# THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS**

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :

**Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique**

Secteur de Recherche : **Fluides, Thermique et Combustion**

Présentée par

**Jianwei Shi**

## Simulation de la pyrolyse de gaines de câbles électriques exposés au feu: Caractérisation et modélisation de la morphologie et de la conductivité thermique selon l'état de dégradation.

Directeur de thèse: **Jean-François Thovert**

Encadrant: **Germain Boyer**

Soutenue le 9 décembre 2019

devant la Commission d'Examen

**JURY**

| | | |
|---|---|---|
| M.Thomas ROGAUME, | Professeur d'Université de Poitiers, | Président |
| Mme.Sophie DUQUESNE, | Professeur d'Université Lille 1, | Rapporteur |
| M.Gérald DEBENEST, | Professeur d'Université de Toulouse, | Rapporteur |
| M.Laurent FERRY, | Professeur d'Ecole des Mines d'Alès , | Examinateur |
| Mme.Joëlle FLEUROT, | Ingénieur de Recherche IRSN, | Examinateur |
| M.Pascal ZAVALETA, | Ingénieur de Recherche IRSN, | Examinateur |
| M.Jean-François THOVERT, | Directeur de Recherche CNRS, | Directeur de thèse |
| M.Germain BOYER, | Ingénieur de Recherche IRSN, | Encadrant |

# Résumé

Dans l'étude de la propagation du feu le long des chemins de câbles dans les centrales nucléaires, la nature des câbles et de leur gaine a été identifiée comme un facteur important jouant sur le développement du feu. Dans le but de simuler la pyrolyse et la propagation du feu le long de ces câbles, il est nécessaire de caractériser les propriétés thermiques et thermocinétiques des matériaux dont ils sont constitués tout au long du processus de leur dégradation. Or, la caractérisation directe de certaines propriétés, notamment la conductivité thermique, n'est pas toujours aisée dans la mesure où les résidus de ces matériaux peuvent changer de volume, de morphologie et être friables. C'est pourquoi il est proposé dans ce travail d'estimer la conductivité de ces matériaux et de leurs résidus en prenant en compte leur morphologie caractérisée par micro-tomographie et la conductivité de leurs constituants. Cette approche se divise en quatre étapes : 1)Construire une représentation 3D des polymères aux étapes les plus significatives de leur pyrolyse compte tenu de la cinétique de leur dégradation, à partir d'images acquises par tomographie X pour la macro-structure et par microscope électronique à balayage (MEB) pour la micro-structure. 2)Evaluer les conductivités thermiques effectives des polymères dégradés à ces étapes par une méthode d'homogénéisation numérique. 3)Proposer un modèle conceptuel pour l'évolution de la morphologie au cours de la dégradation du matériau, dont on déduit ensuite un modèle pour la conductivité thermique. 4)Implémenter ce modèle de conductivité effective dans la modélisation de la pyrolyse afin d'effectuer la simulation complète de la dégradation de ces matériaux, en tenant compte des transferts de chaleur et de masse et des réactions chimiques.

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéressera plus particulièrement au cas de mélanges EVA-ATH (Ethylvinyl-acétate et aluminium-trihydraté, agent ignifuge minéral). Ces matériaux contiennent une dispersion de grains d'environ 2 $\mu$m correspondant à la charge d'ATH, et leurs états dégradés présentent des pores dont la taille n'excède pas quelques centaines de microns. On s'attend donc à ce que les transferts thermiques soient dominés par la conduction et que le rayonnement joue un rôle négligeable. Par ailleurs, il existe un fort écart de conductivité entre les différents constituants, à savoir les gaz occupant le volume des pores, la matrice polymère, l'ATH et l'alumine issue de sa déshydratation. Ces contrastes induisent une forte incertitude sur la conductivité effective du matériau. Dans ce contexte, l'approche proposée permet d'estimer la valeur de la conductivité effective mais aussi les incertitudes liées à différentes caractéristiques du matériau (échelles de porosité, anisotropie, conductivité des différentes substances en présence). Cette estimation porte en premier lieu sur les états de dégradation particuliers observés sous tomographie et imagerie MEB. Mais la formulation d'un modèle conceptuel donne également accès à cette conductivité tout au long de la dégradation du matériau. Ces estimations sont enfin utilisées pour réaliser des simulations de pyrolyse avec le logiciel de simulation des incendies CALIF3S-ISIS de l'IRSN. Ces simulations visent d'une part à reproduire des essais de dégradation d'échantillons d'EVA-ATH sous cône calorimètre issus de la littérature ; d'autre part, des études de sensibilité aux incertitudes sur les différents paramètres du modèle, incluant celles du modèle de conductivité effective, sont menées afin de déterminer, pour ce type de matériau, les paramètres ayant le plus d'influence sur le processus de pyrolyse.

# Abstract

The study of fire spread along cable trays in Nuclear Power Plants (NPP) has shown that the type of cable and sheath plays a key role in the fire growth. In the purpose of simulating the pyrolysis and the fire spread along these cables, the characterization of the thermal and thermokinetic properties of these materials all along their degradation process is required. Besides, several properties, in particular the conductivity, cannot be easily characterized insofar as the volume and the morphology of these materials can evolve and their robustness can be altered during pyrolysis. That is why this work aims at estimating the conductivity of these materials, accounting for their morphology characterized by micro-tomography and the conductivity of each of their components. This approach involves four steps : 1) Build 3D representations of the degraded polymers at the most significant steps of their pyrolysis, using X-ray tomography to characterize the macro-structure and Scanning Electron Microscopy (SEM) for the micro-structure. 2) Evaluate the effective thermal conductivities of the degraded polymers at these various stages using a numerical homogenization technique. 3) Propose a conceptual model for the morphology evolution during the material degradation, from which a thermal conductivity model can be inferred. 4) Use these effective conductivities in the complete simulation of the material degradation, accounting for the coupled heat and mass transfers and chemical reactions.

In this work, EVA-ATH (i.e. Ethylvinyl Acetate and alumina trihydrate as fire retardant) compounds will be more specifically considered. These materials contain a dispersion of mineral grains of approximately 2 $\mu$m corresponding to the ATH load, and their degraded states show pores whose size does not exceed a few hundred microns. Heat transfer is therefore expected to be dominated by conduction and radiation to play a minor role. In addition, there is a large conductivity contrast between the various components, namely the gas within the pores, the polymer matrix, ATH and alumina produced by its dehydration. Such contrasts induce large uncertainties on the material effective conductivity. In this context, the proposed approach allows estimating the value of the effective conductivity but also the uncertainties associated to various material characteristics (porosity scales, anisotropy, conductivity of the components). The particular degradated states observed by tomography and SEM imaging are addressed in the first place. But the formulation of a conceptual model gives also access to the conductivity all along the material degradation. This model is eventually used to carry out pyrolysis simulations with the IRSN CALIF3S-ISIS fire simulation software. On the one hand, such simulations aim at reproducing cone calorimeter degradation experiments of EVA-ATH samples from the literature, for validation purposes ; on the other hand, a sensitivity analysis to the uncertainties of the various parameters, including those of the effective conductivity model, is carried out in order to determine the most influential parameters for the pyrolysis process of this kind of material.

# Remerciements

Je voudrais tout d'abord exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Jean-François Thovert, pour le temps qu'il a consacré à m'apporter les outils indispensables à la conduite de cette recherche. Je le remercie de m'avoir encadré et orienté. Il a toujours fait tout son possible pour m'aider. Je suis ravi de pouvoir travailler en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse.

Je tiens à remercier particulièrement mon encadrant Germain Boyer pour toutes nos discussions et ses conseils qui m'ont accompagné tout au long de mon cursus à IRSN. Son exigence m'a grandement stimulé. Je garderai en mémoire ces trois ans auprès de lui comme une expérience précieuse dans ma vie.

J'adresse mes sincères remerciements au professeur Laurent Ferry pour les discussions scientifiques que nous avons eues ensemble ainsi que le temps qu'il a consacré au stage de caractérisation expérimentale ayant permis d'acquérir les données tomographiques. Mercier à Pascal Laheurte de l'Université de Lorraine pour ses travaux de caractérisation tomographiques.

Il m'est impossible d'oublier Valeri Mourzenko pour son aide et ses conseils pendant mes séjours à Pprime.

Merci beaucoup à Joëlle Fleurot et Laurent Audouin de m'avoir accepté dans leur laboratoire de l'incendie et des explosions. Merci également à leurs conseils scientifiques et leur aide durant ma thèse.

Professeur Sophie Duquesne et professeur Gerald Debenest m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse. Un grand merci à Sophie Duquesne pour nos discussions et les conseils qu'elle m'a donnés durant l'École des Sciences des Incendies et Applications.

Je remercie également Thomas Rogaume et Pascal Zavaleta pour l'honneur qu'ils me font d'être dans mon jury de thèse.

Merci beaucoup à mes collèges de laboratoire, François, Mathieu, Jean-Paul, Fabrice, Fabien, Philippe, Celine, Samuel, Sophie, William, Laura, Laura et Bassam, pour leur soutien pendant ces années de thèse. Merci à Fréderic pour son aide et son support des derniers mois.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé mes études et notamment ces années de thèse.

# Table des matières

Table des matières . . . . . ix

**1 Introduction** **1**
1.1 Contexte de l'étude des feux de chemins de câbles . . . . . 1
1.2 Phénoménologie de la pyrolyse des matériaux à résidus poreux . . . . 4
1.2.1 Echauffement . . . . . 4
1.2.2 Décomposition thermique . . . . . 6
1.2.3 Inflammation . . . . . 6
1.2.4 Propagation des flammes . . . . . 7
1.2.5 Transferts thermiques pendant la pyrolyse . . . . . 7
1.3 Caractérisation expérimentale des matériaux . . . . . 7
1.3.1 Dispositifs de caractérisation des propriétés des matériaux . . 8
1.3.2 Méthodes d'imagerie . . . . . 13
1.3.3 Calorimétrie sur échantillons de taille intermédiaire . . . . . 14
1.3.4 État de l'art de la caractérisation expérimentale des matériaux étudiés . . . . . 16
1.3.5 Limites des caractérisations expérimentales usuelles et alternatives . . . . . 18
1.4 État de l'art sur la simulation de la pyrolyse . . . . . 20
1.5 Objectifs et organisation des travaux de thèse . . . . . 23

**2 Modèle de pyrolyse implémenté dans le code CALIF$^3$S-ISIS** **27**
2.1 Description des milieux poreux pour la pyrolyse des matériaux . . . . 27
2.1.1 Description des milieux poreux multi-échelles . . . . . 27
2.1.2 Représentation homogénéisée . . . . . 30
2.1.3 Notion de pseudo-matériaux . . . . . 32
2.1.4 Échelles de vitesse . . . . . 34
2.1.5 Hypothèse d'équilibre thermique local . . . . . 35
2.1.6 Hypothèse d'équilibre compositionnel local . . . . . 37
2.2 Exemple préliminaire de modèle homogénéisé . . . . . 38
2.2.1 Problème local . . . . . 39
2.2.2 Problème homogénéisé . . . . . 39
2.2.3 Problèmes de fermeture . . . . . 40
2.3 Modélisation de la pyrolyse . . . . . 44
2.3.1 Dégradation des matériaux . . . . . 44
2.3.2 Conservation de la masse des espèces solides . . . . . 44
2.3.3 Conservation du volume solide . . . . . 45
2.3.4 Loi de Darcy . . . . . 46

2.3.5 Conservation de la masse des espèces gazeuses . . . . . 47
2.3.6 Conservation de l'enthalpie . . . . . 49
2.3.7 Modélisation du rayonnement . . . . . 51
2.3.8 Conditions aux limites . . . . . 52
2.3.9 Résumé : équations de conservation, inconnues et paramètres effectifs . . . . . 53

**3 Présentation du code CALIF$^3$S-ISIS et des outils de résolution et de caractérisation 55**
3.1 Aspects numériques du modèle de pyrolyse du code CALIF$^3$S-ISIS . . 55
3.1.1 Modélisation mono-dimensionnelle . . . . . 55
3.1.2 Mise en œuvre du modèle évolutif de la conductivité effective . 56
3.1.3 Mise en œuvre des coefficients effectifs . . . . . 57
3.1.4 Traitement de l'intumescence . . . . . 57
3.1.5 Conditions aux limites particulières pour le mode autonome . 58
3.1.6 Méthode ALE . . . . . 59
3.1.7 Étapes de la résolution . . . . . 60
3.2 Autres outils de résolution et de caractérisation . . . . . 62
3.2.1 Conductivité . . . . . 62
3.2.2 Perméabilité . . . . . 64
3.2.3 Caractérisation et reconstruction géométrique . . . . . 65

**4 Description des propriétés effectives des matériaux 69**
4.1 Propriétés intrinsèques et effectives intervenant dans la modélisation de la pyrolyse . . . . . 69
4.1.1 Réactivité volumique effective . . . . . 69
4.1.2 Propriétés effectives liées aux transferts radiatifs . . . . . 70
4.1.3 Perméabilité effective . . . . . 71
4.1.4 Diffusivité effective . . . . . 71
4.1.5 Conductivité effective . . . . . 71
4.2 Données globales disponibles pour la modélisation de la conductivité effective . . . . . 71
4.3 Prise en compte des informations géométriques détaillées pour l'homogénéisation . . . . . 72

**5 Caractérisations géométriques du mélange EVA-ATH constituant les gaines de câbles 77**
5.1 Échantillons caractérisés . . . . . 77
5.2 Caractérisation géométrique par microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . . 79
5.2.1 Acquisition des échantillons . . . . . 79
5.2.2 Résultats et discussions pour la caractérisation par imagerie MEB . . . . . 79
5.3 Caractérisation géométrique par l'imagerie tomographie à rayon X — Paramètres globaux . . . . . 82
5.3.1 Acquisition des échantillons à caractériser par tomographie . . 82
5.3.2 Prétraitements : binarisation, filtrage et nettoyage . . . . . 84
5.3.3 Mesure géométrique globale . . . . . 84

5.4 Analyse morphologique détaillée du matériau EVA-ATH dans les deux états caractérisés par la tomographie . . . . . 94
5.4.1 Spectre granulométrique de l'espace des pores . . . . . 95
5.4.2 Séparation en méso et macro-porosité . . . . . 95
5.4.3 Segmentation et taille des inclusions individuelles . . . . . 105
5.4.4 Forme des inclusions individuelles . . . . . 107
5.5 Modèle conceptuel morphologique - PEM/PSM . . . . . 110

**6 Modélisation de l'évolution de la porosité du mélange EVA-ATH au cours de sa dégradation 117**
6.1 Caractérisation du mélange EVA-ATH dans les états correspondant aux tomographies . . . . . 117
6.1.1 Détermination du facteur d'intumescence du mélange EVA-ATH 118
6.1.2 Détermination de la nano-porosité à l'intérieur d'un grain d'ATH après sa déshydratation . . . . . 118
6.1.3 Détermination de la micro porosité du solide apparent à l'état intermédiaire . . . . . 119
6.1.4 Détermination de la micro porosité du solide apparent à l'état final . . . . . 119
6.1.5 Résumé . . . . . 120
6.2 Modélisation de l'évolution de la porosité durant la décomposition thermique du matériau . . . . . 120
6.2.1 Principe de la modélisation . . . . . 120
6.2.2 Mise en œuvre du modèle d'évolution des porosités à plusieurs échelles . . . . . 123
6.2.3 Évolution du rapport d'aspect des macros pores durant la pyrolyse . . . . . 127

**7 Modélisation de la conductivité du solide apparent du point de vue de la tomographie 129**
7.1 Approche de la modélisation de conductivité . . . . . 129
7.1.1 Solide apparent dans les tomographies . . . . . 130
7.1.2 Modèles de conductivité généraux existants pour un milieu hétérogène . . . . . 131
7.2 Modélisation de la conductivité du solide apparent par upscaling . . . 136
7.2.1 Évolution des conductivités effectives du solide apparent entre l'état initial et l'état intermédiaire . . . . . 136
7.2.2 Evolution des conductivités effectives du solide apparent entre l'état intermédiaire et l'état final . . . . . 139
7.2.3 Résultats relatifs à la conductivité du solide apparent de la gaine EVA-ATH . . . . . 143
7.3 Sensibilité de la conductivité apparente modélisée par rapport aux paramètres d'entrée . . . . . 146
7.3.1 Sensibilité au facteur d'intumescence . . . . . 146
7.3.2 Incertitude sur la fraction volumique des composantes à l'état initial . . . . . 146
7.3.3 Incertitude sur les seuils de percolation dans le modèle de conductivité . . . . . 147

**8 Évolution de la conductivité du mélange EVA-ATH à l'échelle de la tomographie 151**
8.1 Upscaling numérique direct à partir des images tomographiques . . . 151
8.2 Evaluation de la conductivité a partir du modèle géométrique . . . . 156
8.2.1 Considérations générales . . . . . 156
8.2.2 Généralisation des modèles classiques pour des matériaux anisotropes . . . . . 157
8.2.3 Mise en œuvre dans le modèle conceptuel . . . . . 160
8.3 Comparaison de la conductivité entre le matériau EVA-ATH, le modèle PEM et les prédictions des modèles généraux . . . . . 160
8.4 Modèle de conductivité effective du mélange EVA-ATH exprimé en fonction des variables d'avancement de la pyrolyse . . . . . 171
8.4.1 Formulation de $\Lambda_{\text{eff}}$ en prenant en compte l'évolution de la morphologie . . . . . 171
8.4.2 Résultats sur la conductivité effective $\Lambda_{\text{eff}}$ du matériau EVA-ATH . . . . . 172
8.4.3 Sensibilité de la conductivité effective $\Lambda_{\perp}$ par rapport aux paramètres d'entrée . . . . . 174
8.4.4 Sensibilité au facteur d'intumescence . . . . . 174
8.4.5 Incertitude sur la fraction volumique des composantes à l'état initial . . . . . 175
8.4.6 Incertitude sur les seuils de percolation dans le modèle de conductivité de $\Lambda_{SA}$ . . . . . 175

**9 Estimation des autres coefficients effectifs du mélange EVA-ATH 179**
9.1 Propriétés liées à la morphologie du matériau . . . . . 179
9.1.1 Perméabilité effective . . . . . 179
9.1.2 Diffusivité effective . . . . . 181
9.1.3 Propriétés radiatives . . . . . 181
9.2 Propriétés thermophysiques . . . . . 185
9.2.1 Enthalpie de formation et chaleur de pyrolyse . . . . . 185
9.2.2 Taux de réaction effectifs . . . . . 185

**10 Simulation numérique de la pyrolyse du mélange EVA-ATH avec CALIF$^3$S-ISIS 187**
10.1 Pyrolyse de mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre . . . . . 187
10.2 Paramètres utilisés dans les simulations . . . . . 194
10.3 Étude de sensibilité du modèle de pyrolyse . . . . . 197
10.3.1 Sensibilité de la simulation lie aux paramètres numériques . . 197
10.3.2 Sensibilité de la simulation vis-à-vis des conditions aux limites 200
10.3.3 Sensibilité de la simulation vis-à-vis des propriétés des matériaux 205
10.3.4 Sensibilité de la simulation lie aux coefficients thermocinétiques 216
10.4 Simulation des essais sous cône du mélange EVA-ATH avec CALIF$^3$S-ISIS . . . . . 221
10.4.1 Simulation numérique des essais sous cône du mélange d'EVA-ATH . . . . . 221
10.5 Simulation numérique de la mesure de conductivité effective par disque chaud . . . . . 229

**11 Conclusion et perspectives** **233**

**Bibliographie** **243**

**A Annexe** **259**
A.1 Pré-traitements de la caractérisation de tomographie 3D . . . . . 259
A.1.1 Point de départ et objectif . . . . . 259
A.1.2 Principe de la modélisation . . . . . 260
A.1.3 Implémentation . . . . . 263
A.1.4 Application . . . . . 265
A.1.5 Seconde passe, reprise de la procédure, avec adaptation du prétraitement . . . . . 277
A.1.6 Pdf $\psi(\eta)$ de la fraction volumique de pore dans un volume d'intégration . . . . . 285
A.1.7 Quelques moyennes utiles dans le cas de populations polydisperse . . . . . 289
A.2 Sphéricité des mésos bulles . . . . . 290
A.3 Tension superficielle dans les micros pores . . . . . 291
A.4 Détermination stœchiométrique des paramètres d'avancement . . . . 292
A.5 Détermination de la conductivité de l'ATH par méthode inverse . . . 293
A.6 Influence des conditions imposées aux limites d'un échantillon issu d'une tomographie lors de la détermination de sa conductivité par DNS294
A.7 Simulation of the pyrolysis of charring polymers : influence of the porous media properties . . . . . 319

# Chapitre 1

# Introduction

## 1.1 Contexte de l'étude des feux de chemins de câbles

L'ingénierie en sécurité incendie a connu un essor important ces dernières années, stimulée par l'évolution des réglementations incendie qui permettent de plus en plus souvent que des simulations numériques se substituent à des critères de dimensionnement réglementaires supposés moins précis. Une évolution analogue se produit dans le domaine des études de sûreté nucléaire relatives au risque incendie, où des simulations numériques peuvent être demandées pour identifier certains risques d'incendie. Dans ce contexte, l'IRSN et les organismes de support technique et scientifique (TSO) d'autres pays ont développé un certain nombre de programmes de recherche en incendie ayant les objectifs suivants :

- identifier des risques d'incendie jusqu'alors mal connus relatifs à des foyers particuliers (feux de câbles, feux d'armoires électriques, feux de boîtes à gants, etc.) ou à des effets système (oscillations de pression en configurations sous-ventilées, effets de la sous-oxygénation sur la dynamique des feux) à l'aide d'essais à échelle réelle ;
- comprendre la phénoménologie de ces feux et proposer la mise au point de dispositifs expérimentaux à échelle réduite pour compléter cette compréhension ;
- proposer des outils d'ingénierie permettant d'estimer une borne supérieure de la puissance et du taux de croissance de tels feux à partir des essais à grande échelle et à échelle réduite ;
- mettre au point une base de données d'essais de référence à la fois à échelle réelle et à échelle réduite qui puissent être utilisés pour la validation des outils de simulation numérique.

