocouples, au cours des essais. Ces outils permettent d'acquérir des données quantitatives exploitables dans le cadre du développement et de la validation de modèles numériques des phénomènes observés dans des conditions de test. Cette approche s'avère parfois irréalisable lors d'essais à l'échelle réelle.

Cette connaissance accrue ouvrira la voie au développement de nouveaux matériaux visant à accroître la sécurité incendie et à mieux protéger les personnes et les biens contre les risques d'incendie. En définitive, cette approche scientifique offre de nouvelles opportunités pour renforcer les mesures de sécurité incendie et contribuer à une meilleure protection de la société contre les dangers liés aux incendies.
# Publications:

Fire behavior of simulated low voltage intumescent cables with and without electric current.

Journal of Fire Sciences 35, 179-194 (2017).

J. Sarazin, P. Bachelet, S. Bourbigot.

Jetfire lab : Jetfire at reduced scale

Journal of Fire Sciences 2021 Vol. 39 Issue 6 Pages 455-476.

J. Sarazin, E. Franchini, A. Quere, V. Drean, R. Chiva, S. Bourbigot.

### Fire behavior of simulated low voltage intumescent cables with and without electric current

Journal of Fire Sciences Volume: 35 issue: 3, page(s): 179-194

Authors:

Johan Sarazin, Pierre Bachelet, Serge Bourbigot R<sub>2</sub>Fire Group/UMET-UMR CNRS 8207, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), Villeneuve d'Ascq, France

#### Article info

Keywords: Cable Electric current Intumescence EVA

#### Abstract.

Many circumstances can lead to an electrical fire. It is then helpful to reproduce those circumstances in laboratory conditions to duplicate fire scenarios in order to increase knowledge and to develop safer and flame-retarded materials and electrical systems. Our approach was to develop specific bench scale tests. The mass loss cone calorimeter coupled with Fourier transform infrared was used to mimic a fire scenario on simulated low voltage cable (flame-retarded polymer molded around copper wire) and to characterize the gas phase. The electric current creates an additional heating condition (Joule effect) which can modify the decomposition of the flammable material (e.g. the cable jacket made in thermoplastic), and so its fire behavior in case of fire. It is the reason why we performed the experiments mimicking different fire scenarios with and without electric current. Specific test was also developed to investigate the flame spread and the delamination of the polymer around the wire. The bench scale tests presented in this article were applied on intumescent polymers (ethylene-vinyl acetate containing commercial intumescent additive). The results were discussed with a special emphasis on the influence of electric current on the fire behavior.

#### Introduction

According to a recent NFPA report of 2013[1], an estimated 47,700 home structure fires reported to US fire departments in 2011 involved electrical failure or malfunction as a factor contributing to ignition. These fires resulted in 418 civilian deaths, 1570 civilian injuries, and US\$1.4 billion in direct property damage. Non-home electrical fires in 2011 were estimated at 16,400, with associated losses of 13 civilian deaths, 243 civilian injuries, and US\$501 million in direct property damage. The most inclusive and direct interpretation of "electrical fire" is a fire involving some type of electrical failure or malfunction. Any equipment powered by electricity can have such a failure. Polymeric materials are very often involved in such fires and so it is paramount to investigate their fire behavior in those conditions. Among them, electrical cables are potential combustible materials which can spread fire along cable trays.

The electrical cables are used in different fields, with different requirements and different environments. Many circumstances can lead to the degradation of the insulation system of an electrical cable. The insulation sheath to electrical cables can be ignited by an external source; however, according to the power supply, the applied electric field, the composition of the conductor and of the insulative material, different failures can occur such as a short-circuit, heating, sparks, or electrical arcing [2][3].

The short circuits can come from an unfortunate human action (punching of a cable), an avalanche failure mechanism, or birth of electrical tree. The avalanche failure mechanism is caused by an electron initially injected to the cathode. The electron is accelerated toward the anode under the influence of an electric field and receives sufficient energy to release another electron by ionization. If the mechanism continues, the local concentration of high energy electron increases, creating a conductive road between the electrodes. The birth of electrical tree is caused by an internal electrical discharge, locally destroying the material by forming very fine channels. In short, medium, or long term, this mechanism will lead to electrical breakdown that is a consequence of the formation of a conductive path.

Additional heating can be generated by the Joule effect, which can be due to a partial disconnection, an overcurrent, or by a relaxation phenomenon under alternative current. Electrical arcs can come from a reduction of the dielectric properties of the sheathing, the presence of moisture and/or a conductive dust deposit or of an overvoltage. This additional

heating of the conductor caused by Joule effect can modify the fire behavior of the material, but it is not taken into account in conventional tests (ISO5660, EN50399). Hence, it makes sense to reproduce this additional heating in laboratory conditions to investigate the modification of the fire behavior of the formulation used for insulation sheath. It should increase our understanding and should permit to develop safer and flame-retarded materials for electrical systems.

In recent years, concerns have been widely expressed about the inherent toxicity of halogenated flame retardants used for decades in electrical and electronics applications. If these formulations limit the spread of fire, they significantly hinder the rescuers because of the opacity of smoke released and cause extensive damage due to the presence of corrosive vapors [4]. These factors lead to an increasing demand of non-halogenated flame retardants in electrical and electronics applications. Thus, phosphorus derivatives are more and more used in polymeric materials thanks to their high efficiency and their reasonable loading. In addition, they are widely used in intumescent systems.

In this article, a small scale test developed in our lab[5] and a mass loss calorimeter (MLC) coupled with a Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer were used for the evaluation and characterization of cables. In order to test our own materials developed in the laboratory, an experimental protocol to prepare "homemade cable" was set up. It permits to mimic the fire behavior of real low voltage cables. The simulated cables are constituted of an external cable jacket composed of intumescent ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymer molded around a copper wire.

The bench scale test results are presented in the first section of the article. In the second section, simulated cables are evaluated according to the above test. The results are presented and discussed with a special emphasis on the influence of electric current on the fire behavior.

#### 1. Experimental: materials and bench scale test

#### 1.1 Materials

EVA copolymer containing 28 wt% of vinyl acetate (EVA) was supplied by Arkema. Exolit AP 760 is a non-halogenated flame retardant (FR) based on ammonium polyphosphate (APP); Exolit AP760 in white powder was supplied by Clariant. When incorporated within a polyolefin, this compound develops an intumescence phenomenon when a heat source is applied [6]. AP760

develops its effectiveness through phosphorus/nitrogen synergism. The concept of intumescence relies upon the formation of an expanded carbonized layer on the surface of the polymer during thermal degradation. This layer acts as an insulating barrier limiting heat and mass transfers in the material [7]. Two formulations were evaluated: (1) 20wt% and (2) 30wt% of AP760 were incorporated into EVA. Those formulations were prepared using a Brabender mixer 350/EH at a shear rate of 50 r/min and at 180°C. EVA was melted for 5 min, afterward AP760 (20wt% or 30wt%) was incorporated in EVA and the formulation was mixed for 15 min (total duration of 20 min). Virgin EVA and the two FR formulations are molded around a copper wire using a hot press according to the protocol described in Figure 1. Two molds were used, a first one of  $520 \times 100 \times 3$  mm<sup>3</sup> to make a plate containing conductors which will be tested at MLC (Figure 2). The simulated cables were manufactured using a hydraulic press. In both cases, the principle is the same: the conductors are placed in a guide and attached to a tensioner mechanism to obtain a fully extended set of parallel wires. Then, the formulation is placed into the mold and is thermoformed in the press (180°C for pure EVA and 200°C for formulations containing AP760).



Figure 1. Experimental protocol to make simulated cables.



Figure 2. (a) Molded cables and (b) molded plate containing wires for MLC experiments.

#### 1.2 Mass loss cone coupled with FTIR.

MLC (Fire Testing Technology) coupled with FTIR Spectrometer were used to characterize the gas phase of samples upon burning. The experiments were performed according to the procedure defined in ASTM E 906 (except FTIR, which is not included in the standard). The equipment is identical to that used in oxygen consumption cone calorimetry (ASTM E-1354-90), except that a thermopile in the chimney is used to obtain heat release rate (HRR) rather than employing the oxygen consumption principle. Our procedure involved exposing plates in horizontal orientation. Samples were placed on a ceramic backing board at a distance of 25 mm from cone base. The external heat flux was of 35 kW/m<sup>2</sup> and the experiments were performed with piloted ignition and by submitting or not the sample to an electric current of 32 A. MLC was used to determine the following main fire properties: HRR as a function of time, peak of heat release rate (pHRR), time to ignition (TTI), and total heat release (THR). When measured at 35 kW/m<sup>2</sup>, HRR, THR, and TTI values are reproducible to within ±10%. Experiments were performed in triplicate to ensure repeatability of results. To investigate the gases released during MLC experiment, MLC was connected to a Fourier transform infrared spectrometer (MLC-FTIR).