L'étude des feux de chemins de câbles entre en particulier dans cette démarche. En effet, les installations nucléaires contiennent une importante masse de câbles, assemblés sous forme de faisceaux ou de chemins. En cas de départ de feu, par exemple dans une armoire électrique, ces chemins de câbles peuvent dégager de grandes quantités d'espèces volatiles inflammables sous l'effet de leur dégradation thermique et donc constituer un foyer secondaire. L'arrangement et la nature des câbles ainsi que la géométrie des chemins de câbles ont alors une grande influence sur la propagation du feu dans les installations. Par le passé, la contribution des câbles électriques a été notamment avérée dans le cas de l'incendie de la centrale nucléaire de Browns-Ferry



FIGURE 1.1 – Feu du câble en grande échelle

(USA, Alabama) en 1975.

C'est pourquoi, afin d'étudier le phénomène de propagation du feu le long des chemins de câbles, les programmes d'essais CFSS (Cable Fire Spreading Support) [1] et CFS (Cable Fire Spreading) [2] ont été réalisés à l'IRSN dans le cadre des programmes PRISME 2 [3] afin de compléter la base de données déjà conséquente de la NRC (programme CHRISTIFIRE [4]). Tous ces programmes d'essais à grande échelle visaient en premier lieu à fournir aux ingénieurs chargés de l'expertise du risque incendie dans les installations nucléaires des outils simples d'estimation de la puissance et de la propagation d'un feu de chemins de câbles. En effet, de tels outils existent dans le cas de foyers simples tels que les bacs d'hydrocarbures : typiquement les corrélations de Babrauskas [5] et de Peatross & Beyler [6], établies à partir de nombreux essais de feux de bacs, qui permettent d'estimer le taux d'évaporation du combustible en fonction du diamètre du bac respectivement en milieu ouvert et en milieu sous-oxygéné. Ce type d'approche a récemment été étendu au cas de la pyrolyse du PMMA à partir d'essais réalisés dans le calorièrtre à atmosphère contrôlée CADUCEE développé à l'IRSN [7]. L'idée de ces programmes CHRISTIFIRE, CFSS et CFS était donc de fournir des outils analogues dans le cas de feux de chemins de câbles. Ces programmes se sont concentrés sur des configurations idéalisées à plusieurs chemins de câbles horizontaux superposés, afin de comprendre les mécanismes de propagation horizontale du feu (le long d'un chemin) et de propagation verticale (d'un chemin à l'autre). À partir de cette analyse, ont été proposés des modèles d'estimation du taux de production de volatiles inflammables sur une section de chemin de câbles en fonction de paramètres macroscopiques et du taux de perte de masse à petite échelle mesuré sous cône calorimètre.

Le modèle le plus rudimentaire entrant dans cette catégorie est la corrélation de Lee [8], qui fixe un coefficient de proportionnalité entre le taux de perte de masse à petite échelle et le taux de perte de masse total à grande échelle. Ce modèle a été ensuite amélioré pour prendre en compte les délais de propagation horizontaux (le long d'un chemin de câbles) et verticaux (d'un chemin inférieur à un chemin supérieur). Le taux de perte de masse total est alors la somme sur l'ensemble des sections débitantes des taux de pertes de masse locaux pris égaux au taux de perte de masse à petite échelle (modèle FLASH-CAT [4]). Dans ce modèle, les délais de propagation peuvent être fixés suivant des considérations normatives [9], suivant les délais de propagation effectivement mesurés expérimentalement pour un essai

donné, ou en utilisant des modèles de temps d'ignition dérivés d'une approximation de matériau thermiquement épais [10].

Ces modèles empiriques peuvent être utilisés de manière autonome pour des études rapides, typiquement des études d'expertise *in situ* dans le cadre d'études de sûreté pour une installation nucléaire donnée. Ils peuvent également être utilisés dans des outils de simulation numérique des incendies, tels que les codes FDS [11–13], FireFOAM [14, 15] ou encore le code CALIF$^3$S – ISIS [16, 17] développé à l'IRSN pour les plus connus, en tant que modèles simplifiés de foyers qui donnent accès au flux de masse de volatiles dégagés par un foyer complexe. Ce type d'approche a été couramment utilisé dans le cas de feux de bacs [18] avec l'utilisation des corrélations de Babrauskas et de Peatross & Beyler pour des feux de bacs d'hydrocarbures, et plus récemment dans le cas des feux de chemins de câbles [19] en utilisant le modèle FLASH-CAT. Ces approches permettent alors de simuler les effets du foyer dans un domaine donné (hauteur de flamme, flux thermique exercé sur des sources secondaires, hauteur des couches de fumée, transport des fumées et de polluants, etc.).

Cependant, comme elles ne reposent que sur des corrélations entre le taux de dégagement de chaleur ou de masse *global* du foyer et des paramètres macroscopiques (dimensions, masse totale, conditions d'oxygénation dans un local, etc.), elles ne permettent pas de prédire la dynamique du feu elle-même. Pour prédire cette dynamique, il est nécessaire de coupler une description locale des phénomènes en phase gazeuse, déjà prise en compte par la simulation numérique, avec une description également locale des transferts thermiques et massiques au sein du combustible conduisant à sa dégradation et à la production de volatiles inflammables. Plus précisément, cette modélisation de la pyrolyse consiste à caractériser et simuler :

- les transferts de chaleur par conduction, convection et rayonnement ;
- les transferts de masse, et notamment les écoulements internes quand le matériau est poreux ;
- la dégradation des matériaux ;
- la combustion interne si elle a lieu.

La modélisation précise de la pyrolyse peut avoir une importance considérable. D'une part elle représente le "terme-source" du feu, sa mauvaise prédiction conduit donc à une mauvaise estimation de la puissance du feu. Mais la pyrolyse influe d'autre part sur des phénomènes induits tels que la production de suies ou de substances toxiques (par exemple la pyrolyse d'un polymère halogène) dont on veut caractériser les effets. L'utilisation d'outils empiriques peut difficilement permettre de simuler ces phénomènes, ce qui explique l'utilisation de plus en plus fréquente de modèles de pyrolyse couplés à des logiciels de simulation des incendies dans les études de sûreté incendie.

Dans ce chapitre introductif, nous allons d'abord présenter plus en détail la phénoménologie de la pyrolyse. Nous décrirons ensuite les différentes techniques expérimentales normalisées qui permettent de caractériser les propriétés des matériaux nécessaires pour décrire leur dégradation thermique. Nous verrons en particulier que certains paramètres sont peu aisés à caractériser par ces méthodes, ce qui justifie l'emploi des techniques alternatives d'*homogénéisation numérique* à partir de

la connaissance des propriétés des constituants du matériau et de sa morphologie. Nous établirons par la suite un état de l'art sur les différents modèles de pyrolyse de la littérature. Enfin décrirons le positionnement de ces travaux de thèse dans le contexte de la modélisation de la pyrolyse et de la caractérisation des propriétés effectives des matériaux.

## 1.2 Phénoménologie de la pyrolyse des matériaux à résidus poreux

Tout d'abord, il est important de définir les notions de décomposition thermique, de dégradation thermique et de pyrolyse [20] :

- La dégradation thermique caractérise le processus qui modifie les propriétés physiques, chimiques, thermiques, mécaniques ou électriques d'un polymère sous l'effet de l'élévation de la température ou l'action de la chaleur
- La décomposition thermique décrit le processus par lequel l'action de la chaleur ou de températures élevées sur un objet conduit à des changements de la composition chimique
- La pyrolyse est définie comme la décomposition chimique d'une substance provoquée par l'action de la chaleur. Cette décomposition peut avoir lieu en présence ou en absence d'oxygène.

Dans cette étude, la pyrolyse est définie comme un processus de décomposition thermique des matériaux à température élevée en l'absence d'oxygène, pour obtenir d'autres produits (gaz et matière condensée). Il s'agit du premier stade de transformation thermique après la déshydratation, même si la déshydratation des retardeurs de la flamme comme le trihydroxyde d'aluminium(ATH), ou l'hydroxyde de magnésium(MDH) est souvent prise en compte comme un processus de pyrolyse. Le processus de la pyrolyse, dans le cadre plus global de la combustion d'un solide, est présenté schématiquement en figure 1.2. Elle montre que la pyrolyse peut être scindée en plusieurs étapes : échauffement, dégradation thermique, inflammation et propagation des flammes. En fait, toutes ces étapes de la pyrolyse sont couplées d'une manière ou d'une autre : l'échauffement est une des conditions les plus importantes à la mise en œuvre de la décomposition des matériaux (polymères dans notre cas). Par ailleurs, les propriétés du résidu issu de la décomposition thermique influence de manière significative le processus d'échauffement. De plus, une quantité importante d'espèces volatiles et inflammables fournies par la dégradation thermique est essentielle pour l'ignition. Après l'ignition, la flamme renforce ensuite le processus d'échauffement du matériau dégradé et non dégradé (et donc la propagation des flammes).

### 1.2.1 Echauffement

La pyrolyse est une réaction endothermique, la réaction est déclenchée une fois que le matériau a emmagasiné une certaine énergie d'activation. Par exemple, ce sera l'échauffement par frottement pour une allumette, le câble électrique suralimenté qui chauffe l'isolant, une autre flamme (propagation du feu), ou une étincelle. En général, l'augmentation de la température engendre une agitation moléculaire de

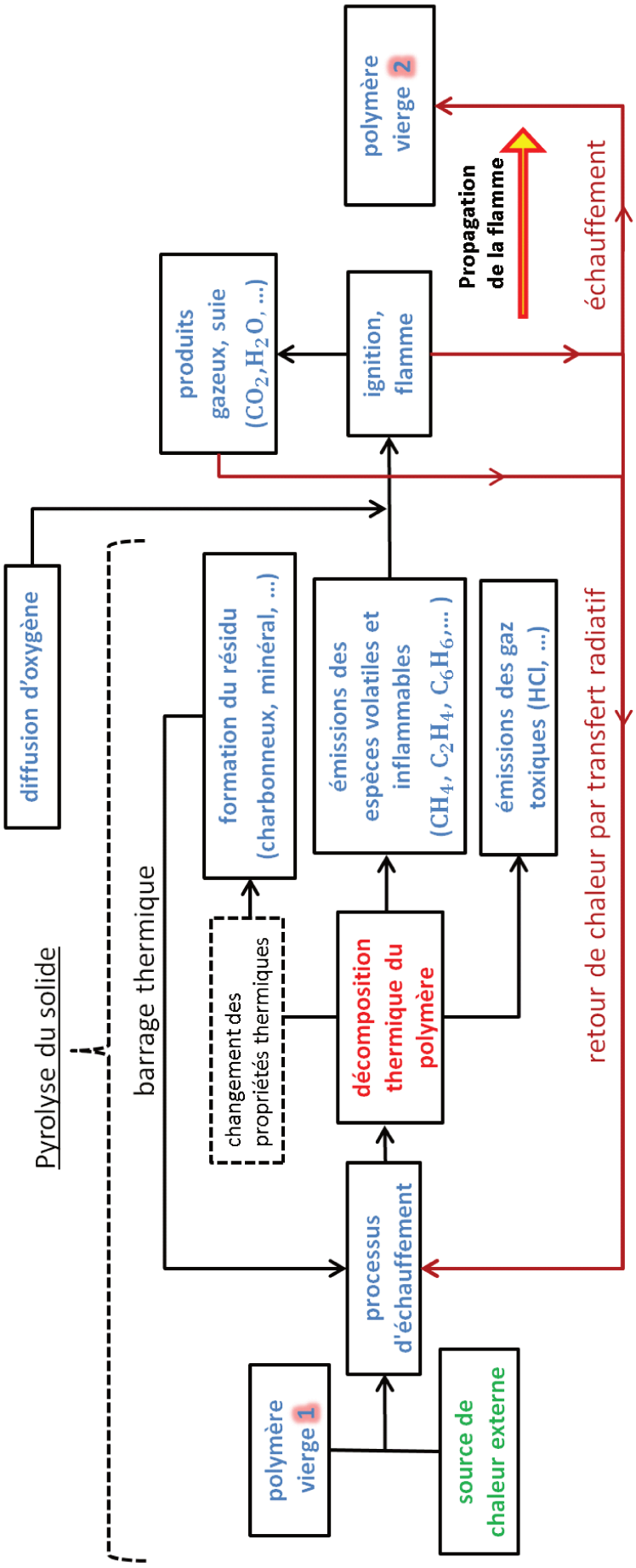



FIGURE 1.2 – Schéma du processus de la pyrolyse d'un polymère solide, inspiré de [21]

plus en plus intense. Si l'énergie apportée est supérieure aux énergies de liaisons des molécules formant le solide, il y a rupture de ces liaisons et émissions de gaz issus de la décomposition thermique du polymère. Il est ainsi nécessaire, pour initier la décomposition, d'apporter une énergie supérieure aux énergies de liaison, c'est ce que l'on appelle l'énergie d'activation de la réaction de décomposition.

### 1.2.2 Décomposition thermique

A des températures suffisamment élevées, la chaîne du polymère se modifie jusqu'à la rupture. On peut regrouper globalement les processus de décomposition thermique selon trois classes :

- **Réactions de réarrangement**
  Elles conduisent à la formation de cycles à partir d'un polymère dont la chaîne est à l'origine non cyclique
- **Réactions de réticulation**
  Elles conduisent à la formation d'un réseau bi ou tridimensionnel par création de liaisons chimiques entre chaînes
- **Réactions de décomposition par pyrolyse**
  Par rupture des liaisons de la chaîne du polymère, elles produisent des fragments légers. Deux cas extrêmes peuvent être distingués : la rupture répartie de manière statistique le long de la chaîne et la rupture des liaisons en des points spécifiques de la chaîne avec formation du monomère

Ce classement selon trois types de réactions est commode car il permet de caractériser globalement le comportement des polymères. En réalité, pour de nombreux polymères, la décomposition thermique ne s'effectue pas selon un mécanisme unique. On observe ainsi des compétitions entre réactions de réarrangement et réactions de décomposition par pyrolyse ou entre réactions de décomposition par rupture statistique et par dépolymérisation. L'importance relative des processus concurrentiels varie avec de nombreux facteurs (structure du polymère, additifs...), et surtout avec la température.

### 1.2.3 Inflammation

La naissance d'une flamme au voisinage d'un matériau est précédée par les processus de décomposition thermique qui viennent d'être décrits. L'inflammation sera observée si le mélange des gaz de pyrolyse et de l'air environnant conduit localement à une composition comprise entre les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité. Cette condition est nécessaire mais non suffisante, un apport local d'énergie étant indispensable pour produire l'inflammation. Lorsque l'apport énergétique ne résulte que de l'exothermicité des réactions d'oxydation dans la phase gazeuse, l'inflammation est spontanée. Mais l'énergie peut être apportée par diverses sources : flamme, particule incandescente, gouttelette de liquide enflammé. L'inflammation est alors provoquée. Dans le cas d'un essai sous cône calorimètre, la surface de l'échantillon est soumise à un flux radiatif qui peut prendre des valeurs typiques : 35kW/m$^2$ (incendie déclaré), 50kW/m$^2$ (incendie largement développé) et 100kW/m$^2$ (embrasement généralisé), permettant de simuler différentes étapes d'un scénario de feu.

### 1.2.4 Propagation des flammes

Les transferts de chaleur dans un incendie étant généralement très hétérogènes, l'inflammation d'un objet est localisée sur une surface réduite. La chaleur libérée par la flamme produit l'échauffement puis la dégradation thermique du matériau situé dans son voisinage immédiat. Les gaz combustibles libérés sont alors enflammés par la flamme. Cette succession des processus d'échauffement, de dégradation thermique, d'inflammation conduit à une propagation en surface de la flamme. La vitesse de propagation de la flamme dépend de la nature chimique du matériau, mais elle est aussi fortement conditionnée par des facteurs physiques (masse volumique, conductivité thermique, etc.) et géométriques. La propagation verticale descendante et la propagation horizontale sont relativement lentes, alors que la propagation verticale ascendante conduit à une augmentation continue de la vitesse de propagation.

### 1.2.5 Transferts thermiques pendant la pyrolyse

Les transferts thermiques conditionnent la vitesse de progression de tous les processus identifiés dans la pyrolyse. Les transferts conductifs, radiatifs et convectifs (quand le milieu est poreux) à l'intérieur du matériau sont importants dans la phase initiale de développement d'un incendie. Dans une phase plus avancée, la propagation en surface et la production de foyers secondaires contribuent à accroître rapidement les transferts radiatifs à l'extérieur du matériau. Une connaissance précise des propriétés thermiques au cours de la pyrolyse du matériau étudiée est indispensable pour assurer la fiabilité des codes prédictifs de l'évolution d'un incendie.

## 1.3 Caractérisation expérimentale des matériaux

Pendant de nombreuses années, les dispositifs tels que les calorimètres à cône, qui consistent à étudier la dégradation thermique d'échantillons thermiquement épais, ont été les dispositifs de référence en physique des incendies. En effet, il s'agissait, par analogie avec les feux d'hydocarbures liquides où l'évaporation sous l'effet du stress thermique entretenu par la flamme détermine directement la puissance du feu, d'étudier le taux de production de volatiles inflammables et le taux de dégagement de chaleur en fonction du flux thermique imposé par une source contrôlée. Or, comme vu précédemment, le phénomène de pyrolyse résulte de transferts massiques et thermiques en volume et d'une cinétique de dégradation pouvant être complexe. C'est pourquoi des dispositifs de caractérisation portant sur des échantillons de taille inférieure à ceux utilisés sous cône calorimètre, ou réalisées dans des conditions simplifiées afin de découpler ces différents phénomènes, sont désormais utilisés afin de déterminer les différentes propriétés des matériaux impliquées dans la modélisation de la pyrolyse. Nous allons rapidement passer en revue ces dispositifs avant de revenir aux dispositifs analogues à la calorimétrie par cône.

### 1.3.1 Dispositifs de caractérisation des propriétés des matériaux

#### Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (Thermogravimetric analysis ou TGA en anglais, figure 1.3) consiste à mesurer au cours du temps $t$ la masse $m$ d'un échantillon soumis à une rampe de température pré-définie. Une nacelle contenant l'échantillon testé est placée dans un four qui peut être maintenu sous vide ou être balayé par un gaz de composition et de débit total contrôlés. Par élimination du temps $t$ entre les fonctions de masse totale $m(t)$ et température instantanée $T(t)$, on trace :

$$m(t)/m_0 = f(T)$$

où $m(t)$ est la masse de l'échantillon au temps $t$, $m_0$ la masse initiale de l'échantillon et $T(t)$ la température au temps $t$. Les figures 1.4 et 1.5 présentent, à titre d'exemple, les thermogrammes mesurés d'un PVC et d'un mélange EVA-ATH sous azote, respectivement.

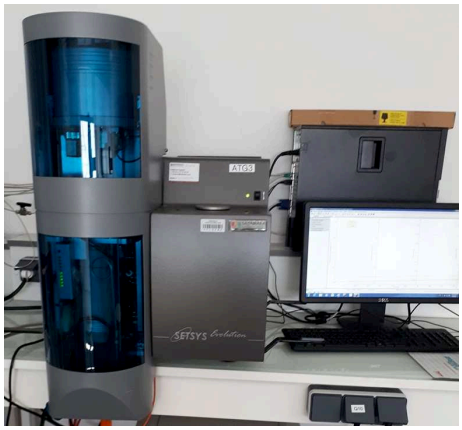



FIGURE 1.3 – Dispositif d'analyse thermogravimétrique (ATG) - École des mines d'Alès [22]

Deux types de valeurs particulières de la température peuvent être repérées :

- la température à partir de laquelle une perte de masse commence à être observée ;
- les températures correspondant à la pente maximale de la perte de masse (ou aux pics du taux de perte de masse).

Par ailleurs, la partie finale des courbes permet de déterminer si la dégradation thermique du matériau est totale ou si elle conduit à la formation d'un résidu solide. L'analyse thermogravimétrique est donc une méthode relativement simple qui permet de décrire directement la cinétique de dégradation des matériaux. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour extraire des données ATG les paramètres des lois d'Arrhénius (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation). On pourra se référer à la thèse de Thiry-Muller [25] pour une revue bibliographique complète sur le sujet.

L'analyse thermogravimétrique comporte deux risques d'erreurs :

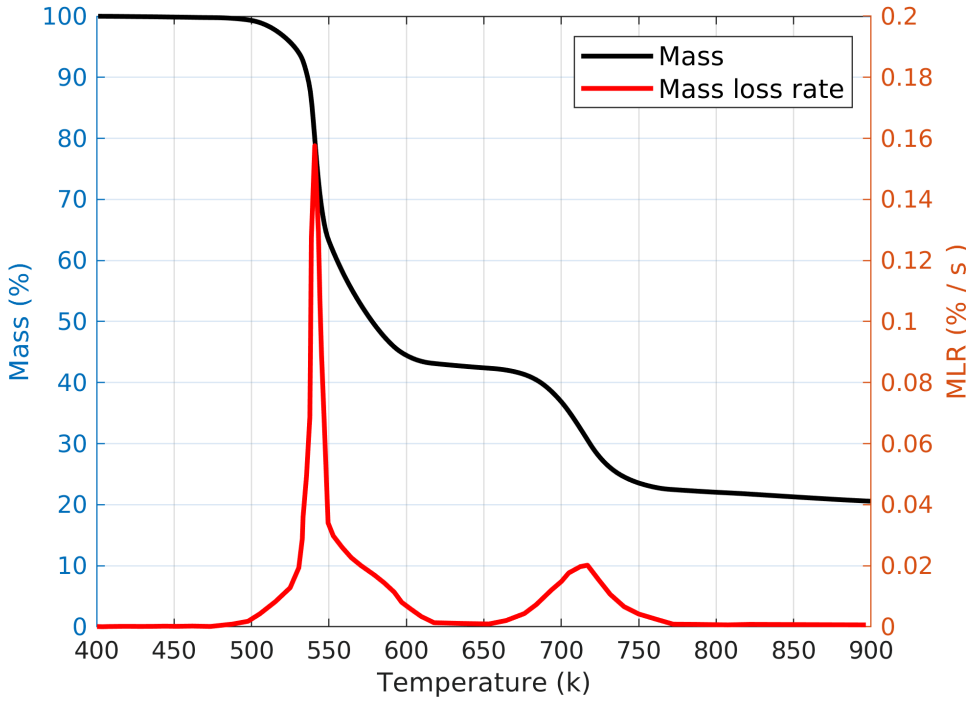



FIGURE 1.4 – Mesure du taux de perte de masse d'un échantillon de PVC sous ATG — Tavaux de Stoliarov [23]

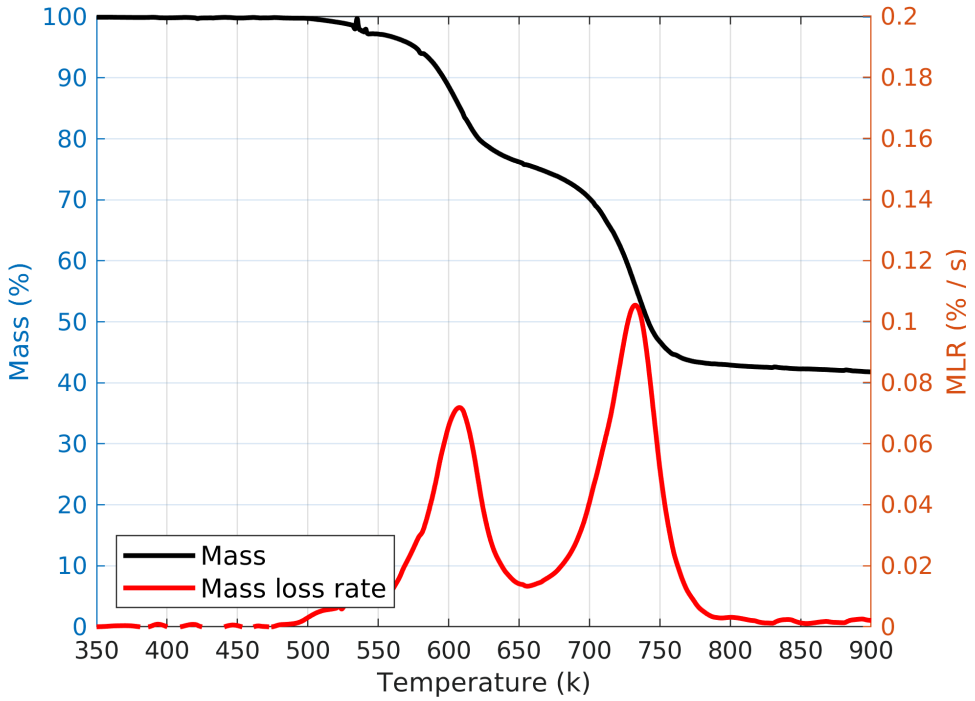



FIGURE 1.5 – Mesure du taux de perte de masse d'un échantillon de gaine de câble de type EVA-ATH sous ATG — Tavaux de Meinier et al. [24]

- Les échantillons ont une masse initiale de l'ordre de 5 à 50 mg, soit des dimensions de l'ordre de quelques millimètres. Pour certains matériaux, typiquement les composites, cette petite taille peut être de l'ordre de grandeur de la taille de la structure interne du matériau dont on ne peut donc pas isoler un volume homogène.
- Par ailleurs, si l'échantillon est trop grand ou si la rampe de température est trop rapide, l'équilibre thermique local n'est pas nécessairement satisfait : la température au sein du matériau n'est pas nécessairement homogène et identique à la température imposée par l'appareil.

Pour pallier ces deux problèmes, il arrive que des mesures sous ATG soient corrigées de l'effet des transferts thermiques au sein de l'échantillon afin de déterminer les paramètres d'Arrhénius.

### Analyse des gaz de pyrolyse

Plusieurs techniques d'analyse peuvent être mises en œuvre pour effectuer l'identification des gaz de pyrolyse. Elles doivent être couplées à un dispositif de génération des gaz opérant dans des conditions bien contrôlées. Le dispositif le plus utilisé comporte une nacelle, dans laquelle est placé l'échantillon, introduite rapidement dans un four isotherme. Les gaz produits par la dégradation thermique d'un polymère en présence d'air peuvent contenir de nombreuses espèces chimiques différentes. Les méthodes d'analyse les mieux adaptées à de tels matériaux sont la chromatographie en phase gazeuse, le couplage chromatographie-spectrométrie de masse et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR en anglais). Dans diverses études, l'analyse thermogravimétrique (ATG) est couplée à des analyseurs de gaz, tels que des spectromètres infra-rouge à transformée de Fourier ou des chromatographes gazeux couplés à des spectromètres de masse [26]. Un exemple du résultat de la mesure FTIR d'un mélange EVA-ATH réalisée par Girardin et al. [27] est donné en figure 1.6.

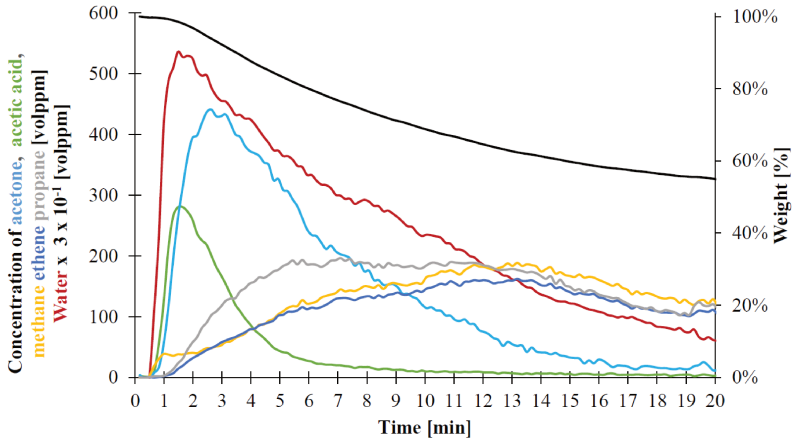



FIGURE 1.6 – Mesure de la masse et de la concentration des espèces gazeuses par FTIR pendant la pyrolyse d'un mélange EVA-ATH. Figure de Girardin et al. [27]

### Microcalorimétrie

La chaleur de combustion des volatiles inflammables issus de la dégradation des matériaux peut être étudiée sous un dispositif de micro-calorimétrie de combustion appelé PCFC (Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry) [28]. De manière analogue aux mesures ATG, des échantillons de l'ordre du milligramme sont placés dans une chambre de pyrolyse sous atmosphère neutre dans laquelle la température suit une rampe constante. Les gaz de pyrolyse sont acheminés dans une seconde chambre dans laquelle la fraction massique d'oxygène est maintenue à une valeur égale à celle de l'air, et dans laquelle la température est suffisamment grande (900°C) pour assurer la combustion spontanée et complète. La puissance calorifique issue de la combustion du matériau est alors déterminée tout au long de la dégradation du matériau par mesure de la consommation d'oxygène. Une chaleur effective de combustion peut alors être déduite de la comparaison entre mesures calorimétriques sous PCFC et mesures de perte de masse sous ATG.

### Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC en anglais) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et un échantillon de référence (par exemple d'alumine), sous balayage d'un gaz inerte pour éviter toute réaction possible de l'échantillon à étudier avec l'atmosphère du four. Cette technique repose sur le fait que, lorsque l'échantillon subit une transformation physique telle que des transitions de phase ou des dégradations thermiques, une quantité de chaleur plus ou moins importante devra lui être transmise par rapport à la référence afin de maintenir les deux à la même température. Que la quantité d'énergie transmise à l'échantillon soit inférieure ou supérieure dépend du caractère exothermique ou endothermique du processus de transition. Cette variation d'énergie est enregistrée en fonction du temps ou de la température afin de déterminer l'énergie de transition (par exemple l'énergie de la pyrolyse) correspondant au matériau.

### Caractérisation de la conductivité

Deux types de méthodes sont utilisées pour caractériser la conductivité thermique des matériaux.

- Les méthodes de type "source plane transitoire" ou "disque chaud" [29]. Celles-ci consistent à placer au milieu d'un échantillon thermiquement épais un capteur conducteur électrique qui fait également office de source de chaleur. La mesure est effectuée en imposant un courant électrique constant qui conduit à un incrément de la température du capteur directement lié à sa résistance électrique. Dans ces conditions, l'accroissement théorique de la température du capteur au cours du temps est directement liée à la conductivité thermique du matériau, ce qui permet de déduire la conductivité par une minimisation d'erreur entre l'évolution théorique de la température du capteur et sa mesure. Ici, la bonne mesure de la conductivité est conditionnée par la qualité des contacts entre la source de chaleur et la sonde. Ce point peut être délicat lorsque les échantillons sont très poreux, intumescents ou pas suffisament cohésifs.

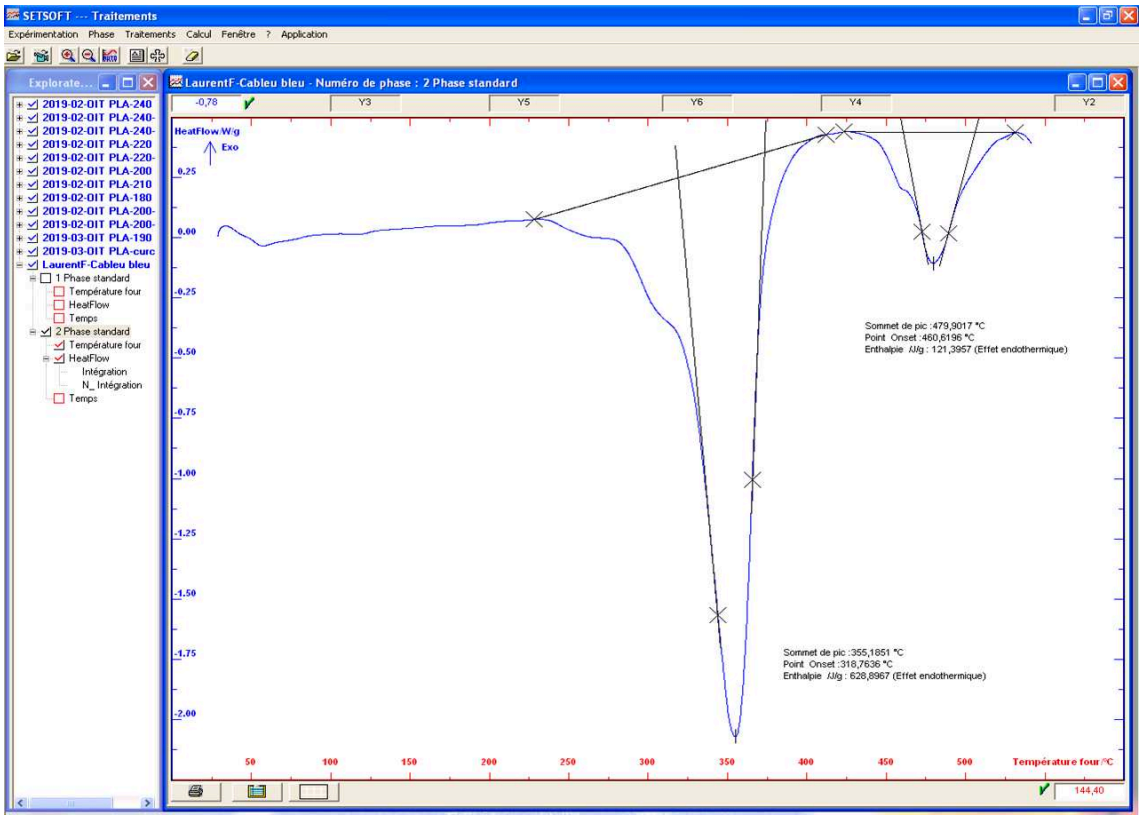



FIGURE 1.7 – Signal DSC (Differential Scanning Calorimetry) mesuré dans le cas d'une gaine de câble EVA-ATH [22]

- Les méthodes de type "laser flash". Ces méthodes consistent à placer dans un four un échantillon thermiquement épais dont la surface inférieure est soumis à une impulsion de température qui chauffe le matériau de manière homogène ; la température de la surface supérieure est mesurée par un détecteur infrarouge qui permet de remonter à la diffusivité thermique du matériau et à sa conductivité thermique si sa densité apparente et sa chaleur spécifique sont connues. L'un des dispositfs disponibles est le XFA (Xenon Flash Apparatus, figure 1.8) qui utilise un laser au Xénon pour l'impulsion de température. L'avantage de cette méthode par rapport à la précédente est qu'elle ne nécessite pas de contacts thermiques. En revanche, elle peut conduire à une accumulations d'erreurs de mesure, puisqu'elle demande la mesure de la densité et de la chaleur spécifique, qui peuvent être difficiles à évaluer dans le cas d'échantillons poreux et peu cohésifs.

### Propriétés radiatives

L'absorption radiative et l'émissivité de surface d'un matériau semi-transparent peuvent être déterminées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). En effet, on suppose qu'un rayon incident sur la surface d'une lame mince de matériau est pour partie réfléchi (réflectivité $\rho_\lambda$), pour partie transmis (transmitivité $\tau_\lambda$) ; une fois transmis, on suppose que ce rayon subit une atténuation beerienne avec un coefficient d'absorption radiative $\kappa_\lambda$. D'une part, la mesure de la réflectivité

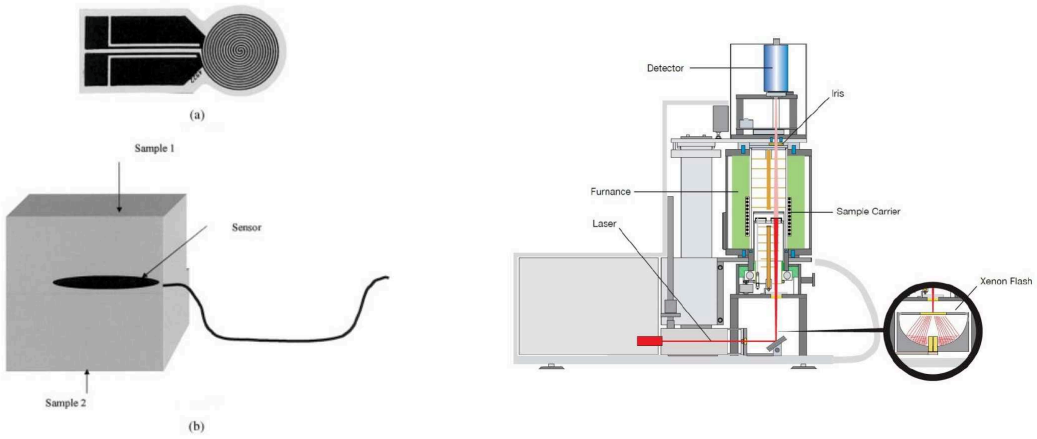



FIGURE 1.8 – Description du principe des méthodes par source plane transitoire (gauche [29]) et du dispositif Xénon-Flash Appareil (droite, d'après Meinier [24])

et de la transmitivité donne accès à l'absorptivité de surface $\alpha_\lambda = 1 - \rho_\lambda \tau_\lambda$ ; d'autre part, la mesure de la transmitivité $\tau_\lambda$, qui correspond au rapport entre le flux transmis et le flux incident, permet de calculer l'absorption radiative $\kappa_\lambda$ en supposant que le rayon transmis subit une atténuation beerienne. Les moyennes spectrales de ces trois propriétés $\rho_\lambda$, $\tau_\lambda$ et $\kappa_\lambda$, qui dépendent de la longueur d'onde $\lambda$ de flux monochromatique imposé, sont enfin obtenues par convolution avec un spectre de corps noir à une température donnée suivant la loi de Planck. Ce type de méthode a été utilisée par Förth et al. [30] pour caractériser l'émissivité de surface d'un grand nombre de polymères opaques ou semi-transparents. Elle a également été employée pour l'étude des propriétés du PMMA (émissivité et absorption radiative) dont la dépendance spectrale a été mise en évidence [31, 32].

### 1.3.2 Méthodes d'imagerie

Deux méthodes d'imagerie sont utilisées depuis quelques années pour la caractérisation des matériaux : l'imagerie MEB (Microscope Électronique à balayage) et la micro-tomographie à rayons X.

L'imagerie MEB consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur un objet dont la surface est reconstituée par la détection d'électrons secondaires. Elle permet d'analyser la surface d'un échantillon d'une taille de l'ordre du millimètre avec une résolution inférieure au micron. Ce type d'images donne donc des indications sur la morphologie des matériaux à plusieurs échelles. De plus, la collecte d'électrons rétro-diffusés (par opposition aux électrons secondaires) permet d'obtenir des informations sur les éléments présents à la surface du matériau.

La tomographie à rayons X est une technique d'imagerie tridimensionnelle qui consiste à faire interagir un rayonnement X avec la matière et à reconstituer une image 2D sur un capteur en sortie à partir de l'atténuation mesurée du faisceau incident correspondant à la densité relative du matériau traversé. La reconstruction 3D du matériau est effectuée par la compilation de coupes acquises à plusieurs profondeurs. Cette

technique permet donc de visualiser la morphologie 3D d'un matériau, avec une résolution de quelques microns pour les tomographes commerciaux classiquement utilisés.

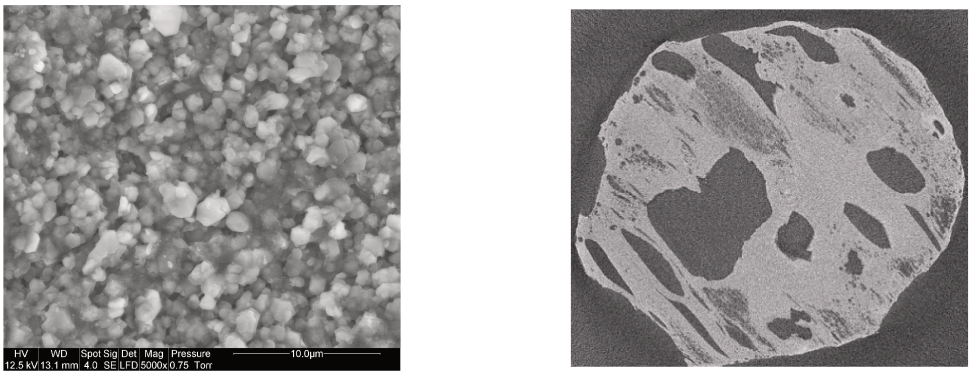



FIGURE 1.9 – Exemple d'observation sous Microscope Optique à Balayage (gauche) et de microtomographie-X (droite). Résidus de gaines de câbles de type EVA-ATH [22].

### 1.3.3 Calorimétrie sur échantillons de taille intermédiaire

La calorimétrie à chauffage par cône (figure 1.10) permet de mesurer le dégagement de chaleur d'un échantillon dont la taille est typiquement de 10 cm de longueur et de largeur et de quelques dizaines de millimètres maximum d'épaisseur. Pendant un essai sous cône calorimètre, les échantillons reçoivent un flux de chaleur radiatif réputé uniforme émis par un cône. Les gaz éjectés par la dégradation de la matière condensée sont mélangés avec l'air ambiant. L'inflammation de ces gaz peut être spontanée ou provoquée par une flamme pilotée. La mesure de concentration d'oxygène dans les gaz de combustion permet de déterminer la quantité d'oxygène consommée au cours de la combustion du gaz et donc le dégagement de chaleur associé à la combustion du matériau. Cette méthode se base sur le fait que le dégagement de chaleur par combustion est proportionnel à la quantité d'oxygène consommé lors du processus de combustion pour une variété très étendue d'hydrocarbures. De plus, la masse de l'échantillon est mesurée en continu pendant les essais. Un dispositif analogue, le Fire Propagation Apparatus (FPA), est également utilisé en alternative au cône calorimètre. Il a été développé afin de tester la dégradation de matériaux non seulement en position horizontale comme sous cône, mais également la propagation de la flamme sur des échantillons verticaux. Ces deux dispositifs ont été utilisés pour déterminer la chaleur de combustion effective de nombreux hydrocarbures liquides et de nombreux matériaux solides. Une compilation de ces résultats, ainsi qu'une description plus détaillée de ces dispositifs, est disponible au chapitre 3.4 du SFPE handbook [33].

Ces dispositifs sont également utilisés pour étudier l'évolution temporelle de la dégradation de matériaux à une échelle où les différents phénomènes impliqués dans la modélisation de la pyrolyse sont couplés. C'est pourquoi on retrouve des comparaisons systématiques entre essais sous cône et simulation de la pyrolyse pour une grande variété de matériaux (base de validation du code FDS [11–13], simulations

avec les codes de pyrolyse Gpyro [34, 35], Thermakin [23, 36–38] ou Pyropolis [39]). Dans ce cas, on ne regarde pas seulement une valeur moyenne de la perte de masse et du dégagement de chaleur, mais l'évolution complète de ces deux quantités que l'on veut reproduire par la simulation. Un exemple des mesures du taux de dégagement de chaleur pendant les essais sous cône calorimètre est par exemple donné en figure 1.11.