Referring to previous work, gas phase FTIR spectroscopy has the potential to measure almost all volatiles on a continuous basis during fire[8][9]. The calibrated FTIR spectrometer used is from Thermo Scientific<sup>™</sup> (Antaris<sup>™</sup> industrial gas system (IGS) equipped with a gas cell with an optical pathway of 2 m long). Temperature and pressure must be taken into account in order to obtain accurate and repeatable results. Numerous studies report the influence of temperature and pressure on infrared absorption spectra [9]. Here, the gas cell is maintained at 185°C and the pressure inside the cell is set to 652 torr. Gas picking pistol and transfer line were provided by M&C<sup>®</sup> Tech Group. The transfer line between MLC and FTIR is 2 m long and was heated at a constant temperature of 180°C to avoid condensation in the transfer line. It has been shown that the optimum set temperature for this kind of sampling and analysis is 180°C [10]. Furthermore, this temperature is less than the gas cell temperature to avoid condensation in the gas cell. To get constant transfer line temperature, two temperature controllers were installed. Before analyzing the gases by FTIR, soot particles were filtered off by two different heated filters (2 and 0.1 µm). Filters consist of glass fibers and ceramic, respectively. The gases are analyzed online quantitatively and qualitatively with OMNIC software. The methodology of quantification has been developed in the laboratory, and the

quantification is then performed using TQ Analyst software. Spectra have to be recorded at different concentrations of specific gases with the same conditions such as a cell temperature of 185°C, a pressure of 652 torr, an optical path length of 2 m, and the spectral range from 650 to 4500 cm<sup>-1</sup>. Then the area under the peaks of characterized absorbance bands is linked with the concentration of release gases. For it, representative spectral region has been chosen for each gas to minimize interferences with other gases to create a method, and representative regions in the spectra of the selected gas have to be chosen and interactions with other gases have to be taken into account. Using MLC-FTIR, the following gases can be quantified: water, carbon monoxide, carbon dioxide, acetic acid, methane, and ethane. Quantification is reproducible within ±10%. MLC-FTIR experiments were performed twice to check the repeatability of the obtained results. The calibration was done by Thermo Scientific using the Fire Science Method and Calibration to analyze toxic gases in the combustion of building materials according to the standard ISO 19702:2006. The method can be used with cone calorimeters, smoke boxes, or ambient sampling of combustion experiments.

#### 1.3 Flame spread test.

All the existing standardized test measure flame spread of bundles of cable after ignition by a burner. The cables can be disposed in horizontal or vertical positions and are tested power down. Based on this, a small scale test was developed to study the fire behavior of a simulated cable with the possibility to work under voltage. The purpose is to investigate the influence of the electric current on the flame spread. Before developing a flame spread test, it is necessary to determine all possible scenarios involving an electrical cable in nominal operation or not. In the study, the conductor section used is 1.5 mm<sup>2</sup>. The first parameter to be examined is the intensity that can cross a 1.5-mm<sup>2</sup> cable. In nominal operation, a 1.5-mm<sup>2</sup> conductor is traversed by intensity as high as 16 A. On a circuit with a non-adapted protection, the section of the conductor can be traversed by a higher current. In the worst cases, such as a bad connection or facility with inadequate protection, a cable with 1.5 mm<sup>2</sup> conductor cross section may be connected to a system originally intended for a 6 mm<sup>2</sup> (32 A). During a default, secondary security organs are the main differential circuit breaker to limit the current driven by the conductor. On some installations, the main GFCI (Ground Fault Circuit Interrupter) can reach a 65-A breaking intensity, which can induce intensity in a 1.5-mm<sup>2</sup> conductor up to four times its rated current. The second parameter to be examined in a fire scenario is the ignition

occurring in relation to the electrical supply of the cable. The probable scenarios are ignition of the cable before, simultaneously or after powering on. The ignition of the cable after powering on is representative of fire safety cables. The ignition of the cable simultaneously with the electric power-up may correspond to a scenario where the cable is responsible for the fire. A fault in the electrical cable causes a sufficient dysfunction (significant heating, electric arc, and so on) to ignite the insulating sheath. The ignition of a cable after powering on is the most common case. There are two possibilities: the ignition of the insulation sheath is caused either by a dysfunction or by an external fire source. According to a preliminary study, it has been decided to perform the tests with a higher intensity than the nominal one as no significant differences in terms of fire behavior were observed when working at lower or equal intensity.

Also, it was required for the different tests to apply the intensity before starting the test and to wait for the stabilization of the system. In this work, a small scale test developed in the lab was used for the evaluation of the fire spread along the cables, without and with electric current, in horizontal or in vertical position. The description of the test is shown in Figure 3 with two different setups in horizontal and vertical positions. The burner is a Bunsen burner fed by 200 mL/min of propane and delivering in those conditions a calibrated blue flame. The test is performed in natural convection under a hood without any extraction, with and without electric current (current of 32 or 60 A). The measured parameters are as follows: flame spread rate (electric current of 0 and 32 A) and time to delamination (electric current of 60 A).



Figure 3. Description of the flame spread test in horizontal and vertical positions.

#### 2 Results and discussion

#### 2.1 Mass loss cone coupled with FTIR.

The concept of intumescence involves the formation of an expanded char at the surface of the polymer during thermal degradation. This char exhibits a multi-cellular structure and acts as an insulating barrier limiting heat and mass transfer [11][12].

The intumescent formulations were first evaluated by mass loss calorimetry on plates containing or not copper wire to compare the conventional test (without conductor) with the test with electric current (with conductor). Note that no significant effect was detected on the material with and without copper wire (no electric current was applied) and it is not commented in the following. An electric current of 32 A is applied to the plate containing copper wire to evidence the effects of the current on the fire behavior of the formulations. In both cases, the incorporation of AP760 in EVA reduces dramatically the pHRR. The formulation filled with 20wt% AP760 exhibits a pHRR decrease by 54% and that filled with 30wt% AP760 exhibits 77% decrease of the pHRR (Figure 4). THR is decreased by 23% for the formulation filled with 30wt% AP760 but no significant decrease is observed for the 20wt% loaded formulation.



Figure 4. HRR as a function of time of EVA and FR EVA with and without an electric current of 32 A with forced ignition (external heat flux =  $35 \text{ kW/m}^2$ ).

When a current of 32 A is applied, two significant effects can be observed: diminution of the TTI and of the THR. The TTIs of the EVA and FR formulations are shorter when the current is on: TTI decreases from 60 to 41 s for neat EVA, from 43 to 20 s for 20wt% AP760 formulation, and from 53 to 31 s for 30wt% AP760 formulation. This decrease can be explained by the fact that when power is on, the material undergoes an additional heating due to the

Joule effect leading to a faster decomposition and therefore to a decrease of the TTI (assuming there is no change of the thermo-optical properties of the sample). The other effect of the current is the reduction of THR of neat EVA and of the two intumescent formulations. For the neat EVA, THR is reduced from 93 to 72 MJ/m<sup>2</sup>; at 20wt% loading of AP760 in EVA, THR is reduced from 91 to 47 MJ/m<sup>2</sup>; and at 30wt% loading in EVA, THR is reduced from 71 to 40 MJ/m<sup>2</sup>. It is an unexpected result (THR is decreased by about 45% for the intumescent materials) because it was reasonable to assume that an additional heating should lead to a faster and more complete decomposition of the materials. For the neat EVA, it is only decreased by 20% and so it is much less than in the case of intumescent materials. It is easily explained by the fact that the quantity of polymer is less because it contains the copper wire. For the intumescent materials, the less quantity of polymer cannot explain the huge decrease of THR. It is then assumed that the additional heating inside the materials permits to fasten the intumescent reactions and hence the development of the char. The combustion of the material stops in shorter times and so THR is decreased.

When comparing the evolution of the expansion of the carbon shield obtained by MLC, a relatively low expansion of the carbonaceous layer is observed for the formulation containing 20wt% AP760 (Figure 5). For the formulation loaded at 30wt% of AP760, a much higher expansion than that of the formulation containing 20%AP760 is observed for the scenario without current. With current, the expansion is strongly reduced. We also note that the conductor is outside the residue.



Figure 5. Residues after MLC experiments with forced ignition for the formulations EVA/AP760 (external heat flux =  $35 \frac{kW/m^2}{}$ ).

Char's morphology of the above residues is examined by optical microscopy (Figure 6). We can distinguish that the size of the cells depends on the scenario. For formulation at 20wt% of AP760, the cells' size is bigger and their number is less than that observed for the formulation containing 30wt% of AP760 (Table 1). Regarding the formulation containing 30wt% of AP760, smaller cells are observed for scenario with current. Indeed, the faster intumescent reactions promotes bubbling and hence the apparition of smaller cells. The morphology of the residue obtained for the scenario AP760 20wt% with electric current is not shown here because we only observe a non-expanded carbonaceous skin with the copper wire outside of the structure.

EVA/AP760(20%w)	EVA/AP760(30%w)			
With forced ignition No current	With forced ignition No current	With forced ignition 32A		
		Partition and		
	8538			

*Figure 6.* Char morphology observed after analysis of formulations EVA/AP760 with MLC with forced ignition (external heat flux of 35 kW/m<sup>2</sup>).

Table 1. Cells' size observed after testing the EVA/AP760 formulations at MLC (external heat flux of 35kW/m<sup>2</sup>)

	EVA/AP760 (20wt%)	EVA/AP760 (20wt%)	EVA/AP760 (30wt%)
Dimension max (mm)	With forced ignition, no current $3.05 \times 0.50$	With forced ignition, no current 1.60 $ imes$ 0.60	With forced ignition, 32 A $0.70 \times 0.20$
(±0.05 mm) Dimension min (mm) (±0.05 mm)	0.80 imes 0.50	0.40 imes 0.30	0.25  imes 0.15

EVA: ethylene-vinyl acetate; MLC: mass loss calorimeter.