FIGURE 1.10 – Calorimétrie à chauffage par cône - École des mines d'Alès

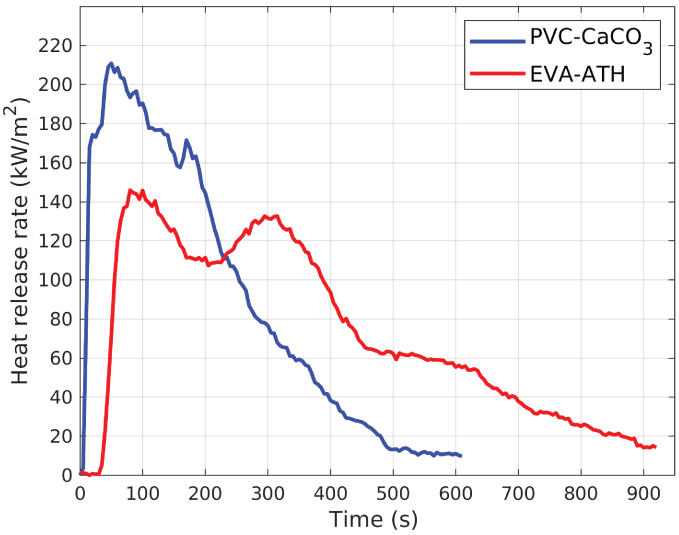



FIGURE 1.11 – Mesure du taux de dégagement de chaleur pendant essai sous cône de la gaine de câble PVC-$CaCO_3$ et la gaine EVA-ATH à flux imposé 60 $kW/m^2$. Travaux de l'école des mines d'Alès [22]

Or, cône calorimètre comme FPA comportent plusieurs défauts qui entravent la bonne comparaison entre essais et simulation.

- Il existe d'abord une incertitude sur le spectre de la source de chaleur. Par exemple, il a été constaté que des échantillons de PMMA placés sous une même puissance de flux ne conduisaient pas à la même vitesse de dégradation

sous cône et sous FPA [32]. Deux effets se couplent ici : des différences de spectre de la source, proche de celui d'un corps noir pour le cône, dominant dans le proche infrarouge pour le FPA ; et la forte dépendance spectrale de l'émissivité de surface et l'absorption radiative du PMMA. C'est pourquoi l'échauffement par cône est en général préféré, car il limite les incertitudes liées à la dépendance spectrale des propriétés radiatives des matériaux.

- Une deuxième incertitude sur le flux imposé à la surface de l'échantillon vient de la présence de la flamme dès lors que l'ignition a lieu. Or, les dispositifs normalisés de calorimétrie par cône ne sont pas *a priori* équipés de flux-mètres, et la mesure séparée du flux radiatif et flux convectif demeure une tâche ardue [40]. C'est pourquoi des calorimètres à atmospshère contrôlée ont été développés à partir de cônes calorimètres normalisés [27, 41] ou sur des plans originaux [42, 43]. En effet, ces dispositifs permettent notamment de procéder à la dégradation de matériaux sous atmophère inerte et ainsi éviter l'apparition d'une flamme au-dessus du matériau. La seule incertitude demeurant est liée aux échanges convectifs à la surface du matériau, mais qui peuvent plus facilement être caractérisés dans la mesure où il se rapportent à des problèmes de plaque plane chauffée largement étudiés dans la littérature.
- Cependant, certains bancs d'essais expérimentaux [44] ont été délibérément dimensionnés afin de s'affranchir de ces effets de système et effectuer des mesures dans des conditions idéalisées du point de vue de la modélisation : d'une part en utilisant une source mono-chromatique laser pour supprimer les incertitudes de spectre, d'autre part en plaçant l'échantillon dans une cavité dépressurisée pour pouvoir négliger tous les autres flux autres que celui imposé par la source à la surface du matériau.

### 1.3.4 État de l'art de la caractérisation expérimentale des matériaux étudiés

Un sous-ensemble représentatif des câbles utilisés dans les installations nucléaires a été identifié depuis plusieurs années par l'IRSN dans le cadre du projet PRSIME-2 et des essais CFSS [1]. Bien que divisés en plusieurs catégories en fonction de leur utilisation (câbles de puissance, câbles de contrôle, câbles d'instrumentation), c'est la distinction entre gaines de câble *halogénées* et gaines de câble *non-halogénées* faite à partir des données constructeur qui est la plus importante pour l'étude de la pyrolyse et de la dynamique des feux :

- Les gaines de câble halogénées sont principalement composées d'un polymère de PolyChlorure de Vinyle (PVC), de plastifiants de type phtalates, de talc et de Carbonate de Calcium. Leur dénomination vient de la présence de chlore dans le PVC, matériau historiquement utilisé pour ses bonnes propriétés de résistance au feu du fait du dégagement initial de chlorure d'hydrogène, gaz toxique mais non-inflammable, lors de sa décomposition thermique.
- Les gaines dits non-halogénées ont été développées comme alternative aux câbles halogénés afin d'améliorer leur comportement au feu en termes de toxicité et de propagation de flamme. Ils sont principalement composés d'un co-polymère de PolyÉthylène (PE) et d'Acétate de Vinyle (VA) noté EVA, et d'une charge minérale d'Aluminium Tri-Oxydé (ATH) introduite dans la ma-

trice d'EVA en tant que retardateur de flamme. On nommera indifféremment ces mélanges "composés non-halogénés" ou "mélanges EVA-ATH".

Plus précisément, quatre câbles différents ont été utilisés dans le cadre des essais à grande échelle réalisés à l'IRSN [1], deux halogénés et deux non-halogénés. Une analyse plus précise de leur composition par constituant (gaine externe, remplisseur, gaines internes, conducteur) a été réalisée dans les travaux de R. Meinier [24]. Cette étude confirme la classification et le type de composition issus des données constructeur, notamment grâce à l'analyse par Microscope Électronique à Balayage (MEB) des différents éléments présents dans ces matériaux. Elle met également en lumière leurs différences notables de comportement au feu en utilisant les méthodes de caractérisation décrites précédemment (analyses ATG pour la cinétique de dégradation, analyses DSC pour déterminer les chaleurs specifiques, mesures de densité, mesures de diffusivité thermique sous XFA).

- Les gaines de câble en PVC conduisent à la formation de résidus charbonneux poreux sous forme de bulles visibles à l'œil nu, pouvant être fortement intumescent dans certains cas. Leur dégradation se fait en deux étapes, une première étape où de l'acide chlorhydrique est dégagé en même temps qu'une faible fraction d'hydrocarbures, puis une seconde étape correspondant au dégagement majoritaire de volatiles inflammables.
- Les gaines de câble fabriquées à partir de mélanges EVA-ATH forment un résidu minéral qui correspond à la charge d'ATH déshydratée sous forme d'alumine. La première étape de la dégradation de ces matériaux correspond globalement à la déshydratation de l'ATH, tandis que la seconde étape consiste en la dégradation complète de l'EVA et le dégagement de volatiles inflammables. Les résidus obtenus à l'état final sont friables et difficilement manipulables.

Cependant, ces données demeurent parcellaires dans la mesure où seules les propriétés thermiques des matériaux à l'état vierge sont disponibles tandis que les essais réalisés sous cône calorimètre portaient sur la dégradation de plusieurs câbles introduits dans le porte-échantillon du dispositif, et non sur des gaines isolées. Il existe de nombreuses études sur la cinétique de la dégradation du PVC [38, 45–53], du polyéthylène [36, 54–56] ou de l'EVA [50, 57–59] séparés ou encore des mélanges EVA-ATH [27, 41, 60–64]. Certaines de ces études se concentrent simplement sur la cinétique de dégradation et la calibration des lois d'Arrhénius [36,46,48,52,54,57,62], d'autres portent plus sur la chimie de la dégradation et la composition des gaz de pyrolyse [27, 45, 47, 49, 50, 55, 56, 59, 60, 63]. La comparaison de ces données peut éventuellement donner des informations supplémentaires sur la composition de ces matériaux et sur d'éventuelles interactions entre différents composants par comparaison avec la cinétique de dégradation des composés pris séparément. En particulier, dans le cas des mélanges EVA-ATH, l'alumine formée à partir de la dégradation de l'ATH interagit avec l'acide acétique issue de la dégradation de l'EVA pour former de l'acétone [27, 63].

Cependant, peu de ces travaux visent explicitement à fournir les données d'entrées nécessaires à la simulation de la pyrolyse. On peut toutefois citer les travaux de Matala et al. [65] et de l'équipe de S. Stoliarov [23, 38, 53, 66] visant à effectuer la caractérisation des propriétés thermiques du PVC et de ses résidus en vue de la

simulation de la pyrolyse avec respectivement les codes FDS et ThermaKin. Cependant, ces travaux montrent toujours que la valeur de la conductivité utilisée pour les résidus intumescents conduit à sous-évaluer la vitesse de dégradation du matériau, et une correction cubique sur la conductivité est appliqué. Pour les mélanges EVA-ATH, Cavodeau et al. [67] puis Sonnier et al. [62] fournissent des caractérisations thermo-gravimétriques et des résultats d'essais sous cône. Une démarche plus complète, analogue à celle de Stoliarov, est adoptée par Girardin et al. [27, 41] sur des mélanges EVA-ATH. Ces travaux comportent une description non seulement du schéma de dégradation du matériau, mais également des principaux gaz de pyrolyse dégagés. Ils comportent également une description de l'évolution de la chaleur spécifique, de la densité et de la conductivité thermique de ce mélange tout au long de sa dégradation. Pour la conductivité et la chaleur spécifique, deux approches sont comparées. La première consiste à effectuer des mesures continûment tout au long d'un échauffement imposé du matériau. Ce type de mesure ne donne pas nécessairement accès aux propriétés intrinsèques du matériau à un état de dégradation donné. C'est pourquoi une autre approche consistant à pré-dégrader des échantillons jusqu'à un certain état de dégradation puis à mesurer leur conductivité est employée. Ces deux types de valeurs de la conductivité et de la chaleur spécifique coïncident bien pour des températures supérieures à la température correspondant à l'état de dégradation des échantillons testés. Enfin, ces travaux [27] contiennent la caractérisation des propriétés radiatives du matériau à l'état vierge (émissivité de surface et absorption radiative). Cependant, le problème des propriétés radiatives des résidus n'est pas abordé. En particulier, la valeur de l'émissivité du résidu final, qui contient principalement de l'alumine poreuse, peut avoir très rapidement une grande influence sur les transferts thermiques en surface puisque ce résidu apparaît très rapidement au cours de la pyrolyse. Pour l'évaluer, il est possible de s'appuyer sur des travaux de caractérisation portant sur de l'alumine massive [68] ou plus ou moins poreuse [69–71].

### 1.3.5 Limites des caractérisations expérimentales usuelles et alternatives

Malgré la possibilité de caractériser l'ensemble des propriétés thermiques et thermocinétiques nécessaires à la simulation de la pyrolyse, un certain nombre de difficultés pratiques demeurent du point de vue de l'ingénieur.

Le premier problème concerne la variété des matériaux pouvant intervenir dans la modélisation de la pyrolyse d'un foyer complexe. Typiquement, un câble se compose d'une gaine externe, d'une mousse isolante, de gaines internes et de conducteurs métalliques. Et pour chacun de ces matériaux, des valeurs des propriétés prises dans la littérature peuvent ne pas correspondre au matériau réellement considéré. En effet, pour une même famille de matériaux (PMMA, PVC, EVA, etc.) les procédés de fabrication peuvent différer et conduire à une forte dispersion dans les valeurs mesurées de certaines propriétés (lois d'Arrhénius, conductivité, chaleurs de pyrolyse), comme cela a été montré par exemple dans le cas du PMMA [72].

Un second problème tient au fait que certaines propriétés ne sont pas forcément in-

trinsèques au matériau, mais peuvent dépendre du modèle employé ou des conditions de caractérisation [73]. Typiquement, les paramètres des lois d'Arrhénius souvent utilisées pour modéliser les taux de dégradation ne sont pas des caractéristiques propres au matériau. Comme vu plus haut, les constantes recalées sur des essais sous analyse thermogravimétrique peuvent dépendre de la rampe de température employée [23, 36]. Un problème similaire intervient pour la caractérisation de la conductivité et de la chaleur spécifique des matériaux en fonction de la température : il faut en effet s'assurer que les variations de ces propriétés mesurées suivant des rampes de températures ne sont pas dues à un changement d'état.

Enfin, certaines propriétés sont simplement difficiles à mesurer de manière satisfaisante, notamment dans le cas de matériaux à résidus poreux ou intumescents qui sont difficiles à manipuler sans être endommagés car friables ou peu cohésifs. Ces difficultés conduisent à ajouter des incertitudes de mesure dans le cas de dispositifs où le maintien de contacts thermiques est important et de matériaux dont la morphologie réelle peut être altérée. C'est le cas des mesures de conductivité par disque chaud et, de manière détournée, par XFA puisqu'elles nécessitent la mesure de la densité apparente. C'est également le cas pour la mesure des propriétés optiques qui nécessitent des échantillons de taille bien déterminée. La détermination de la conductivité effective des matériaux à partir de méthodes d'homogénéisation volumique proposée dans le cadre de ce travail vise en particulier à pallier ce problème.

Notons que ces difficultés ont justifié un certain nombre de travaux proposant de déterminer les paramètres intervenant dans la modélisation de la pyrolyse par des méthodes inverses. Ces approches ont pu porter sur un grand nombre de paramètres en utilisant des méthodes non-linéaires de type algorithme génétique [74–77]. Cependant, si ces méthodes peuvent donner de bons résultats dans l'optique de reproduire par la simulation des essais d'une configuration donnée (typiquement cône calorimètre ou autres dispositifs à moyenne échelle), ils peuvent conduire à des résultats absurdes dès que l'on s'éloigne des configurations utilisées pour l'optimisation [73,78] . En effet, lorsque typiquement des cas à plus grande échelle et/ou couplés à la simulation de la phase gazeuse sont abordés [73,78], des effets de couplage entre différents phénomènes qui n'interagissent pas à échelle réduite peuvent entrer en jeu. De plus, les jeux de paramètres optimisés dépendent explicitement du modèle de pyrolyse utilisé et des nécessaires simplifications sur lesquelles il repose. En revanche, des méthodes inverses peuvent être utilisées pour déterminer un paramètre ou un jeu de paramètres précis, par exemple les constantes d'Arrhénius [40, 79], la conductivité radiative intervenant dans l'approximation de Rosseland [23] ou plus récemment la conductivité des matériaux à l'état dégradé [44, 66].

Cependant, les présents travaux visent malgré tout à déterminer des propriétés thermiques manquantes dans la littérature pour la simulation de la pyrolyse des gaines de câbles, en particulier la conductivité thermique effective. On entend par propriété effective ou propriété apparente la propriété du matériau tel qu'il apparaît de manière homogène malgré son éventuelle porosité, par opposition aux propriétés locales qui sont celles de la matière constituant le matériau. Cette distinction est rendue possible par l'observation de la morphologie des matériaux et de leurs résidus, no-

tamment grâce aux méthodes d'imagerie présentées au chapitre 5.

Or, d'une part, ces dernières années, l'utilisation de tomographies X a permis d'observer plus finement la morphologie de résidus de polymères mélangés à des additifs minéraux visant à leur donner un comportement intumescent [80, 81]. D'autre part, depuis de nombreuses années, la possibilité de déterminer des propriétés effectives connaissant la valeur des propriétés locales et une représentation de la morphologie par des méthodes d'homogénéisation a largement été étudiée sur le plan théorique [82–84].
Ces méthodes ont été mises en œuvre sur des milieux poreux idéalisés pouvant conduire à l'expression de lois explicites dépendant des caractérstiques morphologiques du milieu pour les propriétés effectives étudiées [85–90]. Des méthodes d'homogénéisation numérique ont également été mises en œuvre pour déterminer les propriétés effectives d'un milieu dont la morphologie est directement caractérisée par tomographie-X [91–95]. Typiquement, dans le cas de la conductivité thermique, ces méthodes consistent à résoudre le problème de Fourier sur la géométrie du milieu en utilisant les conductivités locales des deux phases et en imposant aux bords du domaine un gradient de température ; la conductivité effective est déduite de cette simulation en calculant le rapport entre le flux moyen calculé dans le milieu et le gradient macroscopique imposé. C'est ce type de démarche qui est employé dans les présents travaux.

Notons que ce type de méthodes d'homogénéisation nécessite une condition de *séparation d'échelles* : il doit exister une échelle spatiale beaucoup plus petite que l'échelle des phénomènes macroscopiques dans le matériau mais contenant plusieurs tailles caractéristiques de la morphologie du milieu poreux. Quand une telle échelle ne peut pas être déterminée (typiquement quand la structure morphologique du matériau peut être de la même taille que les phénomènes macroscopiques), l'étude des transferts thermiques et massiques doit passer par la simulation directe. De tels travaux ont été menés à la suite de la thèse de Debenest [96] sur la simulation de réactions de dégradation de de combustion hétérogènes au sein du milieu poreux [97–100].

## 1.4 État de l'art sur la simulation de la pyrolyse

Dans ce contexte, lorsqu'on parle de *modélisation locale* de la pyrolyse, on entend définir un modèle qui vise à calculer le taux de production de gaz inflammables du fait du phénomène de dégradation thermique d'un matériau sous l'effet des différents types de transferts thermiques qui ont lieu au sein de ce matériau sous l'effet d'un échauffement externe. Depuis le modèle de pyrolyse de [101], de nombreuses modélisations locales de la pyrolyse ont été proposées.

Le PMMA a souvent été étudié car c'est l'un des rares matériaux à ne pas produire de résidu lors de sa pyrolyse [102–104]. De nombreux travaux ont également porté sur la pyrolyse du bois [105–110] qui nécessite au minimum la propagation d'un front de pyrolyse entre une partie vierge et une partie charbonneuse. Pour ces deux types de matériaux (non-charbonneux comme le PMMA et charbonneux comme le bois),

une approche *surfacique* de la pyrolyse a d'abord été employée, en supposant que la réaction de pyrolyse se tient sur une distance caractéristique très petite devant toutes les autres distances caractéristiques du problème, en premier lieu l'épaisseur du matériau. Certains de ces modèles surfaciques sont fondés sur l'hypothèse d'une cinétique infiniment rapide où la pyrolyse n'intervient que lorsque le matériau a atteint un seuil de température. Le taux de pyrolyse surfacique est alors déterminé à partir du flux thermique net à l'interface et de la chaleur de pyrolyse [102–104]. Pour prendre en compte une cinétique progressive de la pyrolyse, des modèles ont été développés en prenant en compte une vitesse de propagation déterminée par une loi d'Arrhénius [111, 112]. Cependant, l'hypothèse de pyrolyse surfacique n'est pas nécessairement valide : typiquement, il a été montré expérimentalement que l'épaisseur de la zone de pyrolyse de plaques de PMMA est de 3 mm [102, 113, 114]. C'est pourquoi des modèles volumiques sont progressivement apparus [40, 115–117]. Ceux-ci modélisent la dégradation des matériaux par un taux de dégradation volumique lui aussi écrit sous forme d'une loi d'Arrhénius. Ce taux de dégradation apparaît alors dans la modélisation de la conservation des phases solides et gazeuses, mais aussi dans l'équation de conservation de l'enthalpie du système sous forme d'un terme-puits pour prendre en compte le caractère endothermique de la pyrolyse. Mais ces modèles n'ont pris dans un premier temps en compte que des schémas de réaction à une seule étape, y compris dans des cas où la dégradation est plus complexe (polymères, bois, etc.). C'est pourquoi, partant de ces travaux, de nombreux modèles de pyrolyse dits *généralisés*, pouvant prendre en compte des schémas de dégradation complexes avec des réactions séquentielles ou concurrentielles, ont été développés sous plusieurs formes :

- les modèles de pyrolyse autonomes [27, 61, 109, 118–122]
- les modèles de pyrolyse pouvant être interfacés avec des codes de simulation des incendies (Gpyro [34, 35], Thermakin [23, 36, 123–125], Pyropolis [39], Modethec [44, 126, 127])
- les modules de pyrolyse directement intégrés au sein de codes CFD (FDS [11–13], OpenFoam [128–131].

Pour les premiers, les flux thermiques externes sont imposés de manière idéalisée. Dans les deux derniers cas, les flux thermiques externes sont directement donnés par la simulation de la phase gazeuse. Cependant, à des fins de validation, ils peuvent également être utilisés avec des conditions aux limites simplifiées.

La plupart de ces modèles portent sur la résolution d'équations dont les inconnues sont des *quantités homogénéisées* faisant intervenir des *paramètres effectifs* : d'éventuelles hétérogénéités locales sont ainsi prises en compte de manière moyennée. Implicitement ou explicitement, ils s'appuient sur les théories de prise moyenne volumique qui ont été développées pour l'étude des différents types de transferts en milieux poreux : transferts de quantité de mouvement dérivation de la loi de Darcy [83, 132], transferts de masse par diffusion et par dispersion [133–136], transferts thermiques par conduction [83, 137, 138], transferts par rayonnement [139], problèmes de réactions de combustion hétérogènes [140]. Ces modèles ont été développés pour permettre la simulation de la dégradation de matériaux hétérogènes composés de plusieurs substances condensées. Cela nécessite de pouvoir intégrer des schémas de dégradation comprenant des réactions séquentielles ou parallèles. Ces

modèles prennent également en compte plusieurs phénomènes ayant une influence sur les transferts thermiques et les transferts de masse : porosité et intumescence des résidus, transferts de masse au sein du matériau poreux, transferts radiatifs, réactions hétérogènes, etc. Parmi ces caractéristiques communes, on peut noter certaines différences d'approche.