To further investigate the effect of the electric current, the gas phase was examined to characterize the decomposition products according to the MLC fire scenario. The identification of the different gases released by the decomposition of EVA is consistent with the work described in the literature [13] (Figures 7 and 8). When applying a heat flux of 35 kW/m<sup>2</sup>, the C=O stretching in the region around 1810–1790 cm-1 and OH bending around 998 cm<sup>-1</sup> corresponding to acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH), water (H<sub>2</sub>O) with broad bands around 3900– 3500 cm<sup>-1</sup>, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) corresponding to the absorption bands around 2357–2310 cm<sup>-1</sup>, methane (CH<sub>4</sub>) with a peak around 3030–990 cm<sup>-1</sup>, and ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) with a peak around 995-985 cm<sup>-1</sup> was observed. Methane and ethylene come from the scission of the linear polyene formed after the deacetylation of EVA.



*Figure 7.* Evolving gases of combustion of EVA measured by MLC connected to FTIR (without electric current with forced ignition external heat flux = 35 kW/m<sup>2</sup>).



Figure 8. Quantification by FTIR of the gases generated by the combustion of EVA (without electric current, external heat  $flux = 35 \text{ kW/m}^2$ ).

For the EVA-AP760 formulations, acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), carbon monoxide (CO), methane (CH<sub>4</sub>), ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), and water (H<sub>2</sub>O) were mainly detected. Additional other gases are also released in lower amount including ammonia (NH<sub>3</sub>) characterized by a peak at 1070 cm<sup>-1</sup> and nitric oxide (NO) characterized by a peak at 1900 cm<sup>-1</sup> (Figure 9).



Figure 9. Evolving gases of combustion of EVA/AP760 measured by MLC connected to FTIR (without electric current with forced ignition external heat flux =  $35 \text{ kW/m}^2$ ).

The first step (before ignition) is characterized by the release of CH<sub>3</sub>COOH, CO, H<sub>2</sub>O, and NH<sub>3</sub>. The evolution of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> is also observed, but the measured concentrations are much lower compared to neat EVA. The thermal degradation of APP takes place releasing water and ammonia: it corresponds to the condensation of APP into ultraphosphate and also to the formation of phosphoric acid groups. It leads to the release of NH<sub>3</sub> and water upon heating and before the ignition (Figure 10).



Figure 10 : Quantification of the evolving gases of combustion of EVA/AP760 20wt% and 30wt% measured by MLC connected to FTIR (without electric current external heat flux = 35 kW/m<sup>2</sup>).

The second step (from ignition to flame out) is characterized by a rapid increase of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and NO (oxidation of ammonia into NO) concentration, while the concentration of CH<sub>3</sub>COOH and NH<sub>3</sub> drops down to zero after the ignition. The release of CO during the flaming process is correlated with the incomplete combustion of hydrocarbons.

The APP acts as an acid source during the pyrolysis of the polymer. A protective layer is formed by the reaction between the polyphosphoric acid and the char former. The protective layer consists of interpenetrated networks of carbon and phosphorous oxides[14]. According to the previous work in lab[15], part of the liberated ammonia could react with the carbonaceous species to form nitrogenized aromatic species reinforcing the expanded protective layer[16].

The concentration of ammonia and nitric oxide released depends on the APP concentration and on the scenario (with or without electric current) (Figure 11). To make a comparison, the concentration of the gas was calculated by taking into account the actual weight of the samples (without conductor). Concurrently to the augmentation of the APP content for the scenario without electric current, a significant decrease in the maximum concentration of NO and NH<sub>3</sub> as well as the total amount of NO was observed. For the scenario with electric current, the same trend regarding the maximum concentration of NO and NH<sub>3</sub> was observed. The only difference is that the total amount of NH<sub>3</sub> increases significantly when the APP loading increases. Comparing the scenarios with and without electric current, for the formulation containing 20wt% AP760, an increase in the maximum concentration of NO for the scenario with electric current was observed. For the formulation containing 30wt% of AP760, NO and NH<sub>3</sub> concentrations follow the same trend as for the formulation containing 20wt% of AP760. In the scenario with a sample containing the copper wire, when an electric current is applied, a significant increase in the concentration of NO and NH<sub>3</sub> in the gas phase was observed. This increase could be explained both through the heating of the conductor caused by Joule effect which lowers the viscosity of the char and prevents the evolving gases to be trapped in the intumescent structure (low internal pressure making lower expansion of the char) and through the dilation of the copper wire which creates cracks in the intumescent structure, releasing trapped gases.



Figure 11. Evolution of the concentration of NO and NH3 for the formulation EVA/AP760 (without electric current, with forced ignition external heat flux = 35 kW/m2).

#### 2.2 Flame spread test.

The formulations were first evaluated using the flame spread test developed in our group. Note that the experiments were made in horizontal and vertical positions. An electric current of 32 A is applied to the conductor to examine the effects of the current on the flame spread.

Four scenarios were investigated by changing the current intensity (0 and 32 A) and the orientation (horizontal or vertical). The heating due to Joule effect accelerates the material degradation rate and thus increases the flame spread. For the 20wt% AP760 formulation and in the horizontal scenario, with or without current, the same propagation rate as that of the virgin EVA was observed (Table 2).

	EVA	EVA/AP760 (20wt%)
Propagation rate (cm min <sup><math>-1</math></sup> ) I = 0 A	3.0 ± 0.5	2.5 ± 0.4
Propagation rate (cm min <sup>-1</sup> ) I = 32 A	4.9 ± 0.7	$5.0 \pm 0.7$

Table 2. Propagation rate for EVA and EVA/AP 760 20wt% in horizontal position.

EVA: ethylene-vinyl acetate.

In vertical position, the dripping of the intumescent formulation (20wt% AP760) extinguishes rapidly the cable, which makes impossible to measure the propagation rate. Nevertheless, it is noteworthy that the burnt length is higher when current is applied (Figure 12).



Figure 12. Residue after flame spread test for EVA/AP 760 20wt% in vertical position, without and with current.

For the 30wt% AP760 formulation and for the four scenarios (horizontal and vertical positions, without or with electric current), no flame spread is observed. After the ignition, a char formation at the flame level was observed, but we note, for the scenario with electric current and in horizontal position, the separation of the char from the conductor at the flame level (Figure 13) was observed. The temperature rise caused by Joule effect and by the flame lowers the viscosity of the material which makes it to separate from the conductor.



Figure 13. Residue after the flame spread test for EVA/AP 760 30wt% in horizontal position.

Using the same setup as above, a high electric current of 60 A was applied without igniting the sample. The objective is to examine whether the time of delamination can be significantly modified by the composition of the sheathing like in the case of previous works,<sup>5</sup> where it was noted that the incorporation of zinc borate in EVA/ATH blend avoids the delamination. In this case, the AP760-based formulation delaminates from the conductor after the same duration than for neat EVA. So, the heating due to Joule effect provokes the sheath delamination (Table 3).

Table 3: Time to delamination measured at 60 A according to the flame spread test without open flame in horizontal position and in vertical position.

Time to delamination (s)	EVA	EVA/AP760 (20wt%)	EVA/AP760 (30wt%)
Horizontal position	89 ± 13	92 ± 14	96 ± 14
Vertical position	$90 \pm 14$	$70 \pm 11$	$110 \pm 17$

EVA: ethylene-vinyl acetate.

#### **Conclusion**

In this work, new protocols and fire tests were developed to characterize the fire behavior of intumescent EVA-based formulations mimicking insulation sheath of electrical cable. Those tests enabled to investigate the role of electric current on the fire behavior of materials. The incorporation of intumescent system significantly improved the fire behavior of the EVA. The electric current causes an additional heating in the material through the copper wire which modifies the fire behavior of the material (MLC and flame spread test). It changes the concentrations of the evolved gases because of this additional heating lowering the viscosity of the intumescent char (limited trapping effect of the gases in the char). At the flame spread test, the additional heating of the conductor caused by Joule effect causes char delamination.

#### **Acknowledgements**

The author(s) disclosed receipt of the following financial support for the research, authorship, and/or publication of this article: This work has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's H2020—the Framework program for Research and Innovation (2014-2020)/ERC Grant Advances Agreement no. 670747—ERC 2014 AdG/FireBar-Concept.

#### **References**

[1]. Hall, JR. Home electrical fires. Quincy, MA: National Fire Protection Association, 2013.

[2]. Lahoud, N. Modeling aging organic insulation under electrical stress, Application to the reliability of materials. PhD Thesis, 2009, http://hal.archives-ouvertes.fr

[3]. Novak, CJ, Stoliarov, SI, Keller, MR. An analysis of heat flux induced arc formation in a residential electrical cable. Fire Safe J 2013; 55: 61–68.

[4]. Auber, R, Atlani, C. Prévention des accidents électriques. Technique de l'ingénieur, Réf D5100VI, http://www.techniquesingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-reseaux-et-applications-tiadc/archive-1/prevention-des-accidentselectriques-d5100/

[5]. Bourbigot, S, Sarazin, J, Bachelet, P. Small scale evaluation and characterisation of simulated low voltage cables with and without electric current. Fire Mater 2015; 12: 12–22.

[6]. Delaval, D. Development and intumescent flame retardant system for characterization of polypropylene recycled. PhD Thesis, 2009, https://ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/393a4921-8908-46b9-848d-d6622b57fe3d

[7]. Le Bras, M, Bourbigot, S, Camino, G. Fire retardancy of polymers: the use of intumescence. Oxford: Elsevier, 1998, p. 65

[8]. Louise, C. Speitel, Fourier transform infrared analysis of combustion gases. J Fire Sci 2002; 2: 349–371.

[9]. Stec, AA, Fardell, P, Blomqvist, P. Quantification of fire gases by FTIR: experimental characterisation of calibration systems. Fire Safe J 2011; 46(5): 225–233.

[10]. Hakkarainen, T, Mikkola, E, Laperre, J. Smoke gas analysis by Fourier transform infrared spectroscopy—summary of the SAFIR project results. Fire Mater 2000; 24 101–112.