- La plupart des modèles précédemment cités partent de l'hypothèse d'équilibre thermique local : les gaz traversant le matériau sont supposés être à la même température que les phases condensées. Quelques modèles à deux températures existent également dans la littérature [141–143] pour prendre en compte l'effet de l'écart de température entre phase condensée et gaz qui a un effet non-négligeable sur certaines réactions.
- De manière analogue, la plupart de ces modèles supposent que, lorsque les taux de réactions hétérogènes dépendent de concentrations d'espèces gazeuses dans le milieu poreux, cette dépendance s'exprime vis-à-vis des concentrations moyennes et non des concentrations à l'interface (hypothèse d'équilibre compositionnel local). L'effet de l'écart entre la concentration pariétale et la concentration moyenne est néanmoins étudiée dans les travaux de Yang et al. [140]. Cependant, ces effets ne sont de toute façon notables que dans le cas de réactions de type smoldering. Dans le cas de la pyrolyse, les transferts de masse sont dominés par l'éjection des gaz de pyrolyse qui n'influent pas de manière évidente sur la cinétique de dégradation des matériaux.
- Dans tous les cas, la convection de la phase gazeuse dans le matériau est due à la production en volume des gaz de pyrolyse. Cependant, la vitesse des gaz correspondante peut être modélisée soit par une approche de type loi de Fick où la vitesse est déterminée par les gradients de densité des différentes espèces gazeuses au sein du matériau [23, 35, 36, 61, 123–125, 144], soit en utilisant la loi de Darcy qui permet de déterminer à la fois la pression et la vitesse des gaz dans le matériau [118, 120–122, 127, 128].
- Lorsqu'il est attendu que les effets radiatifs aient une influence sur les transferts thermiques, certains modèles font l'approximation d'un matériau optiquement épais et utilisent une loi de Rosseland [118, 121, 128] qui consiste à ajouter à la conductivité effective du matériau une contribution radiative. Si l'équation de transfert radiatif peut être facilement intégrée dans le cadre d'un modèle 1D en utilisant un modèle à deux flux [40], de nombreux modèles considèrent uniquement le cas simplifié d'une décroissance Beerienne du flux radiatif net généré par les sources extérieures et transmis à l'intérieur du matériau [35, 36, 61, 144]. Enfin, certains modèles proposent de prendre en compte le caractère spectral des transferts radiatifs [40, 61]. En effet, il a par exemple été montré dans le cas du PMMA que les transferts radiatifs dépendaient fortement du spectre de la source radiative imposée, ce qui pouvait conduire à des résultats sensiblement différents sous cône calorimètre qui a un spectre proche d'un corps noir ou sous FPA dont le spectre est dominant dans le proche infrarouge [32].
- Plusieurs modèles adoptent un formalisme multiphasique dans lequel une maille du domaine peut ne pas contenir de phases condensées [61, 121, 123, 127, 128]. Dans le cas contraire, certains de ces modèles prennent en compte d'éventuelles variations de volume dues soit à la régression de la surface

comme dans le cas de la dégradation du PMMA, soit à la production de résidus poreux dont le volume apparent diffère beaucoup de celui du matériau vierge. Certains de ces modèles utilisent un formalisme lagrangien où la taille des mailles est adaptée à chaque pas de temps en fonction du bilan de conservation de la masse et du volume des phases condensées [35,39]. D'autres modèles [40, 122, 145] utilisent un formalisme ALE [146] (Arbitrary Lagrangian Eulerian) consistant à imposer une déformation arbitraire du maillage qui soit cohérente avec les variations de volume total du matériau, afin d'éviter l'apparition de certaines mailles beaucoup petites que les autres.

- Enfin, la plupart de ces modèles ont une formulation monodimensionnelle [35, 61, 118, 120, 123, 144]. Certains d'entre eux ont été étendus à des géométries 2D [122, 125–127] voire 3D [128, 147].

Ces modèles ont été utilisés pour la simulation de la pyrolyse de matériaux très divers. Les matériaux non-charbonneux comme le PMMA sont souvent considérés dans un premier temps car leur cinétique de dégradation est simple et l'absence de résidu poreux apparaissant au cours de la dégradation ne nécessite pas de caractériser plusieurs états de dégradation [35,36,40,102,103,116,117,148,149]. Les matériaux à résidus (qu'on appelle souvent matériaux charbonneux, même si certains résidus peuvent être minéraux) peuvent être divisés schématiquement en trois types d'applications : les bois ou matériaux cellulosiques [37,107,118–122,131,148], les polymères à résidus poreux [23, 27, 38, 61, 64, 66] et les matériaux composites [126–128, 130]. Nous nous intéressons ici particulièrement à deux types de matériaux très largement utilisés dans la fabrication des gaines externes de câbles et de certains de leurs sous-constituants (remplisseurs, gaines internes) [24] :

- Les matériaux à base de polychlorure de vinyle(PVC), contenant parfois une charge de carbonate de calcium et d'autres additifs pas forcément bien identifiés(figure 1.12 à gauche). Ces matériaux sont très fortement intumescents et forment des résidus charbonneux contenant une structure squelettique sous forme de bulles ou de grandes cavités visibles à l'oeil nu [24,150]. Des travaux de simulation ont été menés par le passé sur ce type de matériaux [65,151,152].
- Le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle(EVA) dans lequel est introduit une charge de grains de trihydroxyde d'aluminium(ATH) pouvant représenter 60% à 65% de la masse du composé(figure 1.12 à droite). Ces matériaux ont été développés pour leurs bonnes propriétés en termes de délais d'inflammation. Leurs résidus sont constitués d'alumine : ils sont peu intumescents, très peu cohésifs et poreux, avec des échelles caractéristiques inférieures aux distances discernables à l'oeil nu. Des simulations de pyrolyse sur ce type de matériaux ont été réalisées ces dernières années [27, 41, 64]

## 1.5 Objectifs et organisation des travaux de thèse

Dans le contexte général de l'étude des feux de chemins de câbles, les travaux présentés dans ce manuscrit sont spécifiquement liés à la simulation de la pyrolyse de matériaux homogènes — les gaines des câbles rencontrés dans les installations nucléaires — et à la modélisation des propriétés effectives de ces matériaux. Or, le modèle de pyrolyse développé dans le logiciel de simulation des incendies CALIF$^3$S – ISIS utilisé dans le cadre de cette thèse rend compte de manière satisfaisante de la pyrolyse

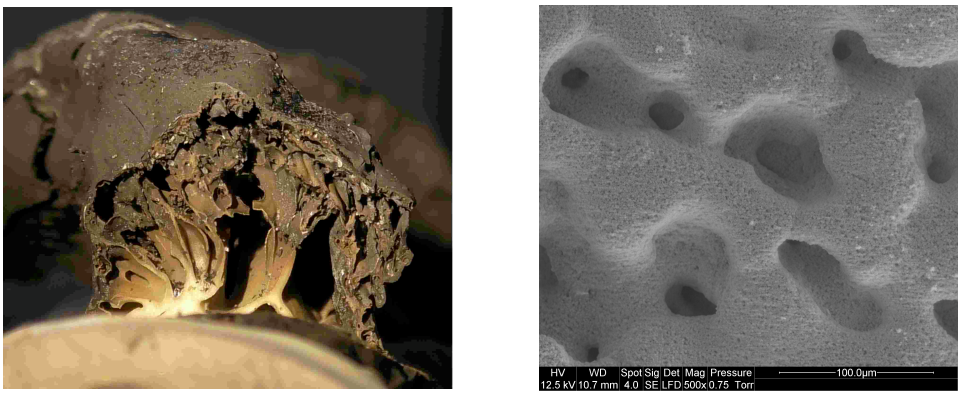



FIGURE 1.12 – Visualisation de la gaine de câble PVC par photographie(à gauche) et de la gaine de câble EVA-ATH par MEB(à droite) après leur dégradation thermique

de matériaux non-charbonneux sous réserve de bien connaître leurs propriétés thermiques et leur scénario de dégradation [117]. Dans le cas des matériaux à résidus poreux utilisés dans la fabrication des câbles, les propriétés (porosité, densité, chaleur spécifique, conductivité, coefficient d'absorption radiative et autres coefficients effectifs) des matériaux à l'état vierge issues de mesures par dispositif normalisé sont souvent disponibles dans la littérature. En revanche, les propriétés des résidus sont plus rarement caractérisées et sont moins aisées à obtenir, notamment parce que la morphologie des résidus peut être incompatible avec les contraintes expérimentales du dispositif. Nous nous concentrerons plus particulièrement sur l'étude de la conductivité thermique, dont on cherche à obtenir une meilleure évaluation au cours du processus de dégradation du matériau. D'autre part, nous nous intéresserons spécifiquement au cas des mélanges EVA-ATH, pour lesquels les transferts thermiques par conduction sont beaucoup plus importants que les transfert thermiques par rayonnement. Dans ce contexte, le but de cette thèse est d'estimer la conductivité de ces mélanges EVA-ATH tout au long de leur dégradation, en s'appuyant sur la description de leur morphologie caractérisée par micro-tomographie et sur la conductivité de leurs différents constituants. Des travaux préliminaires ont également porté sur la pyrolyse du PVC, reportés en annexe A.7. Cependant, dans ce cas, la très forte intumescence de ce matériau et la présence de pores visibles à l'oeil nu dans ses résidus charbonneux implique que les transferts radiatifs sont en grande partie responsables de l'échauffement du matériau à travers la couche charbonneuse. La modélisation de ces transferts radiatifs étant hors du domaine d'étude choisi dans le cadre de cette thèse, une étude plus approfondie de la pyrolyse du PVC n'a pas été menée.

Le processus de modélisation de ce travail est détaillé en figure 1.14. Tout d'abord, en se basant sur des analyses thermogravimétriques de la littérature, il est possible de définir un schéma de dégradation "raisonnable" et "représentatif" du matériau étudié, ainsi que le nombre des états intermédiaires que nous avons besoin de caractériser. À chacun de ces états intermédiaires est associé un pseudo-matériau ; le scénario de dégradation du matériau est décomposé en plusieurs réactions qui correspondent au passage d'un état de dégradation à l'autre. Les propriétés de ces différents pseudo-matériaux et de ces réactions sont pour partie caractérisées : chaleurs spécifiques et densités apparentes à tous les états de dégradation identitfiés ;

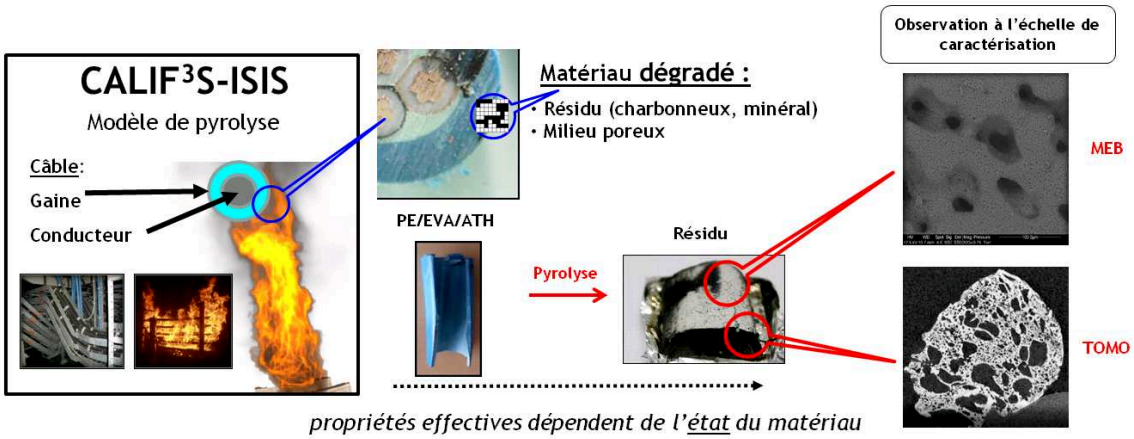



FIGURE 1.13 – Place de la caractérisation des propriétés effectives intervenant dans la modélisation de la pyrolyse dans le contexte de la simulation de feux de chemins de câbles.

conductivité, émissivité de surface, et absorption radiative du matériau vierge ; paramètres des lois d'Arrhénius et chaleurs de pyrolyse pour les différentes réactions. En revanche, il est nécessaire d'évaluer la porosité, la perméabilité et la diffusivité effective des milieux poreux correspondant aux états dégradés du matériau, ainsi que les propriétés thermiques effectives telles que la conductivité, l'émissivité de surface et l'absorption radiative. Compte tenu de ces données d'entrées, les travaux présentés dans ce manuscrit se divisent en trois parties.

Dans une première partie, nous nous concentrerons sur la modélisation de la pyrolyse développée dans le cadre du logiciel CALIF$^3$S-ISIS (chapitre 2). Une description de l'implémentation numérique de ce modèle de pyrolyse et des différents outils d'homogénéisation utilisés pour le calcul de propriétés effectives sera également présentée au chapitre 3. Enfin, les paramètres nécessaires à la modélisation de la pyrolyse, disponibles dans la littérature ou caractérisés dans le cadre de cette thèse, seront décrits au chapitre 10.

Dans une deuxième partie, nous nous concentrerons sur la modélisation des propriétés effectives. Pour la modélisation de la conductivité thermique effective, nous procèderons suivant une approche en quatre étapes.

- En premier lieu, il est nécessaire de caractériser la morphologie de ces états significatifs en utilisant des résultats d'imagerie MEB pour la description de la micro-structure et de micro-tomographies pour la description de la macro-structure (chapitre 5).
- Ces informations morphologiques seront ensuite utilisées pour concevoir un modèle de milieu synthétique évolutif dont la structure géométrique suit celle du polymère au cours de sa dégradation (chapitre 6).
- À partir de là, la conductivité apparente des différents états de dégradation observés peut être calculée directement en résolvant le problème de Fourier local sur la géométrie fournie par les tomographies (chapitre 8, section 8.1). Pour cela, il est notamment nécessaire de déterminer la conductivité du solide apparent correspondant à la phase condensée des tomographies (chapitre 7).

La conductivité effective du matériau est ensuite évaluée tout au long de sa dégradation par une loi de mélange simples, par exemple une pondération sur les fractions volumiques des différents matériaux présents telles que déterminées par le scénario de dégradation. Ainsi, ces conductivités effectives par état de dégradation sont directement utilisables en tant que paramètres d'entrée du modèle de pyrolyse du code CALIF$^3$S-ISIS qui reconstitue lui-même la conductivité effective *via* une loi de mélange.

- Cependant, en s'appuyant sur ce modèle conceptuel et sur les conductivités locales des différents constituants du matériau, il est également possible de déterminer une loi d'évolution continue de la conductivité tout au long de la dégradation du matériau (chapitre 8, section 8.2). Notons que cette loi de conductivité doit coïncider avec les conductivités des états de dégradation de référence. En revanche, elle peut permettre de prendre en compte des phénomènes transitoires entre les différents états dont les lois de mélange simples utilisées dans la première approche ne peuvent rendre compte.

L'application de méthodes d'homogénéisation à d'autres propriétés effectives pouvant être facilement modélisées à partir d'une extension des modèles proposés pour la conductivité effective sera en outre décrite au chapitre 9.

La dernière partie de ces travaux portera sur la simulation de la pyrolyse avec le code CALIF$^3$S-ISIS (chapitre 10), avec une attention particulière sur l'étude de sensibilité du modèle aux différents paramètres effectifs considérés dans ces travaux.

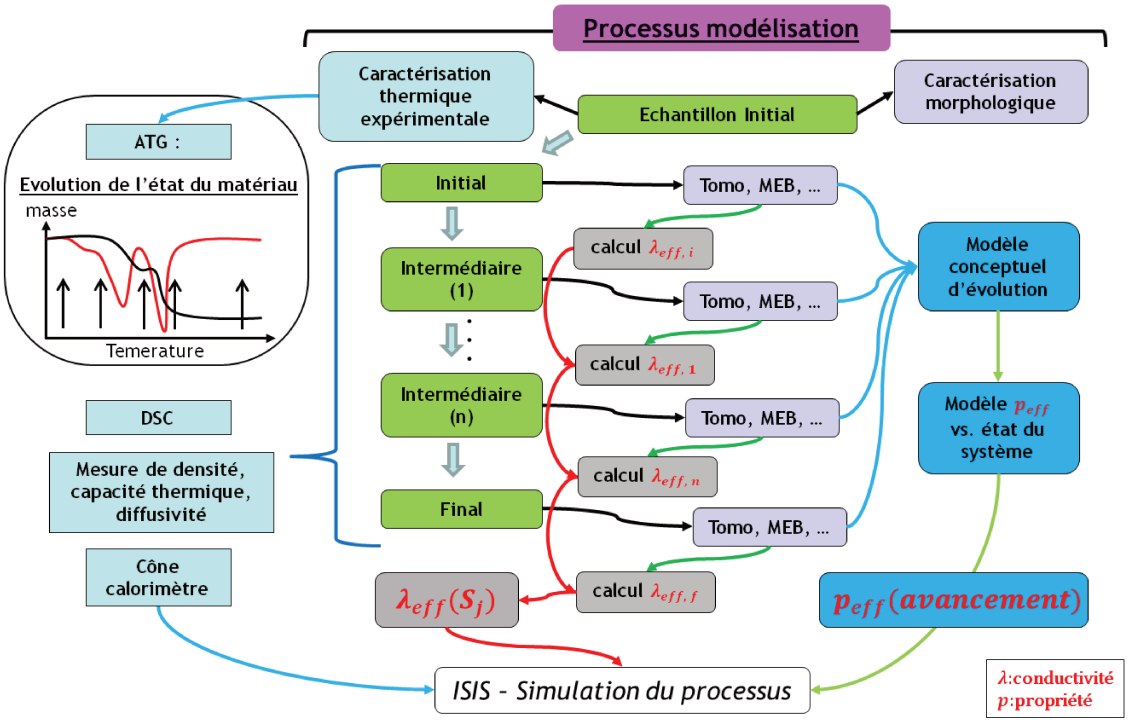



FIGURE 1.14 – Processus de modélisation

# Chapitre 2

# Modèle de pyrolyse implémenté dans le code CALIF$^3$S-ISIS

## 2.1 Description des milieux poreux pour la pyrolyse des matériaux

### 2.1.1 Description des milieux poreux multi-échelles

Les matériaux soumis au phénomène de pyrolyse sont toujours composés de plusieurs substances chimiques, que ce soit dans leur état initial ou au cours de leur dégradation. Typiquement, les gaines de câbles étudiées dans cette thèse sont composées d'un copolymère de Polyéthylène et d'Acétate de Vinyle (EVA) et d'Alumine Tri-Hydratée (ATH). Au cours de sa dégradation, ce polymère voit l'ATH qu'il contient se déshydrater pour former de l'alumine, tandis que le polymère subit une première réaction de désacétylénisation puis une seconde réaction où les groupements de Poly-Éthylène se rompent pour dégager des hydrocarbures légers. On notera $S_j$ les différentes substances chimiques condensées intervenant au cours de la pyrolyse d'un matériau. Ces substances peuvent être solides ou liquides, comme c'est le cas du polymère EVA qui subit une transition vitreuse au cours de leur échauffement.

Ces matériaux peuvent être poreux ou le devenir au cours de leur dégradation. Un milieu poreux peut être caractérisé par plusieurs échelles spatiales. Il faut typiquement distinguer les échelles macroscopiques, c'est-à-dire les échelles de variation des grandeurs moyennes sur l'étendue de l'échantillon du matériau étudié, des échelles relatives à la morphologie du matériau, de ses grains et de ses pores.