[11]. Delobel, R, Bourbigot, S, Duquesne, S. Comportement au feu des composites. Technique de l'ingénieur. Réf. AM5330, http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/caracterisation-et-proprietes-d-usage-des-composites-42144210/comportement-au-feu-des-composites-am5330/

[12]. Alongi, J, Han, Z, Bourbigot, S. Intumescence: tradition versus novelty. A comprehensive review. Prog Polym Sci 2015; 51: 28–73.

[13]. Marcilla, A, Gomez, A, Menargues, S. TG/FTIR study of the thermal pyrolysis of EVA copolymers. J Anal Appl Pyrolysis 2005; 74: 224–230.

[14]. http://www.flameretardants-online.com/web/en/106/109.htm, 2015

[15]. Delobel, R, Bourbigot, S, Le Bras, M. Invariant values of kinetic parameters—evaluation of fire retardancy application to the PP-APP/PER system. Macromol Symp 74: 59–69.

[16]. Bourbigot, S, Le Bras, M, Delobel, R. Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: study of the carbonaceous structures using solid state NMR. J Chem Soc Farad Trans 92: 149–158.

Original Research Article



## Jetfire lab: Jetfire at reduced scale

Journal of Fire Sciences 2021, Vol. 39(6) 455–476 © The Author(s) 2021 Article reuse guidelines: sagepub.com/journals-permissions DOI: 10.1177/07349041211037192 journals.sagepub.com/home/jfs



#### Johan Sarazin<sup>1</sup>, Elsa Franchini<sup>2</sup>, Virginie Dréan<sup>3</sup>, Roman Chiva<sup>3</sup>, Serge Bourbigot<sup>1,4</sup>

Date received: 31 May 2021; accepted: 14 July 2021

Article info

Jetfire Bench scale

Passive fire protection

Similitude

#### Abstract

This article addresses the development of a bench-scale test (jetfire lab) mimicking the fire exposure of the large-scale jetfire facility. An experimental approach was addressed to develop direct correlation and to validate the similitude between bench-scale test and large-scale jetfire. Comparisons were made by testing Zaltex passive fire protection material in the form of panels. Novel setups were designed to make the jetfire lab able to measure time/temperature curves similar to those obtained at a large scale. The assembly of the tested samples was also investigated. An experimental protocol was elaborated to consider the junction between parts of the sample at the reduced scale. Direct correlation was found between the large and the bench scale and it was evidenced that jetfire lab can be used for preliminary study and development of new thermal barriers for fire protection.

#### Introduction

The history of fire regulation is often linked to a catastrophic accident. The large fire happening in the offshore platform Piper Alpha (6 July 1988) led to a new test procedure after

understanding and analyzing the accident [1][2]. Large-scale facility and test protocol were then established to evaluate the fire resistance of passive fire protection (PFP) systems against intense thermal and erosive conditions in jetfires [3]. It is now applied as a standard to

certify the fire performance of passive protection materials used in petrochemical and oil and gas facilities.

In a general manner, fire tests are used in the fire safety field to evaluate the reaction and/or the resistance to fire of materials. They are usually performed at large scale to capture completely, or as much as possible, the effects of a given fire scenario in terms of thermal exposure and incident conditions such as velocity imparted to the tested system. However, those tests are time-consuming, expensive, and must be performed with specific installations. Facing this situation, preliminary fire tests at reduced scale can be proposed to address this issue and to achieve a better understanding of the fire behavior of materials[4-6]. Based on previous work[7] and considering extreme fire scenarios[8][9], the motivation was to develop a jet fire facility at reduced scale (or in other words a jetfire lab) to investigate the fire performance of passive protection materials. Jetfire at such reduced scale is scarce in the literature[10] and a bench-scale test devoted to jetfire scenario does not exist except an attempt by Wighus that developed a bench-scale test to screen materials for final certification preparation[11].

This article is organized in three parts. The first part is devoted to the development of jetfire at a reduced scale based on an experimental approach. The second part deals with the investigation of similitude between the small-scale bench and real-scale jetfire (ISO 22899-1:2007 "Determination of the resistance to jet fires of passive fire protection materials"). The third part examines the effect of junction in assembled samples on testing.

#### 1. <u>Development of a bench scale test mimicking the jet fire scenario.</u>

The determination of the resistance to jetfires of passive protection materials is described in the dedicated Standard ISO 22899-1:2007[3]. The goal of this standard is to simulate the thermal and mechanical loads resulting from high-pressure releases of flammable gas, pressure-liquefied gas, or flashing liquid fuels for validating the performance to jetfires of PFP[12][13]. The configuration of the real-scale jet fire facility used in this work is illustrated in Figure 1 (note that different setups are allowed according to the standard). It consists of a propane burner delivering the required heat flux and velocity, a flame recirculation chamber, and a protective chamber. The sample is installed between two chambers on a 10-mm thickness steel plate. The mass flow of fuel delivered by the propane burner generates high convective and radiative heat fluxes that can reach local heat flux as

high as 350 kW/m<sub>2</sub> (total heat flux) [14]. The mass flow rate of the propane is 0.3 kg/s. Propane is used because it has a greater propensity to form soot compared to natural gas and it can, therefore, produce a flame of higher luminosity. High erosion forces are generated by releasing the gas jet at sonic velocity, 1 m away from the sample surface [15].

The steel plate used during the real-scale jetfire is instrumented using 18 thermocouples placed on its backside (Figure 2). This instrumentation allows to follow the temperature evolution as a function of time during the test at different locations. The criterion of performance is defined by a failure temperature and a critical time for a given material and application. The most common duration in internal configuration are 15, 30, 60, 90, and 120 min (higher times are sometimes required for specific applications). The failure temperature is defined according to the requirement for the equipment and the final use of the protection. For example, 400\_C is used as criteria for load-bearing steel structures [16].



*Figure 1. Scheme of the setup of real-scale jetfire: internal configuration.* 



Figure 2. Scheme of thermocouple locations for a given panel test specimen with impact of flame on thermocouple number 15 in internal configuration on standard test (dimensions in millimeters).

Regarding the complexity of this large-scale test for innovation or research and development (R&D) of a passive protection material (large panels of materials, consumption of propane, time needed for the test, safety ...), the strategy is to develop a bench-scale test to mimic the thermal exposure of the real-scale jet fire based on an experimental approach. It is, therefore, required that the temperatures reached during a test at the real scale on a calibrated sample. The easiest way was to use a virgin steel plate without any PFP material installed as calibration.

On a standard firejet, a hot zone and a cold zone can be distinguished. The latter corresponds to the impact zone of the jet on the plate: the high velocity of the jet creates high convection at the surface of the plate leading to lowering of temperature. Figure 3 shows the highest and lowest temperatures as a function of time reached during a jet fire test on the backside of the virgin steel plate 10 mm thick. It was recorded with Inconel thermocouples located on different locations on the back side of the steel plate as shown in Figure 2 and the setup corresponded to an internal configuration of standard test. On testing for 10 min, the temperatures of the steel plate jumped from ambient temperature to about 950°C (highest temperature) and from ambient temperature to about 550°C (lowest temperature).



Figure 3. Maximum and minimum temperatures observed on virgin steel plate during real-scale jetfire.

In a previous work, a bench-scale test was developed to mimic extreme fire scenarios and deliver heat fluxes from 150 kW/m<sup>2</sup> up to 400 kW/m<sup>2</sup> [17]. The bench-scale test was not designed initially to provide a correlation with the real-scale jetfire but to examine a specific behavior of intumescent coating undergoing high heat fluxes and permitting a fast temperature rise. It is the starting point of the further development addressed in this article and fully described in Figure 4. The bench-scale test was composed of two parts:

- The part A (Box A) has two functions: (1) flame stabilization and (2) calibration of heat flux.
- The part B (Box B) allows the evaluation of the samples with the application of a calibrated heat flux (enhancement was then applied here as shown in the next section).

A pneumatic cylinder controls Box A to Box B back and forth. To generate the selected heat flux, an "induced air" torch burner (AEM\_) was used. The pre-mixing air/propane release is fed by two Bronkhorst\_flowmeters (volumetric flow for air and mass flow for propane). The burner holder allows modifying the distance between the sample and the burner (from 15 to 25 cm), as well as the angle of flame impingement and the impact height. In this initial configuration, Box A was equipped with a gauge for measuring the imparted heat flux using a calibrated heat flux sensor (Sequoia\_) cooled down at 23°C (total flux range 50–400 kW/ m<sup>2</sup> and radiative flux range 50–500 kW/ m<sup>2</sup>).

To reach the objective in terms of thermal exposure, heat fluxes higher than 300  $kW/m^2$  must be applied on the sample exposed surface. On testing, the total heat flux is indeed estimated over 350 kW/ m<sup>2</sup>, which is consistent with the measurements done by Stolen [14]. Hence, the calibration method needed to be revised because the application of a flame with a high erosion force on the calibrated heat gauge leads to a degradation of the

latter and, therefore, it makes discrepancies on the measured value. An improved configuration was then designed as follows: (1) Box A was equipped with a steel plate 10 mm thick, similar to that used during real-scale jetfires, with temperature monitoring on the backside of the plate instead of the heat gauge and (2) the steel plate plays then the role of calibrating sample.



Figure 4. Complete description of Jetfire lab before the enhancement of the boxes A and B.

The two boxes were designed in steel (XC40 grade) for the frames and in calcium silicate for the insulation part drilled in its center at the sides of the sample. It is the, hereafter, called Configuration 1 (Figure 5). With this setup, a sample of dimension of 100 3 100 mm<sup>2</sup> and having different thicknesses can be evaluated. The sample is held at the four corners by metal bars on the front side and on the backside, and four screws apply pressure on the steel plate located at the back of the sample.



Figure 5. Scheme of Configuration 1. 1: isolated plate (calcium silicate); 2: sample (100 3 100 mm<sub>2</sub>); 3: metal bars to hold the sample to the surface; 4: box; 5: screw; 6: steel plate.

With Configuration 1, a heat flux with an appropriate propane flow rate (temperature of the flame<1650°C, heat flux > 450 kW/m<sup>2</sup>) was applied on the steel plate. On testing, the thermal and mechanical behaviors of the sample can be observed. An infrared camera (FLIR X6540sc) calibrated for high temperatures ( $300^{\circ}C-1500^{\circ}C$ ) and equipped with filters was used to examine the surface of the sample (filter through the flame: NARROW-3970\_4010— 60%, bandwidth (3970-4010 nm) transmission 60%) and the geometry of the flame (filter envelope of the flame: NARROW-4500\_4540—70%, bandwidth (4500-4540 nm) transmission 70%). The deformation (shrinkage, expansion, and cracks) of the sample was recorded by the filtered infrared camera permitting to observe the material through the flame. In addition, the surface temperature of the sample can be estimated assuming its emissivity during the test (generally taken at 0.9 considering a charred material). Figure 6 shows different pictures of operating jetfire lab obtained with conventional video camera (Figure 6(a)) and with an infrared camera equipped with filters (Figure 6(b) and (c)).



Figure 6. Snapshots during tests with the jetfire lab on virgin steel plate. (a) Conventional camera, (b) infrared (IR) camera with flame envelope filter, and (c) IR camera with through-flame filter.

Temperature measurements were done on the backside of the sample indirectly with the addition of a metal plate screwed on the backside of the sample to be tested. They were carried out with thermocouples type K (Chromel/Alumel) and with an infrared camera (backside of steel plate coated with a known emissivity paint equal to 0.92). During the test, surface temperatures ranging between 800°C and 900°C were reached after 5 min of fire exposure (Figure 7(a)). The mapping of the temperatures recorded by thermocouples welded on the backside of steel plate is shown in Figure 7(b) at 900 s. The largest temperature difference between two thermocouples is not higher than 70°C. Thus, the temperature field appears to be quite homogeneous. The analysis of the temperature changes clearly shows that the temperature is much higher than that measured in the real-scale jetfire where the difference between the minimum and maximum temperature reaches temperatures higher than 350°C at 10 min. It is assigned to a strong heat accumulation inside the box because of the non-conductive plate of calcium silicate.



Figure 7. (a) Temperature as a function of time on steel plate (10 mm) in configuration and (b) temperature mapping at 900 s obtained with linear interpolation with thermocouples weld on steel plate.

According to the results above, the test setup must be enhanced to avoid too much heat accumulation inside the box, and hence to limit the temperature rise, which was too fast to mimic the temperature rise at the real scale. The calcium silicate plate was removed and the box was then only made of metal frame (XC40). It is also worth noting that the real-scale jetfire consists of a metal frame to hold the sample as shown in Figure 8. The second modification of the test setup included applying a similar homogeneous mechanical stress on the edges of the sample (as in the real-scale jet fire) where the material is held between the two boxes (Figure 1). It was achieved by sandwiching and screwing the sample between a steel plate and steel frame (20 mm on the edges of the sample): the mechanical stress applied on the sample with the through screws is homogeneous over the whole sample. The sample (or calibration system) of dimensions 150 3 150 mm<sub>2</sub> was positioned in the center of the box with an exposure window to the flame equivalent to 110 3 110 mm<sub>2</sub>. This configuration also permits more flexibility to evaluate different thicknesses of samples.



Figure 8. Scheme of the modified Configuration. 1: steel frame; 2: sample (150 \* 150 mm<sup>2</sup>); 3: screw; 4: box; 5: steel plate.

With the modified configuration, the calibration of the flame temperature was done to reach 900°C on the hottest spot of the backside of the steel plate as shown in Figure 9(a). The temperature at 900°C on the backside is also plotted (Figure 9(b)). The difference between the highest and the lowest temperature is in the range of 550°C, between a minimum value of 300°C and a maximum value of 900°C. The highest temperatures are located in the center of plate unlike the jet fire test where the impact zone is located on the third height of the sample and the lowest temperatures are located at the bottom of the plate because of high heat loss generated by the contact of the steel plate with the steel structure.



Figure 9. (a) Temperature as a function of time on steel plate (10 mm) and (b) temperature distribution at 900 s on steel plate.

Temperature as a function of time measured at the reduced and large scales were compared in Figure 10. Only minimum and maximum temperatures recorded in the largescale test are plotted to avoid a too busy graph. Similar trends are observed and it can be concluded that jetfire lab can capture the temperature range involved in the real-scale jetfire. It is also observed for the other zones except for temperatures monitored at the bench in the zones defined by thermocouples 7 and 8 because of their location at the bottom of the plate where heat loss is high.



Figure 10. Comparison of the minimum and maximum time/temperature curves measured at the bench-scale and the largescale jetfire.

A test protocol is addressed as a final step of the development to ensure the repeatability of the applied heat flux on the sample. To do so, a propane–air premixed flame is applied on a 10-mm thick conditioned steel plate with a thermocouple (type K) welded on the center on the backside of the steel plate. The structure of steel can be changed because of cycles heating up and cooling down the material. However, its thermal properties (e.g. thermal conductivity) depend on its microstructure [18]. The heating step permits to transform the whole microstructure in austenite and the rapid quenching of hot steel enables the microstructure to be frozen in martensite. This step allows to obtain the most robust microstructure and, therefore, to have highly repeatable measurements. Figure 11 shows several tests performed on steel plate evidencing the high repeatability of the protocol  $(\pm 2.5\%)$ .



Figure 11. Repeatability of temperature rise on steel plate on calibration step of bench-scale test (Box A).

Jetfire lab is now completely set but it has to be validated through an application involving a representative PFP material. In this work, panels made from the Zaltex-based composite material were considered. Hutchinson manufactures these panels using a unique cellular thermosetting matrix reinforced with basalt fiber resulting as PFP. When making a comparison with other PFP solutions such as intumescent and wet-applied coatings, Zaltex, via its panel state, makes it much easier to install. Junction between panels have to be fully taken into consideration when testing the Zaltex solution, as Zaltex is adjustable including number of layer(s), density, and so forth. A first version, hereafter called "reference A" was examined. The failure temperature was set at 427\_C for a duration of 1 h. This temperature of 427\_C corresponds to the temperature at which the steel begins to lose strength in a significant way but keeps enough strength since the microstructure of steel is not significantly modified at this temperature.<sup>19</sup> Figure 12 shows the location of the thermocouples on the backside of the samples used at the bench scale and the impact area of the flame in the center (red circle).



*Figure 12. Location of thermocouples on the backside of sample at the bench-scale jetfire.* 

Figure 13 shows temperature changes as a function of time for reference A performed in duplicate (references A1 and A2). Temperatures increase rapidly up to the failure temperature criteria. The temperature gradient on the backside of the sample is about 150°C– 180°C at 1200 s. Note that this gradient is slightly higher when reaching the failure temperature. The failure temperature (427°C) for the samples A1 and A2 is reached at 1432 and 1266 s, respectively, and those times are, therefore, repeatable (deviation of about 6%; Figure 13(c)). For the two references (Figure 13(a) and (b)), the thermocouple T6 reaches the failure temperature first. It makes sense as it is located at the impact zone of the burner. This test evidences the repeatability of the reduced-scale jetfire and it also predicts the test should fail at the large scale.



Figure 13. Temperature as a function of time of the references (a) A1 and (b) A2, and (c) comparison at the bench-scale jetfire.

#### 2. <u>Similitude between lab-scale and real-scale jetfire</u>

The previous section has defined a robust experimental protocol at a small scale. The goal is to provide a direct comparison between the tests performed at the reduced scale and at the real scale. Reference A was evaluated using the large-scale jetfire at Efectis laboratory, France. Figure 14 shows the location of the thermocouples on the backside of steel plate (note that the steel plate was stuck on the sample as required by the standard for internal

configuration). It is noteworthy that the sample at the bench scale was made in a plain part while that installed on the large scale was the assembly of two parts. Indeed, when the PFP material is in the form of a panel, the standard requiring at least one joint shall be included in the panel; while for paints, no junction is required during the test. The total dimension of the panel is 1620 3 1620 mm<sub>2</sub> and the flame re-circulation chamber have nominal dimensions of 1500 3 1500 mm<sub>2</sub>. In this last case, unlike the standard, the junction here is horizontal and not vertical: the upper part is a panel of 1500 3 500 mm<sub>2</sub> and the lower part is a panel of 1500 3 1000 mm<sub>2</sub>. The flame impingement is located at one-third the height of the sample, and at the center of the length of the sample. The thickness of the two samples (21 mm) is the same as those used at the small scale.



Figure 14. Location of thermocouples on the backside of steel plate of the sample (thermocouples welded on the steel plate stuck on the sample) at the large-scale jetfire.