On regroupera les différentes échelles macroscopiques sous la dénomination d'*échelle de Darcy*. Considérons un échantillon de matériau soumis à un flux thermique sur l'une de ses faces (face supérieure en figure 2.1). L'onde thermique ainsi appliquée échauffe le matériau sous forme de transfert conductif et radiatif. L'effet de la pyrolyse consécutive à cet échauffement est triple : i) le matériau se dégrade dans des zones qui atteignent des températures de pyrolyse identifiées sous analyse thermogravimétrique, par exemple $T_{\text{pyro},1}$ et $T_{\text{pyro},2}$ s'il y a deux étapes de dégradation ; ii) ces réactions étant endothermiques, elles freinent la propagation de l'onde de chaleur dans la profondeur de matériau ; iii) ces réactions de dégradation entraînent

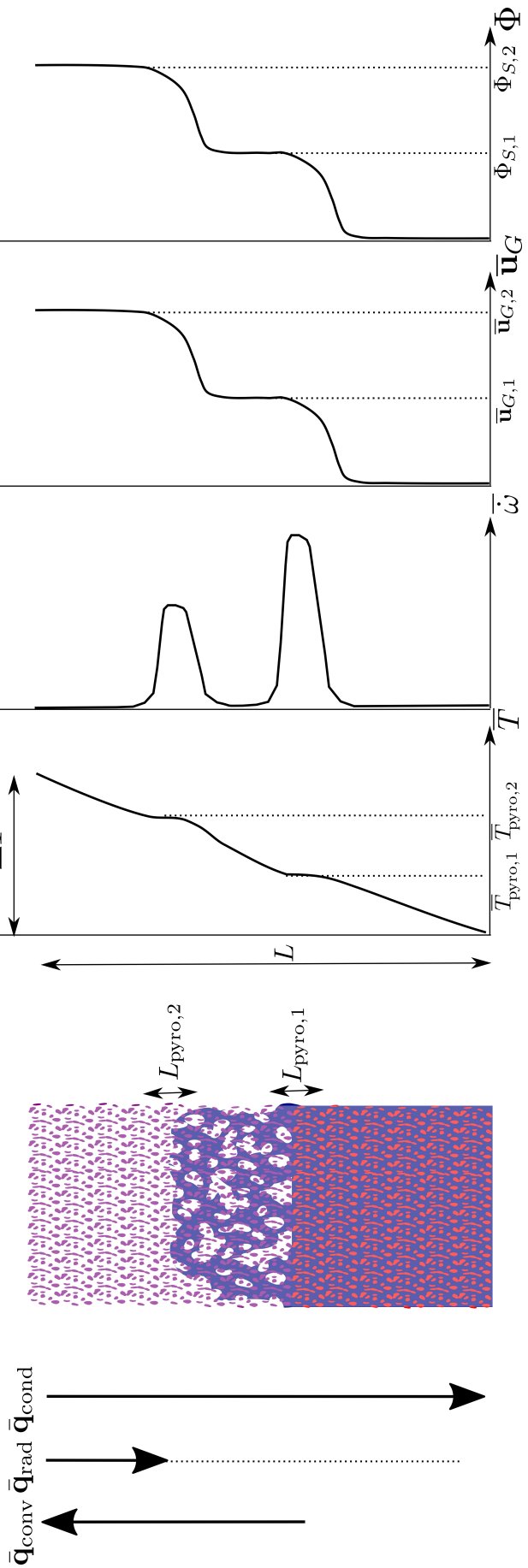



FIGURE 2.1 – Description schématique d'un échantillon monodimensionnel en cours de pyrolyse et profils suivant la profondeur de différentes quantités. Le matériau est soumis à un flux thermique incident sur sa face supérieure.

la production de gaz de pyrolyse et donc un flux thermique convectif dont le sens est opposé aux flux thermiques conductif et radiatif. L'écart de température $\Delta T$ entre la face exposée et l'autre face se répartit donc suivant un gradient qui subit deux paliers autour des températures de pyrolyse $T_{\text{pyro},1}$ et $T_{\text{pyro},2}$. Une première taille caractéristique à l'échelle de Darcy est donc la distance entre deux zones réactives. Cependant, il faut également considérer les tailles caractéristiques associées aux zones de réaction (pics de taux de réaction $\bar{\dot{\omega}}$). On distinguera donc, dans le cas des matériaux soumis au phénomène de pyrolyse, deux échelles caractéristiques macroscopiques : $L_{\text{pyro}}$ l'échelle associée à l'épaisseur des zones de pyrolyse, et $L_{\text{inert}}$ la taille caractéristique des zones inertes. Typiquement, les grandes variations de taux de réaction, de porosité, de composition des matériaux et des gaz de pyrolyse sont associées à l'échelle $L_{\text{pyro}}$ ; les grandes variations de température sont associées à $L_{\text{inert}}$. En pratique, dans le cas d'un échantillon testé sous cône calorimètre ($L$ de l'ordre de quelques millimètres), l'épaisseur des zones de réaction est également de l'ordre du millimètre (typiquement, 3 mm pour le PMMA lorsque la vitesse de régression de surface a atteint un état stationnaire). Les zones de réaction sont donc d'une épaisseur similaire à celle des zones inertes (de l'ordre du millimètre), sauf dans le cas de matériaux intumescents où elles peuvent être jusqu'à 10 fois plus petites. On notera de manière générale $L_*$ la taille caractéristique de l'échelle de Darcy, sachant qu'il faut regarder en pratique s'il s'agit de la taille de l'échantillon, des zones inertes ou des zones réactives.

Considérons maintenant les échelles locales du milieu poreux. On note $l_G$ la taille caractéristique des pores et $l_{S_j}$ celle des grains correspondant aux différentes substances condensées (figure 2.2). En réalité, les différents matériaux peuvent en fait

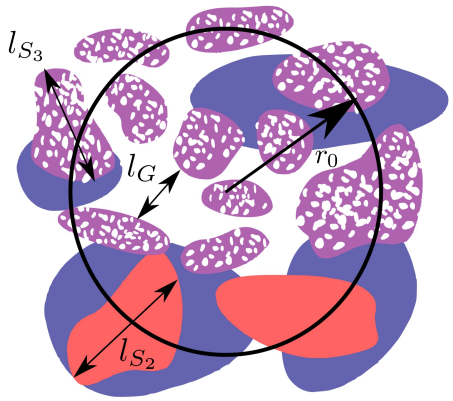



FIGURE 2.2 – Échelles spatiales au sein d'un milieu poreux

contenir plusieurs échelles : typiquement, sur l'illustration figure 2.2, les grains de la substance $S_3$ sont de taille caractéristique $l_{S_3}$, mais ils peuvent contenir eux-mêmes des pores à une échelle $l$ petite devant $l_{S_3}$. Cependant, l'important dans le cas d'un processus d'homogénéisation est de pouvoir définir une échelle intermédiaire $r_0$ petite devant les échelles macroscopiques mais grande devant la plus grande échelle des pores, qu'on appelle échelle du volume élémentaire représentatif ou VER. On définit donc $l_*$ comme la taille caractéristique de la micro-structure à l'intérieur d'un VER.

Comme pour l'échelle de Darcy, il faut regarder en pratique de quelle phase il s'agit (pores, grains, caractérisés eux-mêmes par différentes échelles). Notons que, dans le cas de la pyrolyse d'échantillons d'épaisseur milimétrique, il ne va pas de soi qu'il soit possible de trouver une telle échelle intermédiaire.

### 2.1.2 Représentation homogénéisée

Comme indiqué en introduction, la modélisation de la pyrolyse de matériaux hétérogènes nécessite, implicitement ou explicitement, d'avoir recours à des théories d'homogénéisation par prise de moyenne volumique [83] ou par développements multi-échelles [82] afin de déterminer des équations portant sur des variables moyennées à l'échelle d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER) $\delta\mathcal{V}$, qui incorporent l'effet des hétérogénéités du milieu [1]. Ces équations homogénéisées font apparaître des propriétés effectives dépendant des propriétés locales du milieu et de sa morphologie.

Soit donc $\delta\mathcal{V}$ un VER de taille caractéristique $r_0$. Si $\delta\mathcal{V}_A$ désigne le sous-volume du VER où se trouve une phase $A$, on peut définir les moyennes suivantes :

$$\text{Moyenne de phase :} \quad \widetilde{q_A} = \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \int_{\delta\mathcal{V}} q_A \mathrm{d}\mathcal{V}; \tag{2.1}$$

$$\text{Moyenne intrinsèque :} \quad \overline{q_A} = \frac{1}{\delta\mathcal{V}_A} \int_{\delta\mathcal{V}} q_A \mathrm{d}\mathcal{V}; \tag{2.2}$$

Pour $A \equiv S_j$ et $q_{S_j} = 1$, on obtient la définition des fractions volumiques des différentes substances condensées $X_{S_j}$ :

$$X_{S_j} = \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \int_{\delta\mathcal{V}_{S_j}} \mathrm{d}\mathcal{V} = \frac{\delta\mathcal{V}_{S_j}}{\delta\mathcal{V}} \tag{2.3}$$

De même avec $A \equiv P$ (phase des pores), on obtient la définition de la porosité $\Phi$ :

$$\Phi = \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \int_{\delta\mathcal{V}_P} \mathrm{d}\mathcal{V} = \frac{\delta\mathcal{V}_P}{\delta\mathcal{V}} \tag{2.4}$$

On a naturellement

$$\Phi + \sum_{j=1}^{N_S} X_{S_j} = 1 \tag{2.5}$$

et $\widetilde{q_A} = X_A \overline{q_A}$ pour toutes les phases.
L'obtention des équations de conservation portant sur des variables homogénéisées au sens des moyennes de phase et des moyennes intrinsèques (2.1) et (2.2) à partir d'équations de conservation locales passe par l'utilisation des théorêmes d'homogénéisation suivants [83, 153, 154] :

$$\widetilde{\partial_t q_A} = \partial_t \widetilde{q_A} - \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \int_{\Gamma_{AB}} q_A \mathbf{w}_{AB} \cdot \mathbf{n}_{AB} \mathrm{d}\mathcal{S} \tag{2.6}$$

1. Bien qu'ayant des formalismes très différents, les méthodes d'homogénéisation par prise de moyenne volumique ou par développements multi-échelle conduisent à des résultats sensiblement équivalents sur le plan pratique. On peut se référer à l'article de Davit et al. [84] pour une démonstration sur un exemple de problème de diffusion.

$$\widetilde{\boldsymbol{\nabla} q_A} = \boldsymbol{\nabla} \widetilde{q_A} + \frac{1}{\delta \mathcal{V}} \int_{\Gamma_{AB}} q_A \mathbf{n}_{AB} \mathrm{d}\mathcal{S} \tag{2.7}$$

où $\Gamma_{AB}$ désigne l'ensemble des interfaces entre la phase $A$ et les autres phases $B \neq A$, $\mathbf{n}_{AB}$ la normale sortante de la phase $A$ pointant vers les autres phases (figure 2.3), et $\mathbf{w}_{AB}$ la vitesse de déplacement de l'interface entre les phases $A$ et $B$. Ces théorêmes sont valables pour l'étude de milieux macroscopiquement homogènes présentant la propriété de *séparation d'échelles* :

**Hypothèse. 1** *Séparation d'échelles — utilisation des théorèmes d'homogénéisation*

$$l_* \ll r_0 \ll L_*$$

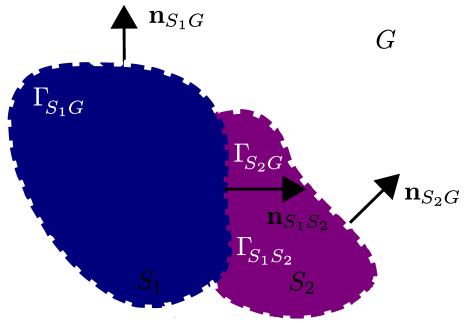



FIGURE 2.3 – Notations pour les interfaces entre différentes phases

Par ailleurs, il est usuel de décomposer les différentes grandeurs impliquées dans un problème d'homogénéisation en leur moyenne intrinsèque et une déviation (décomposition de [155]) :

$$q_A = \overline{q_A} + q'_A \tag{2.8}$$

La définition des fractions volumiques moyennes de la phase $A$ conduit en outre à la propriété suivante couramment utilisée :

$$\overline{q_A} \boldsymbol{\nabla} X_A = -\frac{1}{\delta \mathcal{V}} \int_{\Gamma_{AB}} \overline{q_A} \mathbf{n}_{AB} \mathrm{d}\mathcal{S} = \frac{1}{\delta \mathcal{V}} \int_{\Gamma_{AB}} (q'_A - q_A) \mathbf{n}_{AB} \mathrm{d}\mathcal{S} \tag{2.9}$$

sous réserve que l'hypothèse suivante soit vérifiée :

**Hypothèse. 2** *Séparation d'échelles — faibles variations de la moyenne à l'échelle du VER*

$$r_0^2 \ll L_* L_{\nabla *}$$

où l'on a ajouté l'échelle caractéristique $L_{\nabla *}$ de variation macroscopique, non pas de la quantité $q_A$ mais du gradient $\boldsymbol{\nabla} \overline{q_A}$.
Une troisième contrainte sur les échelles spatiales est liée à l'estimation de l'ordre de grandeur des moyennes des déviations par rapport à l'ordre de grandeur des déviations elles-mêmes, qui apparaît dans le cas de problèmes de diffusion de masse ou de chaleur [156] :

$$\overline{q'_A} \approx \frac{r_0^2}{L_* L_X} \overline{q_A} \tag{2.10}$$

où $L_X$ est l'échelle caractéristique de variation macroscopique de la fraction volumique de la phase $A$, alors que, généralement,

$$q'_A \approx \frac{l}{L}\overline{q_A} \tag{2.11}$$

Par conséquent, $\overline{q'_A} \ll q'_A$ sous réserve que

**Hypothèse. 3** *Séparation d'échelles — moyenne des déviations négligeables*

$$\left(\frac{r_0^2}{L_* L_X}\right) \ll \frac{l_*}{L_*}$$

Dans le cas où $L_{\nabla *} \approx L_X \approx L_*$, l'hypothèse H.2 est plus faible que l'hypothèse H.1. L'hypothèse H.3 indique que l'échelle du VER est plus séparée de l'échelle macroscopique que de l'échelle microscopique. Cette hypothèse est cohérente avec le cas où l'on s'intéresse à des milieux ordonnés, où il est possible de relaxer la contrainte H.1 et considérer $l \approx r_0$.

### 2.1.3 Notion de pseudo-matériaux

Si les notions de substances condensées et de porosité sont aisées à définir — il s'agit de dire dans quelle *phase* on se trouve et d'établir des moyennes sur ces phases — les notions de matériau et d'étapes de dégradation sont plus difficiles à cerner . Typiquement, dans le cas de la dégradation des mélanges EVA-ATH utilisés dans la fabrication des gaines de câbles, on peut considérer le matériau à l'état vierge, composé de polymère EVA et d'ATH ; cependant, au cours de sa pyrolyse, ce matériau voit d'abord ses grains d'ATH se déshydrater pour former de l'alumine ; le polymère EVA subit lui une réaction de désacétylénisation, puis, à plus haute température, la scission des chaines de Poly-Éthylène. Par ailleurs, ces réactions de dégradation s'accompagnent de la formation à différentes échelles de pores, cavités, fissures, bulles, etc., modifiant la morphologie du matériau.

Compte tenu de ces réactions de dégradation portant sur les *substances chimiques*, on peut définir plusieurs *pseudo-matériaux* $M_m$ correspondant à des états de dégradation identifiés. On définira par exemple le matériau $M_1$ comme étant le composé à l'état vierge de polymère EVA et d'ATH ; l'état intermédiaire $M_2$ peut être défini comme un mélange de EVA, d'alumine issue de la déshydratation de l'ATH, et de pores ; et le matériau final $M_3$ comme un résidu poreux d'alumine. Plus généralement, on définira un matériau, pseudo-matériau ou état de dégradation comme une composition de plusieurs substances condensées suivant une certaine morphologie, dont les caractéristiques sont constantes et uniformes en moyenne. On peut considérer que plusieurs matériaux peuvent coexister dans un VER. On définit donc un sous-volume $\delta\mathcal{V}_{M_m}$ du VER délimitant le volume où le seul matériau $M_m$ est présent. On note également

$$\delta\mathcal{V}_{M_m,S_j} = \delta\mathcal{V}_{M_m} \cap \delta\mathcal{V}_{S_j} = \int_{\delta\mathcal{V}_{M_m,S_j}} \mathrm{d}\mathcal{V} \quad \text{et} \quad \delta\mathcal{V}_{M_m,P} = \delta\mathcal{V}_{M_m} \cap \delta\mathcal{V}_P = \int_{\delta\mathcal{V}_{M_m,P}} \mathrm{d}\mathcal{V} \tag{2.12}$$

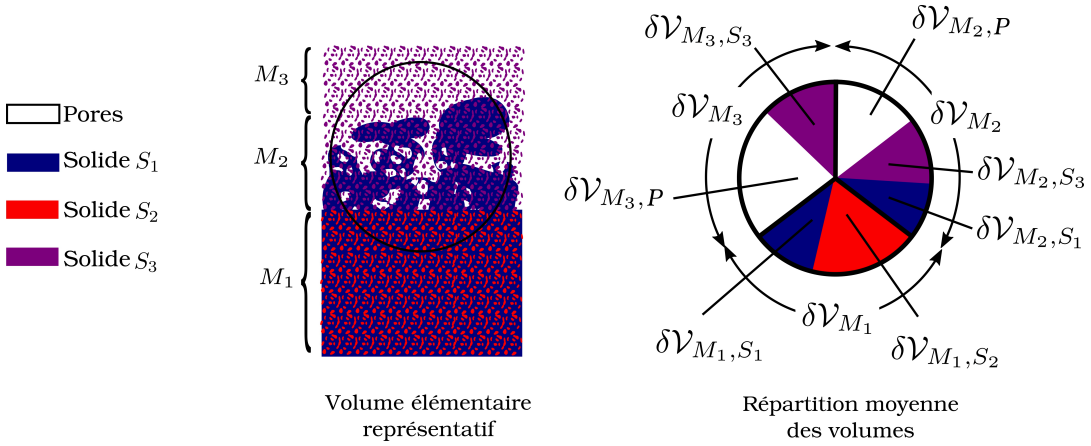



FIGURE 2.4 – Répartition des volumes au sein d'un VER contenant plusieurs matériaux et substances condensées.

les sous-volumes de $\delta\mathcal{V}_{M_m}$ de la substance $S_j$ et de pores contenus au sein du matériau $M_m$. On notera également

$$\delta\mathcal{V}_{M_m,S} = \sum_{j=1}^{N_S} \delta\mathcal{V}_{M_m,S_j} \tag{2.13}$$

le volume du matériau $M_m$ occupé par la phase condensée,

$$X_{M_m} = \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \int_{\delta\mathcal{V}_{M_m}} \mathrm{d}\mathcal{V} \tag{2.14}$$

les fractions volumiques respectives des différents matériaux, et

$$X^0_{M_m,S_j} = \frac{\delta\mathcal{V}_{M_m,S_j}}{\delta\mathcal{V}_{M_m}} \quad \Phi^0_{M_m} = \frac{\delta\mathcal{V}_{M_m,P}}{\delta\mathcal{V}_{M_m}} \tag{2.15}$$

les fractions volumiques de substance $S_j$ et de pores au sein du matériau $M_m$, de sorte que

$$\sum_{j=1}^{N_S} X^0_{M_m,S_j} + \Phi^0_{M_m} = 1 \tag{2.16}$$

L'exposant 0 utilisé dans les notations (2.15) indique que ces fractions volumiques sont constantes et uniformes, elles sont intrinsèques au matériau ou à l'état de dégradation et ne dépendent pas de l'avancement de la pyrolyse.

**Hypothèse. 4** *Fractions volumiques des différentes substances condensées et de pores constantes et uniformes par matériaux*

Compte tenu de ces définitions, on a de manière évidente

$$\sum_{m=1}^{N_M} X_{M_m} = 1 \tag{2.17}$$

On peut également reconstituer les fractions volumiques des différentes espèces et la porosité totale :

$$X_{S_j} = \sum_{m=1}^{N_M} X_{M_m} X^0_{M_m,S_j} \tag{2.18}$$

et

$$\Phi = \sum_{m=1}^{N_M} X_{M_m} \Phi^0_{M_m} \tag{2.19}$$

Il est important de noter que si les substances condensées et les pores correspondent à la réalité physique des matériaux, la notion de matériau est arbitraire. Cependant, nous verrons plus loin qu'elle coïncide avec la notion d'états de dégradation associés à un schéma de dégradation.

### 2.1.4 Échelles de vitesse

Le transport des gaz de pyrolyse dans le milieu poreux fait intervenir plusieurs échelles de vitesse. On désigne par *vitesse de Darcy* la moyenne de phase de la vitesse $\widetilde{\mathbf{u}_G}$, tandis que la moyenne intrinsèque $\overline{\mathbf{u}_G}$ est appelée *vitesse interstitielle*. Ainsi, le flux de masse moyen à travers le milieu poreux est égal à $\overline{\rho_G}\widetilde{\mathbf{u}_G}$, tandis que l'ordre de grandeur de la vitesse au sein des pores vaut $\overline{\mathbf{u}_G} = \widetilde{\mathbf{u}_G}/\Phi$.

Dans un échantillon en cours de dégradation thermique, le flux de masse est typiquement généré par les réactions de dégradation qui ont lieu dans des zones d'épaisseur restreinte $L_{\text{reac}}$ (cf. figure 2.1). Ces zones réactives correspondent donc à des zones d'accroissement de vitesse. Au contraire, les zones inertes entre deux zones réactives correspondent à des zones de vitesse à peu près constante. Pour une réaction donnée $\mathcal{R}_i$ caractérisée par un taux de réaction *volumique moyen* $\overline{\dot{\omega}}_i'''$, l'ordre de grandeur de la vitesse de Darcy à l'aval de cette zone est

$$\widetilde{\mathbf{u}_G} \approx \frac{\overline{\dot{\omega}}_i''' L_{\text{reac}}}{\rho_G} \approx \frac{\eta_i \dot{m}''_G}{\rho_G} \tag{2.20}$$

où $\dot{m}''_G$ désigne le flux de masse total de gaz de pyrolyse (typiquement le taux de perte de masse surfacique mesuré dans le cas d'un essai sous cône calorimètre) et $\eta_i$ la fraction des gaz de pyrolyse éjectés du fait de la réaction $\mathcal{R}_i$. Par ailleurs, le taux de réaction *surfacique local* $\dot{\omega}''_i$ est lié au taux volumique moyen par la relation

$$\overline{\dot{\omega}}_i''' = \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \int_{\Gamma_{SG}} \dot{\omega}''_i \mathrm{d}\mathcal{V} \approx \mathcal{S}\dot{\omega}''_i \tag{2.21}$$

où $\mathcal{S}$ désigne la surface volumique des pores, de l'ordre de grandeur $\mathcal{S} \approx 1/l_*$. Le rapport entre la vitesse d'injection des gaz de pyrolyse à la surface des pores $\mathbf{u}_{G,\text{inj}}$ et la vitesse interstitielle vaut :

$$\frac{\|\mathbf{u}_{G,\text{inj}}\|}{\|\overline{\mathbf{u}_G}\|} \approx \frac{\Phi l_*}{L_{\text{reac}}} \tag{2.22}$$

Par conséquent, si l'hypothèse de séparation des échelles H.1 est vérifiée, la vitesse d'injection à la surface des pores est négligeable vis-à-vis de la vitesse dans les pores

liée à l'accumulation de gaz de pyrolyse. Or, la dérivation de la loi de Darcy [132] fait intervenir le fait que la vitesse à la surface des pores est nulle, ce qui conduit à écrire que les déviations de vitesse $\mathbf{u}'_G$ sont du même ordre de grandeur que la vitesse interstitielle $\overline{\mathbf{u}_G}$. Cette hypothèse est donc peu perturbée dans notre cas par la présence de l'injection pariétale, ce qui justifiera plus loin l'utilisation de la loi de Darcy.