Time/temperature curves measured during the real-scale jetfire test are shown in Figure 15(a). The temperature at which the failure is detected, was reached after 540 s (thermocouple 5) and hence, the test failed as predicted in the previous section. Depending on the location of the thermocouple, the measured temperatures exhibit high differences: the highest temperature difference between two thermocouples is close to 450°C. A direct comparison between the tests at the two scales shows a huge time difference to reach the failure temperature (540 s vs 1432 s; Figure 15(b)). Direct visual comparison between the two scales is also impossible because at the large scale, only fireball created by the impingement of the high-velocity jet on the material and rocketing debris can be seen. However, careful observation of the sample after testing provides additional insights (Figure 16). The junction area between the two parts caused the whole sample to fail, which led to a failure zone corresponding to the rapid temperature rise recorded (see the location of thermocouple 5)

indicated in Figure 14). It is also consistent with the rapid temperature rise of thermocouples 4 to 11 located close to the junction of the sample.



Figure 15. (a) Time/temperature curves recorded during the large-scale jetfire and (b) comparison between bench scale and large scale of the time/temperature curves recorded at the location reaching the failure temperature (shortest times were selected).



Figure 16. Picture after the large-scale jet fire test performed at Efectis, France.

Figure 17(a) shows the time/temperature curves as a function of time and of the location of thermocouples. Three zones can be distinguished according to the areas: (1) area A is located close to the junction and the temperature rise starts after 300 s and temperature rapidly reaches 300°C at 500 s; (2) area B is around the area A, the temperature starts after

300 s and the highest temperature reached in this zone is about 250°C at 600 s; and (3) impact zone where the temperatures are the lowest and only reach 100°C at 600 s. Regarding this observation, the comparison of the tests at the two scales is addressed in terms of temperature/ time curves recorded in the area away from the junction, that is, close to the burner area. In Figure 17(b), those curves were compared to the maximum temperatures recorded at the reduced scale (note a translation of the origin to get an accurate comparison). The same trend between the large- and bench-scale tests is observed evidencing the reliability of our approach.





Figure 17. (a) Time/temperature curves (right) as a function of the different areas (left) at the large scale and (b) comparison of the time/temperature curves recorded at the bench-scale and large-scale jetfire away from the junction area.

Based on previous results, a new multilayered sample was designed to improve the resistance against erosion, it is referred as "C." A coating at the surface paired with an erosion preventing layer was added. Time/temperature curves recorded at the bench scale are shown in Figure 18(a). The temperature rise (measured on the backside of steel plate) is similar at all
locations up to 1000 s and the temperature gradient in steady state is as low as 65°C. The fire behavior of the sample is also shown in Figure 18(b). Even though the erosion of this additional layer was observed before reaching 10 min, there was no further damage after 1 h of testing. It proves that the additional layer provides the required protection. No thermocouple reached the critical temperature and it is, therefore, predicted that reference C should be passing the large-scale jetfire.



(b)

Figure 18. (a) Time/temperature curves measured on the backside of steel plate stuck on the sample and (b) fire behavior during the test at the bench scale for reference C.

After evaluating reference C at the bench scale, the material was then tested at the real scale. The junction between the two parts of the sample was identified as the weakness zone of the assembly (Figure 19). Considering this observation, the assembly of the panels was modified in an assembly of four panels instead of two, permitting a better control of the assembly and the use of a seal. The dimensions of the four panels were: panel A: 1060 \* 1060 mm<sup>2</sup>, panel B and C: 1060 \* 560 mm<sup>2</sup>, panel D: 560 \* 560 mm<sup>2</sup>. On top of this first layer, a

second layer with a single vertical junction and a third one on the same configuration as the first layer are fixed (Figure 19(b)). The total thickness of the sample was 27.3 mm. The jet impact was located at one-third the height and at the center of the length of the sample as required by the standard, and the recording thermocouples are located as shown in Figure 19(a).



Figure 19. (a) Location of the thermocouples and the flame impingement area (red circle) on the sample at the large scale including the comparison zones (T13-T6-T10-T11-T16-T18 in orange squares) view from the backside. (b) Assembly of the three layers of the sample view from the backside for large-scale jet fire test.

Figure 20(a) shows the temperature/time curves recorded during the real-scale jetfire. As the critical temperature of 427°C was not reached after 1 h, the time of testing was extended to 2 h. It is observed that the maximum temperature reached by any sensor always remains below 400°C. The temperature gradient on the backside of the sample is 130°C at 1 h and 2 h, while it is the highest at 1.4 h, that is, equal to 180°C. Maximum temperatures were recorded with thermocouples T4, T8, and T12, which are located at the junctions between plates. Maximum temperatures as a function of time observed at real scale (T4) and at bench scale (T5) were superimposed as seen in Figure 20(b). The maximum value measured at the bench scale was 290°C while it was 405°C at real scale. The difference between the maximum temperatures was quite high between the two tests (40% difference at 80 min). The analysis of the sample after testing reveals the opening of the vertical junction (Figure 21).



Figure 20. (a) Time/temperature curves of reference C at the real-scale jetfire and (b) comparison between bench-scale test and real-scale jet fire at two selected locations of time/temperature curves.



Figure 21. Photo taken after the real-scale jet fire test for reference C.

At the large scale, the vertical junction of the assembly is the weakness zone of the system as specified in the dedicated standard. Considering this zone, no correlation can be found between the two scales. The highest and lowest temperatures recorded at the real scale were then compared to those measured at bench scale (Figure 22(a)). All curves exhibit the same shape. In the steady state, the temperatures at the bench scale are similar to those measured at the large scale. At shorter times, temperatures at the bench scale start increasing faster than those at the large scale. It can be explained as follows:

(1) The difference in heat propagation at the two scales: in the jetfire lab, heating is mainly located in the center because of the burner impact zone while at the large scale, the fire impingement is above the impact zone. In addition, the heat dissipation is higher at the large scale because of high convective effect (high jet velocity at the surface creating high convection) than that in the jetfire lab.

(2) The erosion on the sample due to the combination of flame impingement and high temperature located in the center of the sample, which is stronger at the lab scale compared to the real scale.

The last assumption is supported by the temperature rise corresponding to the piercing of the first insulating layer. If the plot of Figure 22(b) is zoomed in (Figure 22(b)), a steep slope break is observed at around 470 s for the temperatures measured at the bench scale. It is not observed at the real scale as only a smooth slope break is measured at 600 s.



Figure 22. (a) Location of thermocouples on the backside of the sample (reference C) at the real-scale jetfire including the comparison zones (T13-T6-T10-T11-T16-T18 in orange squares). (b) Comparison of time/temperature curves between bench scale and real scale on the full-time scale. (c) Comparison of time/ temperature curves between bench scale and real scale between 0 and 1000 s.

### 3. <u>Study of the junction on the sample</u>

The above section clearly evidenced that the brittleness of the junction created an additional temperature rise on testing. In this part, the objective is to mimic the effect of the junction at the bench scale. A vertical junction was made on the small-scale samples (Figure 23(a)) including a junction located in the horizontal third of the sample as done at large scale (Figure 23(b))



Figure 23. (a) Scheme of type of junction used on jet fire test and (b) location of the thermocouple on the sample (reference C) made with junction at the bench scale.

Figure 24 illustrates the temperature/time curves on the backside of the sample with a junction on testing at the bench scale. The results are gathered according to the three areas shown in Figure 23(b). In the area A located at the left of the vertical junction, the time– temperature curves exhibit temperature peaks between 450 and 1460 s of exposure. This phenomenon is attributed to the thermal decomposition of the seal creating an additional heat release (seal in silicone). The maximum temperature recorded is 262°C. In the area B located at the right of the vertical junction, the time/temperature curves increase smoothly and slight perturbation is observed because of the thermal decomposition of the seal. The maximum temperature recorded is 367°C, that is, 40% more than that measured in the area A. It is related to the flame impingement. The area C corresponds to thermocouple T3, T8, and T11 located at the right of the zone B (for the sake of clarity of Figure 24(c), only T3 was shown). As in the area B, the time–temperature curve increases smoothly and only slight perturbation is observed because of the thermal decomposition of the seal. The maximum temperature recorded in this zone is 235\_C and the temperature changes are similar to those in zone A. When running the test, the going through the first protection layer occurred after 10 min, but then there was no further visual change (Figure 25). After the test completion, it appeared that the seal was completely gone (Figure 26). In conclusion, the destruction makes a separation between zones A and B. Due to a combination of the seal decomposition and the direct impingement of the flame, temperatures are the highest in the B zone.



Figure 24. Time/temperature curves in the zones A, B, and C for material with reference C installed with a vertical junction on the bench-scale jetfire.

In this section, the effect of a vertical junction on the fire performance of the sample was investigated to mimic the assembly of panels evaluated at the real-scale jetfire. This setup allows to capture the thermal decomposition of the seal and its resulting influence on the temperature rise. The thermal decomposition of the silicone seal provides additional heat but it remains limited in time and the temperature remains lower than the criteria of 427°C.



Figure 25. IR snapshots (filtered images eliminating the flame) of the fire behavior of material with reference C installed with a vertical junction on the bench-scale jetfire.



Figure 26. Sample (reference C) after testing at the bench-scale jetfire, the front face (left), and the back face showing the open junction (right).

### **Conclusion**

In this article, a reduced-scale jetfire facility was developed (jetfire lab). The purpose was to assess a direct correlation between the large and the bench scale in terms of time–temperature curve. Based on results achieved at the real-scale jetfire, a specific design was drawn and validated at the bench scale. This design also permits to include a vertical junction on the sample to mimic the effects of an assembly, which is tested at large scale. With the developed setup, jetfire lab can capture the time–temperature curves of the large-scale jetfire and give prediction on the fire behavior of a sample at the large scale.

Jetfire lab offers, therefore, numerous opportunities to make fast screening and development of materials. It is instrumented with thermocouple and infrared (IR)/video cameras and can be used to make comprehensive studies and to evaluate new concepts of materials. Finally, the cost is strongly reduced compared to the large scale and is easy to use.