### 2.1.5 Hypothèse d'équilibre thermique local

Le modèle de pyrolyse que nous présentons ici présuppose que toutes les phases sont à l'équilibre thermique local, c'est-à-dire que les moyennes intrinsèques sur chaque phase de la température sont égales :

**Hypothèse. 5** *Équilibre thermique local*

$$\overline{T_{S_j}} = \overline{T_G} = \overline{T}$$

où l'on définit la température moyenne du VER comme suit :

$$\overline{T} = \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \int_{\delta\mathcal{V}} T \mathrm{d}\mathcal{V} = \sum_{j=1}^{N_S} X_{S_j} \overline{T_{S_j}} + \Phi \overline{T_G} \tag{2.23}$$

Il est également cohérent de supposer que les moyennes de phase de la température des substances solides encapsulées dans un pseudo-matériau données sont à l'équilibre, ce qui permet d'écrire

$$\overline{T_{M_m}} = \frac{1}{\delta\mathcal{V}_{M_m}(1-\Phi^0_{M_m})} \sum_{j=1}^{N_S} \int_{\delta\mathcal{V}_{M_m,S_j}} T_{S_j} \mathrm{d}\mathcal{V} = \overline{T} \tag{2.24}$$

Les conditions de validité de l'hypothèse d'équilibre thermique local ont été abondamment étudiées dans la littérature (voir [83,156,157] pour quelques exemples emblématiques). La dérivation complète des équations de conservation homogénéisées à partir des équations de conservation locales et la déduction des conditions nécessaires à la validité de l'hypothèse d'équilibre thermique local sont hors du domaine d'étude de cette thèse. Cependant, il est possible de s'appuyer sur la démarche employée par exemple par [83], chap. 2, dans le cas d'un système diphasique solide-gaz. Cette démarche consiste à montrer que la différence entre les températures moyennes $\overline{T_S} - \overline{T_G}$ vérifie une équation de transport dont les différents termes-source sont liés aux différents termes de l'équation de transport de la température moyenne $\overline{T}$. Or, le terme dominant de l'équation de transport pour $\overline{T_S} - \overline{T_G}$ est en réalité le terme d'échange interfacial lié à la conduction à l'échelle de la micro-structure. Il est donc montré que $|\overline{T_S} - \overline{T_G}|$ reste faible devant les écarts de température moyenne générés par les différents phénomènes macroscopiques (ici convection par l'écoulement moyen, conduction effective et chaleur de réaction) si le temps caractéristique de la conduction à échelle locale $\tau_{\mathrm{COND}}$ est petit devant les temps caractéristiques des phénomènes macroscopiques ($\overline{\tau_{\mathrm{CONV},G}}$, $\overline{\tau_{\mathrm{COND}}}$, $\overline{\tau_{\mathrm{CHEM}}}$). En particulier, les temps caractéristiques de la conduction à l'échelle des pores valent, dans chaque phase :

$$\tau_{\mathrm{COND},G} = \frac{\rho_G c_{p,G} l_*^2}{\lambda_G} \quad \text{et} \quad \tau_{\mathrm{COND},S_j} = \frac{\rho_{S_j} c_{p,S_j} l_*^2}{\lambda_{S_j}} = \eta_{S_j} \tau_{\mathrm{COND},G}, \tag{2.25}$$

où $\eta_{S_j} = (\lambda_G \rho_{S_j} c_{p,S_j} / \rho_G c_{p,G} \lambda_{S_j})$, tandis que

$$\overline{\tau_{\mathrm{CONV},G}} = \frac{L_*}{\overline{\mathbf{u}_G}} \tag{2.26}$$

$$\overline{\tau_{\mathrm{COND}}} = \frac{(\rho c_p)_{\mathrm{eff}} L_*^2}{\Lambda_{\mathrm{eff}}} \tag{2.27}$$

$$\overline{\tau_{\mathrm{CHEM},G}} = \frac{\rho_G}{\dot{\omega}'''} \tag{2.28}$$

On obtient donc les contraintes suivantes :

$$\frac{l}{L_*} Pe_G \ll 1 \quad \text{et} \quad \eta_{S_j} \frac{l_*}{L_*} Pe_G \ll 1 \tag{2.29}$$

$$\frac{l_*^2}{L_*^2} \frac{\Lambda_{\mathrm{eff}} \rho_G c_{p,G}}{\lambda_G (\rho c_p)_{\mathrm{eff}}} \ll 1 \quad \text{et} \quad \frac{l_*^2}{L_*^2} \frac{\Lambda_{\mathrm{eff}} \rho_{S_j} c_{p,S_j}}{\lambda_{S_j} (\rho c_p)_{\mathrm{eff}}} \ll 1 \tag{2.30}$$

$$\frac{l\Phi}{L_{\mathrm{reac}}} Pe_G \ll 1 \quad \text{et} \quad \eta_{S_j} \frac{l\Phi}{L_{\mathrm{reac}}} Pe_G \ll 1 \tag{2.31}$$

$$\tag{2.32}$$

où

$$Pe_G = \frac{\rho_G c_{p,G} \|\mathbf{u}'_G\| l_*}{\lambda_G} \approx \frac{\rho_G c_{p,G} \|\overline{\mathbf{u}_G}\| l_*}{\lambda_G} \tag{2.33}$$

est le nombre de Péclet local ; on a notamment utilisé l'estimation (2.20) de l'échelle de vitesse en fonction du taux de réaction.

Il est également possible d'estimer la valeur des températures d'interface $T_{\Gamma_{S_j G}}$ et $T_{\Gamma_{S_j S_{j'}}}$ en considérant qu'à l'interface $\Gamma_{S_j G}$ entre une phase solide et la phase gazeuse ou $\Gamma_{S_j S_{j'}}$ entre deux phases solides, la différence entre les flux de diffusion et de convection/déformation de part et d'autre de l'interface est égale au puits thermique associé à la réaction de dégradation :

$$\begin{aligned}\big(\rho_{S_j} c_{p,S_j} T_{S_j} (\mathbf{u}_{S_j} - \mathbf{w}_{S_j G}) - \lambda_{S_j} \boldsymbol{\nabla} T_{S_j} - \\ \rho_G c_{p,G} T_G (\mathbf{u}_G - \mathbf{w}_{S_j G}) + \lambda_G \boldsymbol{\nabla} T_G \big) \cdot \mathbf{n}_{S_j G} = H_{p,S_j G} \dot{\omega}''_{S_j G}\end{aligned} \tag{2.34}$$

$$\begin{aligned}\Big(\rho_{S_j} c_{p,S_j} T_{S_j} (\mathbf{u}_{S_j} - \mathbf{w}_{S_j S_{j'}}) - \lambda_{S_j} \boldsymbol{\nabla} T_{S_j} - \\ \rho_{S_{j'}} c_{p,S_{j'}} T_{S_{j'}} (\mathbf{u}_{S_{j'}} - \mathbf{w}_{S_j S_{j'}}) + \lambda_{S_{j'}} \boldsymbol{\nabla} T_{S_{j'}} \Big) \cdot \mathbf{n}_{S_j S_{j'}} = H_{p,S_j S_{j'}} \dot{\omega}''_{S_j S_{j'}}\end{aligned} \tag{2.35}$$

avec

$$\rho_{S_j} (\mathbf{u}_{S_j} - \mathbf{w}_{S_j G}) \cdot \mathbf{n}_{S_j G} = \rho_G (\mathbf{u}_G - \mathbf{w}_{S_j G}) \cdot \mathbf{n}_{S_j G} = \dot{\omega}''_{S_j G} \tag{2.36}$$

$$\rho_{S_j} (\mathbf{u}_{S_j} - \mathbf{w}_{S_j S_{j'}}) \cdot \mathbf{n}_{S_j S_{j'}} = \rho_{S_{j'}} (\mathbf{u}_{S_{j'}} - \mathbf{w}_{S_j S_{j'}}) \cdot \mathbf{n}_{S_j S_{j'}} = \dot{\omega}''_{S_j S_{j'}} \tag{2.37}$$

En faisant les approximations suivantes sur les gradients de température à l'interface

$$\boldsymbol{\nabla} T_E \cdot \mathbf{n} \approx \frac{T_\Gamma - \overline{T_E}}{l_*}$$

en prenant $\mathbf{n}$ normale sortante à la phase $E$, il vient :

$$T_{\Gamma_{S_jG}} = \frac{\beta_{S_jG}\overline{T_{S_j}} + \overline{T_G} - H_{p,S_jG}Pe_{S_jG}/c_{p,G}}{\beta_{S_jG} + 1 + Pe_{S_jG}(1-\gamma_{S_jG})} \tag{2.38}$$

où $\beta_{S_jG} = \lambda_{S_j}/\lambda_G$ et $\gamma_{S_jG} = c_{p,S_j}/c_{p,G}$ et $Pe_{S_jG} = c_{p,G}\dot{\omega}''_{S_jG}l_*/\lambda_G$ désigne le nombre de Péclet d'injection à l'interface $\Gamma_{S_jG}$. Par analogie, à une interface solide-solide où le front de régression est caractérisé par un nombre de Péclet $Pe_{S_jS_{j'}} = c_{p,S_{j'}}\dot{\omega}''_{S_jS_{j'}}l_*/\lambda_{S_{j'}}$, on a

$$T_{\Gamma_{S_jS_{j'}}} = \frac{\beta_{S_jS_{j'}}\overline{T_{S_j}} + \overline{T_{S_{j'}}} - H_{p,S_jS_{j'}}Pe_{S_jS_{j'}}/c_{p,S_{j'}}}{\beta_{S_jS_{j'}} + 1 + Pe_{S_jS_{j'}}(1-\gamma_{S_jS_{j'}})} \tag{2.39}$$

où $\beta_{S_jS_{j'}} = \lambda_{S_j}/\lambda_{S_{j'}}$ et $\gamma_{S_jS_{j'}} = c_{p,S_j}/c_{p,S_{j'}}$. On constate donc qu'en l'absence de réaction, la température d'interface s'équilibre avec la phase la plus conductrice, tandis que les termes de réaction $H_{p,S_jG}Pe_{S_jG}/c_{p,G}$ et $H_{p,S_jS_{j'}}Pe_{S_jS_{j'}}/c_{p,S_{j'}}$ tendent à maintenir la température d'interface à une valeur inférieure à celle des deux phases conductrices, en fait à la température de pyrolyse associée à la réaction de dégradation.

### 2.1.6 Hypothèse d'équilibre compositionnel local

De manière similaire au problème de l'équilibre thermique local, un *déséquilibre compositionnel* peut se produire dans les zones réactives dans la mesure où les espèces transportées par l'écoulement moyen ne sont pas nécessairement les mêmes que celles qui sont produites à la surface des pores. Ce problème a plus particulièrement lieu dans les zones réactives secondaires traversées par des gaz produits à l'amont. Ce problème peut être critique notamment lorsque les taux de réaction à la surface des pores dépendent des concentrations des différentes espèces gazeuses. Il est en effet possible que les fractions massiques ($Y_{G,k,\Gamma}$) à la surface des pores $\Gamma$ diffèrent fortement des fractions massiques homogénéisées ($\overline{Y_{G,k}}$). Ces déséquilibres peuvent être causés par les différentes contributions macroscopiques au transport des espèces, à savoir la convection, la dispersion, la diffusion et la production par dégradation des substances solides. En revanche, la diffusion à l'échelle locale a pour effet de forcer le retour à l'équilibre. Il y aura équilibre compositionnel local si le temps caractéristique de cette diffusion locale est très inférieur à celui des différents forçages macroscopiques.
Or, les temps caractéristiques $\overline{\tau_{\mathrm{CONV},G}}$, $\overline{\tau_{\mathrm{DIFF},G}}$ et $\overline{\tau_{\mathrm{CHEM},G}}$ de la convection, la diffusion et la production macroscopiques valent respectivement

$$\overline{\tau_{\mathrm{CONV},G}} = \frac{L_*}{\overline{\mathbf{u}}_G} \tag{2.40}$$

$$\overline{\tau_{\mathrm{DIFF},G}} = \frac{L_*^2}{D_{\mathrm{eff}}} \tag{2.41}$$

$$\overline{\tau_{\mathrm{CHEM},G}} = \frac{\rho_G}{\dot{\omega}'''} \tag{2.42}$$

où $D_{\mathrm{eff}}$ désigne la diffusion effective dans le milieu poreux. Le temps caractéristique de la diffusion à l'échelle des pores vaut lui

$$\tau_{\mathrm{DIFF},G} = \frac{l_*^2}{D} \tag{2.43}$$

où $D$ désigne la diffusion moléculaire. Pour que l'hypothèse d'équilibre compositionnel local

**Hypothèse. 6** *Équilibre compositionnel local*

$$Y_{G,k,\Gamma} = \overline{Y_{G,k}}$$

soit vérifiée, il est donc nécessaire que

$$\frac{l_*^2 \overline{\mathbf{u}_G}}{LD} = \frac{l_*}{L_*} Pe_G \ll 1 \tag{2.44}$$

$$\frac{l_*^2}{L^2}\frac{D_{\text{eff}}}{D} \ll 1 \tag{2.45}$$

$$\frac{l_*^2 \dot{\omega}'''}{D\rho_G} = \frac{l_* \Phi}{L_{\text{reac}}} Pe_G \ll 1 \tag{2.46}$$

où $Pe_G = \|\mathbf{u}'_G\| l_*/D \approx \|\overline{\mathbf{u}_G}\| l_*/D$ est le nombre de Péclet local, auquel on prête la même notation que pour les effets de conduction dans les gaz, dans la mesure où il est usuel de faire l'hypothèse suivante :

**Hypothèse. 7** *Nombre de Lewis unitaire*

$$Le_G = \frac{\lambda_G}{\rho_G c_{p,G} D} = 1 \tag{2.47}$$

En outre, de manière analogue à l'estimation de la température d'interface, il est possible d'estimer l'écart entre la fraction massique à la surface des pores et la fraction massique moyenne en considérant la condition aux limites à l'interface $\Gamma_{S_jG}$ entre la substance condensée $S_j$ dont la dégradation est responsable de la production de l'espèce $G_k$ et la phase gazeuse :

$$\rho_G \left(Y_{G,k,\Gamma}\mathbf{u}_{G,\text{inj}} - D\boldsymbol{\nabla} Y_{G,k,\Gamma}\right) \cdot \mathbf{n}_{S_jG} = \rho_G Y_{G,k,\text{inj}} \mathbf{u}_{G,\text{inj}} \cdot \mathbf{n}_{S_jG} \tag{2.48}$$

Compte tenu du fait que, au milieu des pores, la composition des espèces est proche de celle transportée par l'écoulement moyen, i.e. $Y_{G,k} \approx \overline{Y_{G,k}}$, le gradient de fraction massique est de l'ordre de grandeur $\boldsymbol{\nabla} Y_{G,k,\Gamma} \cdot \mathbf{n}_{S_jG} \approx (\overline{Y_{G,k}} - Y_{G,k,\Gamma})/l$. On en déduit le déséquilibre compositionnel :

$$Y_{G,k,\Gamma} - \overline{Y_{G,k}} \approx \frac{Pe_{\text{inj}}}{1 + Pe_{\text{inj}}}(Y_{G,k,\text{inj}} - \overline{Y_{G,k}}) \tag{2.49}$$

où $Pe_{\text{inj}}$ désigne le nombre de Péclet d'injection et vaut $Pe_{\text{inj}} = \|\mathbf{u}_{G,\text{inj}}\| l/D$.

## 2.2 Exemple préliminaire de modèle homogénéisé

Avant de présenter la modélisation complète de la pyrolyse utilisée dans le cadre de ces travaux, nous présentons un exemple de modèle homogénéisé simple, à savoir le problème de Fourier. Le but est de voir comment on passe du modèle local au modèle homogénéisé, et en particulier comment apparaît la notion de propriété effective, ici la conductivité. Notons qu'une approche strictement analogue est applicable pour les problèmes de diffusion de masse et les problèmes de transferts de quantité de mouvement régis au niveau macroscopique par une loi de Darcy [82].

### 2.2.1 Problème local

On considère un milieu poreux indéformable, non-réactif, dont les propriétés morphologiques sont uniformes, constitué de deux phases (indice $S$ pour solide, indice $G$ pour phase gazeuse). On suppose également que l'hypothèse H. 1 de séparation d'échelles est vérifiée. On notera $l$ l'échelle caractéristique des pores, $L$ l'échelle de Darcy, et $r_0$ l'échelle du volume élémentaire représentatif $\delta\mathcal{V}$ utilisé pour l'application des théorêmes d'homogénéisation. Ce VER est divisé en deux sous-domaines $\delta\mathcal{V}_S$ et $\delta\mathcal{V}_G$. On note $\Gamma_{\text{ext}}$ sa frontière extérieure, $\Gamma_{SG}$ l'interface entre les deux phases, et $\Gamma_{\text{ext},S} = \partial\delta\mathcal{V}_S \cap \Gamma_{\text{ext}}$ et $\Gamma_{\text{ext},G} = \partial\delta\mathcal{V}_G \cap \Gamma_{\text{ext}}$ .
On cherche à caractériser la conductivité effective de ce milieu poreux sur lequel est vérifiée la loi de Fourier :

$$\rho_S c_{p,S} \partial_t T_S - \boldsymbol{\nabla} \cdot (\lambda_S \boldsymbol{\nabla} T_S) \;=\; 0 \tag{2.50}$$
$$\rho_G c_{p,G} \partial_t T_G - \boldsymbol{\nabla} \cdot (\lambda_G \boldsymbol{\nabla} T_G) \;=\; 0 \tag{2.51}$$

avec les conditions aux limites

$$-\lambda_S \boldsymbol{\nabla} T_S \cdot \mathbf{n}_{SG} + \lambda_G \boldsymbol{\nabla} T_G \cdot \mathbf{n}_{SG} \;=\; 0 \quad \text{et} \quad T_S = T_G \quad \text{sur} \quad \Gamma_{SG} \tag{2.52}$$
$$T_S \;=\; T_{\text{ext}}, \quad T_G \;=\; T_{\text{ext}} \quad \text{sur} \quad \Gamma_{\text{ext}} \tag{2.53}$$

Pour ce problème local, on suppose les propriétés $\rho_S, c_{p,S}, \lambda_S, \rho_G, c_{p,G}$ et $\lambda_G$ des deux phases constantes et uniformes. $T_{\text{ext}}$ est la température imposée aux bornes du domaine. Notons que le problème de Fourier (2.50) peut s'écrire simplement

$$\rho c_p \partial_t T - \boldsymbol{\nabla} \cdot (\lambda \boldsymbol{\nabla} T) \;=\; 0 \tag{2.54}$$

en supposant les propriétés du milieu $\rho, c_p, \lambda$ définies par morceaux sur les deux phases. Dans ce cas, la condition aux limites (2.52) est implicitement prise en compte en supposant la continuité de la température et des flux dans le milieu, seule la seconde condition doit être spécifiée :

$$T \;=\; T_{\text{ext}} \quad \text{sur} \quad \Gamma_{\text{ext}} \tag{2.55}$$

### 2.2.2 Problème homogénéisé

L'application des théorèmes d'homogénéisation (2.6),(2.7) au problème de Fourier (2.50) conduit à :

$$\rho_S c_{p,S} X_S \partial_t \overline{T_S} - \boldsymbol{\nabla} \cdot \left( \widetilde{\lambda_S \boldsymbol{\nabla} T_S} \right) \;=\; \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \int_{\delta\mathcal{V}} \lambda_S \boldsymbol{\nabla} T_S \cdot \mathbf{n}_{SG} \mathrm{d}\Sigma \tag{2.56}$$
$$\rho_G c_{p,G} X_G \partial_t \overline{T_G} - \boldsymbol{\nabla} \cdot \left( \widetilde{\lambda_G \boldsymbol{\nabla} T_G} \right) \;=\; \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \int_{\delta\mathcal{V}} \lambda_S \boldsymbol{\nabla} T_G \cdot \mathbf{n}_{GS} \mathrm{d}\Sigma \tag{2.57}$$

On note :

- la chaleur spécifique massique moyenne :

$$\widetilde{\rho c_p} \;=\; \rho_S c_{p,S} X_S + \rho_G c_{p,G} X_G,$$

- le flux thermique moyen :

$$\begin{aligned}\widetilde{\lambda\boldsymbol{\nabla}T} &= \widetilde{\lambda_S\boldsymbol{\nabla}T_S} + \widetilde{\lambda_G\boldsymbol{\nabla}T_G} \\ &= \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\delta\mathcal{V}_S}\lambda_S\boldsymbol{\nabla}T_S\mathrm{d}\mathcal{V} + \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\delta\mathcal{V}_G}\lambda_G\boldsymbol{\nabla}T_G\mathrm{d}\mathcal{V} \\ &= \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\delta\mathcal{V}}\lambda\boldsymbol{\nabla}T\mathrm{d}\mathcal{V}\end{aligned}$$

- la température moyenne :

$$\overline{T} = \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\delta\mathcal{V}} T\mathrm{d}\mathcal{V}$$

  pour laquelle on fait l'identification $\overline{T} = \overline{T_S} = \overline{T_G}$ en supposant vérifiée l'hypothèse d'équilibre thermique local H. 5.