### Funding

The author(s) disclosed receipt of the following financial support for the research, authorship, and/or publication of this article: This work has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's H2020—the framework program for Research and Innovation (2014–2020) ERC Grant Advances Agreement No. 670747-ERC 2014 AdG/FireBar-Concept for FireBar Concept project.

#### **References**

[2]. Mather P. Safety and fire protection: Fire protection gets passive. Int Hydrocarb 2002; 2002: 108.

<sup>[1].</sup> Chamberlain GA. Controlling hydrocarbon fires in offshore structures. In: Offshore technology conference, Houston, TX, 6– 9 May 2002, pp. 1211–1218. Lincoln: SPE International (Society of Petroleum Engineers)

<sup>[3].</sup> ISO. Determination of the resistance to jet fires of passive fire protection materials — part 1: general requirements. Geneva: International Organization for Standardization (ISO), 2007, p. 40.

<sup>[4].</sup> Bourbigot S, Bachelet P, Samyn F, et al. Intumescence as method for providing fire resistance to structural composites: application to poly(ethylene terephthalate) foam sandwich–structured composite. Compos Interface 2013; 20(4): 269–277.

[5]. Morys M, Illerhaus B, Sturm H, et al. Revealing the inner secrets of intumescence: advanced standard time temperature oven (STT Mufu+)—m-computed tomography approach. Fire Mater 2017; 41(8): 927–939.

[6]. Maluk C, Bisby L, Krajcovic M, et al. A heat-transfer rate inducing system (H-TRIS) test method. Fire Safe J 2019; 105: 307–319.

[7]. Bourbigot S, Sarazin J, Bachelet P, et al. Scale reduction: how to play with fire? In: 15th international conference and exhibition on fire and materials 2017, San Francisco, CA, 6–8 February 2017, pp. 137–144. London: Interscience Communications.

[8]. Bourbigot S, Sarazin J and Bensabath T. Intumescent polypropylene in extreme fire conditions. Fire Safe J 2021; 120: 103082.

[9]. Drean V, Chiva R and Visse J. Resistance of passive protection materials to jet fires: numerical evaluation of thermal loads. Newsletter FABIG. Ascot: FABIG, 2020.

[10]. Ekoto IW, Houf WG, Ruggles AJ, et al. Large-scale hydrogen jet flame radiant fraction measurements and modeling. In: 9th international pipeline conference, IPC 2012, Calgary, AB, Canada, 24–28 September 2012, pp.713–724. New York: ASME.

[11]. Wighus R. A test method for jet fire exposure. In: Partners S (ed.) 7th international symposium on loss prevention and safety promotion in the process industries. Taormina: SRP Partners, 1992, pp. 23–47.

[12]. Landucci G, Rossi F, Nicolella C, et al. Design and testing of innovative materials for passive fire protection. Fire Safe

J 2009; 44(8): 1103–1109.

[13]. Landucci G, Zanelli S, Paltrinieri N, et al. Analysis of the effectiveness of passive fire protection measures. In: 9<sup>th</sup> international conference on chemical and process engineering, Icheap—9, Italian Association of Chemical Engineering—AIDIC, Rome, 10–13 May 2009, pp. 305–310, https://www.aidic.it/icheap9/CALL%20FOR%20PAPERS.pdf

[14]. Stolen R, Fjellgaard Mikalsen R, Glansberg K, et al. Heat flux in jet fires: unified method for measuring the heat flux levels of jet fires. In: Nordic fire and safety days (NFSD2018) conference Published by RISE Research Institutes of Sweden, Trondheim, 7–8 June 2018.

[15]. Sun L, Yan H, Liu S, et al. Load characteristics in process modules of offshore platforms under jet fire: the numerical study. J Loss Prev Process Ind 2017; 47: 29–40.

[16]. Roberts TA, Shirvill LC, Waterton K, et al. Fire resistance of passive fire protection coatings after longterm weathering. Process Saf Environ Prot 2010; 88(1):1–19.

[17]. Adanme'nou R. Mesures a'e'chelle re'duite de parame`tres pertinents issus de sce'narios feu, Science and Technologies. Lille: University of Lille, 2020.

[18]. Portevin A. La trempe des aciers et des alliages me' talliques. Rev Met Paris 1922; 19(12): 717–740. [Kodur V, Dwaikat M and Fike R. High-temperature properties of steel for fire resistance modeling of structures.] Mater Civ Eng 2010; 22: 423–434.

# Conclusion & Perspectives

## Conclusion générale.

Les incendies, causés par divers facteurs et impliquant fréquemment des matériaux polymères, ont suscité des préoccupations majeures en matière de sécurité incendie. Ce manuscrit offre une vision sur les défis posés par les incendies, mettant en lumière les conséquences dévastatrices sur les individus et les biens. Pour faire face à ces problèmes, des matériaux présentant un comportement au feu amélioré, notamment grâce à l'utilisation de retardateurs de flamme, ont été développés.

Les travaux de recherche ont proposé une synthèse d'études variées axées sur le développement de nouveaux systèmes à comportement au feu amélioré. Le manuscrit se compose de cinq parties distinctes, chacune apportant une contribution à notre compréhension et à notre capacité d'améliorer le comportement au feu des matériaux. La première partie a proposé un examen des causes et des conséquences des incendies, du comportement des matériaux en présence de feu, des méthodes d'ignifugation. Celle-ci a également présenté les techniques permettant de caractériser leurs comportements lors de tests visant à simuler des scénarios d'incendie. La seconde partie s'est concentrée sur l'amélioration de la réaction au feu grâce à de nouvelles solutions basées sur le concept d'intumescence. La troisième partie a abordé l'anisotropie dans un système intumescent à base de graphite expansible et a présenté des approches expérimentales originales pour démontrer cet effet. La quatrième partie a exploré de nouveaux concepts pour renforcer la résistance au feu des matériaux soumis à des scénarios extrêmes. Enfin, la dernière partie a décrit la conception de bancs d'essai instrumentés à petite échelle, offrant ainsi des outils pour mieux comprendre les mécanismes en jeu lors de scénarios d'incendie spécifiques.

Les travaux présentés dans ce manuscrit représentent une avancée significative dans le domaine des systèmes intumescents. Ils mettent en lumière l'importance des méthodes de caractérisation in situ ou ex situ pour une compréhension approfondie des mécanismes liés à l'évaluation du comportement au feu des matériaux. Les évaluations des systèmes intumescents, accompagnées de méthodologies originales, ont non seulement enrichi notre compréhension des mécanismes sous-jacents, mais ont également démontré une stratégie novatrice permettant de visualiser et quantifier l'effet anisotrope obtenu par le système

intumescent obtenu à base de graphite expansible. Cette avancée souligne la nécessité de développer de nouvelles approches pour appréhender la complexité de ces phénomènes dans le cadre de l'étude des systèmes améliorant le comportement au feu, afin de comprendre et de quantifier les mécanismes impliqués. En somme, cette recherche offre une contribution significative à la science des matériaux ignifuges, ouvrant des perspectives prometteuses pour une évaluation plus approfondie du comportement au feu de différents systèmes à faible réaction et à haute résistance au feu.

Ce travail a introduit de nouveaux protocoles et tests incendie, élargissant ainsi notre capacité à caractériser et étudier le comportement au feu de divers matériaux. Les développements de bancs d'essai à l'échelle laboratoire ont permis de reproduire des scénarios d'incendie variés, fournissant des réponses pertinentes sur le comportement des matériaux dans des situations représentant des scénarios spécifiques, tout en approfondissant notre compréhension des mécanismes en jeu. L'utilisation d'instruments spécifiques, tels que des caméras infrarouges, des thermocouples et des enregistrements vidéo, a enrichi cette compréhension.

Les résultats obtenus ouvrent des perspectives prometteuses pour l'optimisation des barrières thermiques et l'amélioration de la réaction au feu des systèmes. De plus, ils représentent une contribution significative à la science des matériaux ignifuges, ouvrant ainsi de nouvelles possibilités pour des applications plus sûres et plus efficaces dans le domaine de la sécurité incendie. En résumé, cette recherche constitue une avancée substantielle, non seulement en améliorant nos méthodes d'évaluation incendie, mais également en ouvrant de nouvelles voies pour le développement de nouveaux matériaux plus résistants au feu et mieux adaptés à diverses applications.

### Perspectives.

L'ensemble des travaux ouvre la voie à des avancées dans le domaine de la sécurité incendie, contribuant au développement de nouveaux matériaux présentant un comportement au feu amélioré. Il met également en évidence l'importance cruciale des bancs d'essai et des protocoles innovants développés pour faire progresser la recherche sur la sécurité incendie.

L'approche présentée établit les bases de futures recherches dans le domaine de la réaction au feu et de la résistance au feu. Elle vise à apporter de nouvelles perspectives en matière de sécurité incendie et de matériaux ignifuges, avec l'objectif d'évaluer et d'améliorer le comportement au feu des matériaux. Concernant les études visant à améliorer la réaction au feu des formulations PP ou EVA par des procédés d'intumescence, de nombreuses opportunités s'offrent à nous. Il est possible de continuer à évaluer les systèmes intumescents chimiques et physiques, ainsi que d'explorer les synergies résultant de la combinaison de ces deux types de systèmes. De plus, il serait judicieux d'approfondir notre compréhension des interactions entre l'AP760 et le graphite expansible dans des proportions différentes. Il est également pertinent d'explorer ces systèmes dans diverses conditions d'essai, telles que le flux de chaleur, l'environnement et l'atmosphère, pour mieux comprendre leur comportement dans divers scénarios d'incendie. L'approche scientifique appliquée à l'étude des phénomènes intumescents dans ces polymères de commodité offre des perspectives d'extension à d'autres matériaux polymères pour améliorer leur résistance au feu. Les résultats obtenus dans ces études ouvrent la voie à plusieurs perspectives intéressantes. Par exemple, il serait judicieux d'étudier les systèmes à faible concentration de graphite expansible dans d'autres matrices pour évaluer la spécificité des résultats obtenus. L'exploration de différents niveaux de flux thermique pourrait permettre de mieux comprendre l'impact de la variation de contrainte thermique sur le phénomène du "pont thermique." Pour les formulations chargées à 10% de graphite expansible, des recherches futures pourraient évaluer si la modification de la structure des vers de graphite, en examinant des aspects tels que la densité ou l'entrelacement et l'influence de l'effet dissipateur thermique. Une analyse des différents grades de graphite expansible pourrait également

établir des corrélations entre leurs caractéristiques et l'effet dissipateur thermique, en examinant notamment l'impact du volume d'expansion sur la géométrie interne de la structure.

Quant aux résultats de l'étude sur le PP intumescent sous un scénario d'incendie extrême, ils incitent à poursuivre les recherches. Pour le système borate de zinc/molybdène (KZ), une étude approfondie de l'effet du molybdène est justifiée, de même que l'exploration de l'utilisation de polypropylène renforcé de fibres pour prolonger la résistance au percement permettant de répondre à des scénarios spécifiques, tels que ceux impliquant des compartiments de batterie dans le domaine automobile. De plus, il est pertinent d'investiguer des méthodes visant à améliorer la cinétique d'expansion de l'AP766 afin d'obtenir des performances équivalentes à celles de la FlameOff<sup>®</sup>.

En ce qui concerne les revêtements géopolymères, des recherches sur le vieillissement des mousses sont nécessaires, de même que des études sur la résistance au feu à long terme. L'exploration d'autres ratios Si/Al et de nouvelles formulations de géopolymères avec des cations différents, tels que le potassium ou le lithium, serait judicieuse pour évaluer leur impact sur l'effet barrière thermique. L'utilisation de systèmes surfactants alternatifs pourrait également améliorer la structure alvéolaire, la conductivité thermique et les transferts thermiques, conduisant ainsi à une efficacité accrue en tant que barrière thermique. Ces travaux ouvrent la voie à de nombreuses autres études potentielles sur les géopolymères, offrant de nouvelles perspectives de recherche dans ce domaine.

Enfin, le développement de bancs d'essai et de protocoles innovants ouvre des opportunités passionnantes. Ces dispositifs, conçus pour caractériser le comportement au feu des matériaux, offrent la possibilité de mieux comprendre les phénomènes en jeu lors de scénarios d'incendie spécifiques. Ils ont confirmé la possibilité de reproduire des scénarios à petite échelle, contribuant ainsi à notre compréhension des mécanismes. L'utilisation d'instruments tels que des caméras infrarouges et des thermocouples a permis d'acquérir des données essentielles pour le développement de modèles numériques.

Actuellement, de nombreux projets de recherche couvrant divers domaines sont en cours.

Dans le cadre du développement de système avec un comportement améliorer au feu, quatre études distinctes sont en cours. Elles ont pour objectifs d'améliorer les propriétés au

feu de divers matériaux et développer des solutions novatrices dans des domaines spécifiques.

La première se concentre sur l'optimisation de la réaction au feu du PA6 en intégrant des Metal Organic Frameworks (MOF).

En collaboration avec un partenaire industriel (4D Pioneers), la deuxième étude explore le développement d'un système novateur en polypropylène, utilisant l'impression 3D pour répondre aux besoins du secteur ferroviaire.

La troisième vise à renforcer la protection des structures en acier en développant de nouveaux systèmes de géopolymères, avec une implication dans le cadre d'une thèse de doctorat.

Enfin, la quatrième étude se concentre sur la sécurité des batteries des véhicules électriques à travers le développement de systèmes de géopolymères, également encadrée dans le cadre d'une thèse de doctorat.

Dans le cadre du développement de nouvelle méthodologie expérimentale et protocole d'essai, différentes études sont en cours.

En partenariat avec EDF, l'INP et l'INP-ENSEEIHT, nous avons créé un banc de reconstruction 3D pour visualiser en temps réel les variations de volume d'un système sous contrainte thermique. Cette étude s'est étendue pour estimer l'évolution de la densité au fil du temps.

La conception d'un protocole d'essai novateur et d'un banc d'essai dédié à l'étude des incendies de batteries, avec une focalisation sur la simulation de scénarios de projection de particules proche de la norme UL 2596 est en cours.

Dans le cadre d'un projet visant à simuler des scénarios d'incendies extrêmes, le développement d'un banc d'essai permettant l'étude des matériaux exposés à une flamme d'hydrogène ainsi que des matériaux ablatifs, grâce à un brûleur à oxy-combustion mélangeant propane et oxygène est initié. Cette approche répond aux besoins futurs de l'utilisation de l'hydrogène comme ressource décarbonée dans des secteurs tels que l'aéronautique et l'automobile. De plus, notre banc ablatif nous permettra de conduire des recherches sur les matériaux soumis à des contraintes thermiques extrêmes (e.g. tuyère de fusés ou matériaux de protection à la réentrée dans l'atmosphère de véhicules spatiaux).

Enfin, le développement d'une méthode in situ de mesure FTIR pour observer l'évolution de la phase condensée lors d'essais au feu est engagé.

Dans le cadre d'un projet de recherche dans le domaine de l'aérospatiale, le développement d'une méthodologie expérimentale et des protocoles d'essai innovant sont en cours. Cela englobe la conception d'un banc d'essai conforme à la norme ISO 4589-4 pour évaluer le comportement des matériaux, et le développement d'un banc d'essai original pour évaluer la réaction au feu des matériaux dans des environnements riches en oxygène. Cela comprend également la réalisation de nouvelles formulations pour les expériences en micropesanteur et les environnements riches en oxygène, la mise en place d'une filière dédiée à la fabrication de câbles pour les essais en microgravité (étudiant l'impact des retardateurs de flamme). En parallèle, des études sur de nouvelles formulations adaptées à ces protocoles sont en cours.

Résumé

Ce manuscrit présente différentes études axées sur l'amélioration du comportement au feu des matériaux à travers le développement de formulations et la conception de protocoles expérimentaux. La première étude s'est concentrée sur l'amélioration de la réaction au feu des polymères en utilisant l'intumescence, créant des formulations améliorées et approfondissant la compréhension des mécanismes. Elle a conduit au développement de systèmes synergiques, renforçant mécaniquement les matériaux grâce au carbonate de zinc associé à l'AP760. De plus, cette étude a mis en évidence les propriétés de dissipation thermique du graphite expansible, y compris des phénomènes thermiques particuliers conduisant parfois à des réactions antagonistes dans certaines conditions expérimentales. La seconde étude s'est distinguée par l'élaboration d'une méthodologie expérimentale novatrice. Cette approche a facilité l'exploration des transferts thermiques dans les systèmes intumescents contenant du graphite expansible, mettant en évidence des effets anisotropes. Elle a permis de visualiser et quantifier l'effet de dissipation thermique lié à l'anisotropie des systèmes au graphite expansible. La troisième étude a abordé l'amélioration de la résistance au feu de deux systèmes confrontés à un scénario de feu extrême. Pour le polymère, l'accent était mis sur l'amélioration du temps de percement, tandis que pour la mousse de géopolymère, l'objectif était de réduire la conductivité thermique. Les mécanismes sous-jacents ont été élucidés, notamment l'effet de synergie entre le borate de zinc et les composés phosphorés de la FlameOff®. La dernière étude s'est concentrée sur le développement de nouveaux protocoles et bancs d'essai pour caractériser le comportement au feu des matériaux. Ces outils ont permis de mieux comprendre l'impact du courant électrique sur le comportement au feu des matériaux et de simuler l'essai Jet Fire à grande échelle, fournissant des données essentielles pour optimiser les systèmes.

Mots clé : Ignifugation, scénario feu, méthodologie, banc d'essai, intumescence

## <u>Abstract</u>

This manuscript presents various studies focused on enhancing the fire behavior of materials through the development of formulations and the design of experimental protocols. The first study concentrated on improving the fire reaction of polymers using intumescence, resulting in enhanced formulations and a deeper understanding of mechanisms. It led to the development of synergistic systems that mechanically strengthen materials through the combination of zinc carbonate and AP760. Furthermore, this study highlighted the thermal dissipation properties of expandable graphite, including unique thermal phenomena that sometimes led to antagonistic reactions in specific experimental conditions. The second study was characterized by the development of an innovative experimental methodology. This approach facilitated the exploration of heat transfer in intumescent systems containing expandable graphite, revealing anisotropic effects. It enabled the visualization and quantification of thermal dissipation effects linked to the anisotropy of expandable graphite systems. The third study addressed the enhancement of fire resistance in two systems facing extreme fire scenarios. For the polymer, the focus was on improving the burn-through time, while for the geopolymer foam, the goal was to reduce thermal conductivity. Underlying mechanisms were elucidated, including the synergistic effect between zinc borate and the phosphorus compounds in FlameOff®. The final study centered on the development of new protocols and test benches for characterizing material fire behavior. These tools provided a better understanding of the impact of electric current on material fire behavior and allowed the simulation of large-scale jet fire tests, offering crucial data for system optimization.

Keywords : Fireproofing, fire scenario, methodology, test bench, intumescence