Dans ces conditions, la somme des deux équations de (2.56) conduit à

$$\widetilde{\rho c_p}\partial_t\overline{T} - \boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\widetilde{\lambda\boldsymbol{\nabla}T}\right) = 0 \tag{2.58}$$

La dérivation d'une équation de conservation homogénéisée pour la température nécessite de relier le flux thermique moyen $\widetilde{\lambda\boldsymbol{\nabla}T}$ au gradient de la température moyenne $\boldsymbol{\nabla}\overline{T}$, c'est-à-dire de trouver un tenseur de conductivité effective $\boldsymbol{\Lambda}_{\text{eff}}$ tel que

$$\widetilde{\lambda\boldsymbol{\nabla}T} = \boldsymbol{\Lambda}_{\text{eff}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\overline{T} \tag{2.59}$$

Pour cela, deux approches sont employées dans la littérature :

- Résoudre directement le problème (2.54) sur un VER en utilisant une condition aux limites $T_0$ équivalente à l'imposition d'un gradient de température uniforme sur les bords du VER [82] ;
- Résoudre un problème de fermeture pour les déviations de température $T_S - \overline{T}$ et $T_G - \overline{T}$. La forme des déviations est alors présupposée en fonction des forçages à l'échelle de Darcy identifiés dans ces problèmes de fermeture [83, 156].

Le but des sections suivantes est de montrer que ces deux approches sont équivalentes.

### 2.2.3 Problèmes de fermeture

#### Résolution directe du problème local

On cherche ici un problème stationnaire au problème local (2.54) écrit sur un VER parallélépipédique $\delta\mathcal{V}$ sous la forme :

$$-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\lambda\boldsymbol{\nabla}T) = 0 \quad \text{sur} \quad \delta\mathcal{V} \tag{2.60}$$

$$T_2 - T_1 = \mathbf{G}\cdot(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1) \quad \text{sur} \quad \partial\delta\mathcal{V} \tag{2.61}$$

où on a imposé des conditions de saut de température ; $\mathbf{x}_1$ et $\mathbf{x}_2$ sont des points du domaine homologues sur les faces opposées du domaine. $\mathbf{G}$ désigne un gradient de température macroscopique imposé :

$$\widetilde{\boldsymbol{\nabla}T} = \mathbf{G} \tag{2.62}$$

Par ailleurs, cette formulation implique que les déviations de température $T_2' = T_2 - \overline{T}_2$ et $T_1' = T_1 - \overline{T}_1$ en des points homologues du bord du domaine sont égales. Dans ces conditions :

$$\begin{aligned}\widetilde{\boldsymbol{\nabla} T} &= \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{\text{ext}}} T\mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma \\ &= \underbrace{\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{\text{ext}}} \overline{T}\mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma}_{\widetilde{\boldsymbol{\nabla}\overline{T}}} + \underbrace{\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{\text{ext}}} T'\mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma}_{=0} \\ &= \boldsymbol{\nabla}\overline{T}\end{aligned}$$

Enfin, le flux thermique moyen peut s'écrire :

$$\begin{aligned}\widetilde{\lambda\boldsymbol{\nabla} T} &= \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{\text{ext}}} (\lambda\boldsymbol{\nabla} T\cdot\mathbf{n})\mathbf{x}\mathrm{d}\Sigma \\ &= \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\partial\delta\mathcal{V}_S} (\lambda_S\boldsymbol{\nabla} T_S\cdot\mathbf{n})\mathbf{x}\mathrm{d}\Sigma + \\ &\quad \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\partial\delta\mathcal{V}_G} (\lambda_G\boldsymbol{\nabla} T_G\cdot\mathbf{n})\mathbf{x}\mathrm{d}\Sigma\end{aligned}$$

En introduisant les déviations de température dans les deux phases

$$T_S = \overline{T} + T_S', \quad T_G = \overline{T} + T_G', \tag{2.63}$$

il vient

$$\begin{aligned}\widetilde{\lambda\boldsymbol{\nabla} T} &= \mathbf{G}\cdot\left(\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\partial\delta\mathcal{V}_S}\lambda_S\mathbf{x}\otimes\mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma + \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\partial\delta\mathcal{V}_G}\lambda_G\mathbf{x}\otimes\mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma\right) + \\ &\quad \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}(\lambda_S\boldsymbol{\nabla} T_S'\cdot\mathbf{n}_{SG})\mathbf{x}\mathrm{d}\Sigma - \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}(\lambda_G\boldsymbol{\nabla} T_G'\cdot\mathbf{n}_{SG})\mathbf{x}\mathrm{d}\Sigma\end{aligned}$$

En réécrivant la condition aux limites à l'interface $\Gamma_{SG}$ sous la forme

$$\lambda_S\boldsymbol{\nabla} T_S'\cdot\mathbf{n}_{SG} - \lambda_G\boldsymbol{\nabla} T_G'\cdot\mathbf{n}_{SG} = (\lambda_G-\lambda_S)\boldsymbol{\nabla}\overline{T}\cdot\mathbf{n}_{SG} \tag{2.64}$$

les termes d'interface s'écrivent en fonction du gradient de température moyen, ce qui conduit à

$$\begin{aligned}\widetilde{\lambda\boldsymbol{\nabla} T} = \mathbf{G}\cdot\Bigg(&\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\partial\delta\mathcal{V}_S}\lambda_S\mathbf{x}\otimes\mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma + \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\partial\delta\mathcal{V}_G}\lambda_G\mathbf{x}\otimes\mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma + \\ &\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}(\lambda_G-\lambda_S)\mathbf{x}\otimes\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma\Bigg)\end{aligned} \tag{2.65}$$

En identifiant $\mathbf{G}$ à $\boldsymbol{\nabla}\overline{T}$, on obtient donc l'expression suivante de la conductivité effective :

$$\Lambda_{\text{eff}} = (\lambda_S X_S + \lambda_G X_G)\mathsf{I} + (\lambda_G-\lambda_S)\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}\mathbf{x}\otimes\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma \tag{2.66}$$

**Problèmes de fermeture pour les déviations**

Cette fois-ci, les décompositions de Gray (2.63) sont directement introduites dans le problème local (2.50). En utilisant les expressions (2.56), on obtient les équations de conservation des déviations :

$$X_S\left(\rho_S c_{p,S}\partial_t T'_S - \boldsymbol{\nabla}\cdot(\lambda_S\boldsymbol{\nabla}T'_S)\right) = -\boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}\lambda_S T'_S\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma\right) \quad (2.67)$$

$$-\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}\lambda_S\boldsymbol{\nabla}T'_S\cdot\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma \quad (2.68)$$

$$X_G\left(\rho_G c_{p,G}\partial_t T'_G - \boldsymbol{\nabla}\cdot(\lambda_G\boldsymbol{\nabla}T'_G)\right) = -\boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{GS}}\lambda_G T'_G\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma\right) \quad (2.69)$$

$$-\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{GS}}\lambda_G\boldsymbol{\nabla}T'_G\cdot\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma \quad (2.70)$$

Pour les conditions aux limites :

- l'introduction de la décomposition (2.55) dans la condition aux limites à l'interface $\Gamma_{SG}$ conduit à :

$$-\lambda_S\boldsymbol{\nabla}T'_S\cdot\mathbf{n}_{SG} + \lambda_G\boldsymbol{\nabla}T'_G\cdot\mathbf{n}_{SG} = (\lambda_S-\lambda_G)\boldsymbol{\nabla}\overline{T}\cdot\mathbf{n}_{SG} \quad (2.71)$$

- sur la frontière $\Gamma_{\text{ext}}$, les déviations sont supposées périodiques.

Le problème de fermeture (2.67) est donc linéraire et contient un forçage proportionnel au gradient de la température moyenne *via* sa condition aux limites (2.71). Il est usuel de simplifier ces expressions en tenant compte des hypothèses suivantes :

- On cherche une solution stationnaire pour les déviations ;
- Les deux termes au second membre des équations (2.67) sont de l'ordre de grandeur $\lambda_S T_S/lL, \lambda_G T_G/lL$, tandis que le terme elliptique du premier membre est d'ordre $\lambda_S T_S/l^2, \lambda_G T_G/l^2$. Compte tenu de l'hypothèse de séparation d'échelle H. 1, ces termes au second membre peuvent donc être négligés [83, 156].

Les problèmes à résoudre pour les déviations sont donc

$$-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\lambda_S\boldsymbol{\nabla}T'_S) = 0 \quad (2.72)$$

$$-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\lambda_G\boldsymbol{\nabla}T'_G) = 0 \quad (2.73)$$

Ces hypothèses permettent alors de donner une formulation explicite du flux thermique moyen. En utilisant le théorème d'homogénéisation (2.7), celui-ci de la manière suivante :

$$\begin{aligned}\widetilde{\lambda\boldsymbol{\nabla}T} &= \widetilde{\lambda_S\boldsymbol{\nabla}T_S} + \widetilde{\lambda_G\boldsymbol{\nabla}T_G}\\ &= \lambda_S\boldsymbol{\nabla}\left(X_S\overline{T_S}\right) + \lambda_G\boldsymbol{\nabla}\left(X_G\overline{T_G}\right) + \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}(\lambda_S T_S\mathbf{n}_{SG} - \lambda_G T_G)\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma\\ &= \lambda_S X_S\boldsymbol{\nabla}\overline{T_S} + \lambda_G X_G\boldsymbol{\nabla}\overline{T_G} + \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}(\lambda_S T'_S - \lambda_G T'_G)\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma\end{aligned}$$

On a notamment utilisé la proriété sur les gradients de fractions volumiques (2.9) pour faire apparaître les termes pariétaux ne portant que sur les déviations de tem-

pérature. En utilisant la formulation simplifié du problème de fermeture sur le domaine (2.72), on remarque que

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\nabla}\cdot(\lambda_S T'_S) &= \boldsymbol{\nabla}\cdot(\boldsymbol{\nabla}(\lambda_S T'_S)\otimes\mathbf{x})\\ \boldsymbol{\nabla}\cdot(\lambda_G T'_G) &= \boldsymbol{\nabla}\cdot(\boldsymbol{\nabla}(\lambda_G T'_G)\otimes\mathbf{x})\end{aligned}$$

Du fait de la périodicité sur les bords des déviations, et donc de leurs gradients, on peut donc écrire successivement

$$\begin{aligned}\int_{\Gamma_{SG}}\lambda_S T'_S\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma &= \int_{\partial\delta\mathcal{V}_S}\lambda_S T'_S\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma\\ &= \int_{\delta\mathcal{V}_S}\boldsymbol{\nabla}\cdot(\lambda_S T'_S)\mathrm{d}\delta\mathcal{V}\\ &= \int_{\delta\mathcal{V}_S}\boldsymbol{\nabla}\cdot(\mathbf{x}\otimes\boldsymbol{\nabla}(\lambda_S T'_S))\mathrm{d}\delta\mathcal{V}\\ &= \int_{\partial\delta\mathcal{V}_S}(\boldsymbol{\nabla}(\lambda_S T'_S)\cdot\mathbf{n}_{SG})\mathbf{x}\mathrm{d}\delta\mathcal{V}\\ &= \int_{\Gamma_{SG}}(\boldsymbol{\nabla}(\lambda_S T'_S)\cdot\mathbf{n}_{SG})\mathbf{x}\mathrm{d}\delta\mathcal{V}\end{aligned}$$

ainsi que l'expression analogue pour la phase gazeuse. Compte tenu de la conditions aux limites à l'interface (2.71), le flux thermique moyen s'écrit

$$\widetilde{\lambda\boldsymbol{\nabla}T} = \left((\lambda_S X_S+\lambda_G X_G)\mathsf{I} + (\lambda_G-\lambda_S)\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}\mathbf{x}\otimes\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma\right)\cdot\boldsymbol{\nabla}\overline{T} \tag{2.74}$$

Cette expression conduit exactement à la même définition de la conductivité effective que celle issue de la résolution directe du problème local (équation (2.66)). Cependant, on cherche généralement [83, 156] les déviations sous la forme

$$T'_S = \mathsf{b}_S\cdot\boldsymbol{\nabla}\overline{T},\quad T'_G = \mathsf{b}_G\cdot\boldsymbol{\nabla}\overline{T}$$

auquel cas le problème de fermeture s'écrit

$$\Delta\mathsf{b}_S = 0 \tag{2.75}$$
$$\Delta\mathsf{b}_G = 0 \tag{2.76}$$
$$-\lambda_S\mathsf{b}_S+\lambda_G\mathsf{b}_G = (\lambda_S-\lambda_G)\mathsf{I}\quad\text{sur}\quad\Gamma_{SG} \tag{2.77}$$
$$\mathsf{b}_S,\mathsf{b}_G\quad\text{périodiques sur}\quad\Gamma_{\text{ext}} \tag{2.78}$$

auquel cas le flux thermique moyen s'écrit

$$\widetilde{\lambda\boldsymbol{\nabla}T} = \left((\lambda_S X_S+\lambda_G X_G)\mathsf{I} + \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}\lambda_S\mathsf{b}_S\otimes\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma + \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}\lambda_G\mathsf{b}_G\otimes\mathbf{n}_{GS}\mathrm{d}\Sigma\right)\cdot\boldsymbol{\nabla}\overline{T} \tag{2.79}$$

C'est pourquoi la conductivité effective (2.71) trouvée pour la résolution directe du problème local peut également s'écrire

$$\mathsf{\Lambda}_{\text{eff}} = (\lambda_S X_S+\lambda_G X_G)\mathsf{I}+\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}\lambda_S\mathsf{b}_S\otimes\mathbf{n}_{SG}\mathrm{d}\Sigma+\frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\Gamma_{SG}}\lambda_G\mathsf{b}_G\otimes\mathbf{n}_{GS}\mathrm{d}\Sigma \tag{2.80}$$

## 2.3 Modélisation de la pyrolyse

### 2.3.1 Dégradation des matériaux

Dans le cas d'un matériau composé de plusieurs substances condensées, il est possible de caractériser un schéma de dégradation à partir de ceux de ses différents constituants. Cependant, ces caractérisations partielles ne sont pas toujours disponibles alors que, pour un matériau donné, l'analyse thermogravimétrique conduit naturellement à définir des états de dégradation en fonction des pics de taux de perte de masse identifiés. On définit $N_R$ réactions de dégradation $\mathcal{R}_1, \ldots, \mathcal{R}_{N_R}$, exprimées de la manière suivante :

$$\mathcal{R}_i \ : \quad M_i \ + \ \sum_{k=1}^{N_G} \nu'_{ik} G_k \ \longrightarrow \ \sum_{m=1}^{N_M} \mu''_{im} M_m \ + \ \sum_{k=1}^{N_G} \nu''_{ik} G_k \tag{2.81}$$

Ici, $\mu''_{im}, \nu'_{ik}$ et $\nu''_{ik}$ sont les coefficients stœchiometriques massiques correspondant à la production de matériau $M_m$ par la réaction $\mathcal{R}_i$, et à la consommation et à la production d'espèce gazeuse $G_k$ ; on définit également $\mu_{im} = \mu''_{im} - \delta'_{im}$, $\nu_{ik} = \nu''_{ik} - \nu'_{ik}$. On suppose que

$$\sum_{m=1}^{N_M} \mu_{im} \ + \ \sum_{k=1}^{N_G} \nu_{ik} \ = \ -1 \ + \ \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq i}}^{N_M} \mu_{im} \ + \ \sum_{k=1}^{N_G} \nu_{ik} \ = \ 0 \quad \forall\, i \in [|1, N_R|], \tag{2.82}$$

On ne considère que des *réactions de dégradation*, aussi les coefficients stœchiométriques massiques doivent vérifier

$$\sum_{m=1}^{N_M} \mu_{im} < 0 \quad \forall\ i \tag{2.83}$$

L'expression générale (2.81) des réactions de dégradation permet de prendre en compte à la fois des schémas de dégradation parallèles ou séquentiels.
On note également $\overline{\dot{\omega}}_i'''$ le *taux de réaction de dégradation à échelle du VER* (en $\mathrm{s}^{-1}$, positif) associé à la réaction de dégradation d'un matériau $M_i$, notée $\mathcal{R}_i$. Usuellement, le taux de dégradation $\overline{\dot{\omega}}_i'''$ est modélisé par une loi d'Arrhénius écrite sous la forme

$$\overline{\dot{\omega}}_i''' \ = \ A_{S,i} e^{\frac{-E_{a,i}}{R\overline{T}}} \widetilde{\rho_{M,i}} \tag{2.84}$$

où $A_{S,i}$ est appelé *facteur pré-exponentiel* (en $\mathrm{s}^{-1}$), $E_{a,i}$ est une énergie d'activation (en J/mol), et $R = 8.314$ J/mol/K est la constante des gaz parfaits. Notons que l'on fait dépendre le taux de réaction de la moyenne intrinsèque de la température exprimée sur l'ensemble des phases $\overline{T}$ du fait de l'hypothèse d'équilibre thermique local H. 5.

### 2.3.2 Conservation de la masse des espèces solides

On définit la densité de phase d'un matériau $M_m$ comme la somme des densités de phase des différentes substances solides contenues dans ce matériau :

$$\widetilde{\rho_{M_m}} \ = \ \sum_{j=1}^{N_S} \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \int_{\delta\mathcal{V}_{M_m,S_j}} \rho_{S_j} \mathrm{d}\mathcal{V} \tag{2.85}$$

On définit de même

$$\overline{\mathbf{u}_{M_m}} = \frac{1}{\delta\mathcal{V}_{M_m,S}} \sum_{j=1}^{N_S} \int_{\delta\mathcal{V}_{M_m,S}} \mathbf{u}_{S_j} \mathrm{d}\mathcal{V} \tag{2.86}$$

la vitesse moyenne intrinsèque de déplacement du matériau $M_m$. Or, on suppose que les différentes substances condensées se déplacent *en moyenne* toutes de la même manière. Cela conduit à écrire que la vitesse moyenne intrinsèque de déplacement de la phase condensée,

$$\overline{\mathbf{u}_S} = \frac{1}{\delta\mathcal{V}_S} \int_{\delta\mathcal{V}} \mathbf{u}_S \mathrm{d}\mathcal{V} \tag{2.87}$$

vérifie

$$\overline{\mathbf{u}_{S_j}} = \frac{1}{\delta\mathcal{V}_{S_j}} \int_{\delta\mathcal{V}_{S_j}} \mathbf{u}_{S_j} \mathrm{d}\mathcal{V} = \overline{\mathbf{u}_S} \quad \forall\, j \in [|1, N_S|] \tag{2.88}$$

On en déduit en particulier que

$$\overline{\mathbf{u}_{M_m}} = \overline{\mathbf{u}_S} \quad \forall\, j \in [|1, N_M|] \tag{2.89}$$

et on notera $\overline{\mathbf{u}_M}$ la vitesse moyenne de déplacement des matériaux, égale à $\overline{\mathbf{u}_S}$. Compte tenu de cette hypothèse et de la définition des taux de réaction moyens (2.84), l'équation de conservation de la masse des différents matériaux s'écrit :

$$\partial_t \widetilde{\rho_{M_m}} + \boldsymbol{\nabla} \cdot (\widetilde{\rho_{M_m}} \overline{\mathbf{u}_M}) = \sum_{i=1}^{N_R} \mu_{im} \overline{\dot{\omega}}_i''' \tag{2.90}$$

### 2.3.3 Conservation du volume solide

On définit la moyenne intrinsèque de la masse volumique d'un matériau $M_m$ par

$$\overline{\rho_{M_m}} = \frac{1}{\delta\mathcal{V}_{M_m,S}} \sum_{j=1}^{N_S} \int_{\delta\mathcal{V}_{M_m,S_j}} \rho_{S_j} \mathrm{d}\mathcal{V}, \tag{2.91}$$

De manière similaire à la porosité et à la fraction volumique des différentes substances condensées par matériau (équation (2.15)), on supposera que ces masses volumiques intrinsèques sont des propriétés caractéristiques des matériaux et qu'elles ne dépendent que de la température. En utilisant la définition des fractions volumiques des matériaux (2.14), il est possible de les relier à la moyenne de phase associée $\widetilde{\rho_{M_m}}$ (équation (2.85)) par la relation

$$\widetilde{\rho_{M_m}} = X_{M_m}(1 - \Phi^0_{M_m})\overline{\rho_{M_m}} \tag{2.92}$$

Cette relation, couplée à la décomposition des fractions volumiques des matériaux (2.17), conduit à la *relation de contrainte sur la conservation du volume* :

$$\sum_{m=1}^{N_M} \frac{\widetilde{\rho_{M_m}}}{\overline{\rho_{M_m}}(1 - \Phi^0_{M_m})} = 1 \tag{2.93}$$

qui est nécessaire pour refermer le système de $N_M$ équations de conservation de la masse des matériaux $M_m$, qui font en effet apparaître $N_M+1$ inconnues, les moyennes

de phase de la densité $\widetilde{\rho_{M_m}}$ et la vitesse de déformation du solide $\overline{\mathbf{u}_M}$. En particulier, en sommant les équations de conservation de la masse des matériaux (2.90) divisées par $\overline{\rho_{M_m}}(1-\Phi^0_{M_m})$, et en utilisant la contrainte (2.93), on obtient la relation suivante pour la dilatation volumique moyenne de la phase solide :

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\overline{\mathbf{u}_M} \;=\; \sum_{m=1}^{N_m}\left[\sum_{i=1}^{N_R}\frac{\overline{\dot{\omega}_i'''}}{\overline{\rho_{M_m}}(1-\Phi^0_{M_m})} \;+\; \widetilde{\rho_{M_m}}\left(\partial_t\left(\frac{1}{\overline{\rho_{M_m}}(1-\Phi^0_{M_m})}\right) \;+\; \overline{\mathbf{u}_M}\cdot\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{1}{\overline{\rho_{M_m}}(1-\Phi^0_{M_m})}\right)\right)\right] \tag{2.94}$$

La dilatation volumique dépend de deux termes-source : le premier relié aux taux de dégradation des différentes espèces solides, qui peut expliquer des phénomènes d'érosion mais également d'intumescence, par exemple si une espèce produite a une densité intrinsèque $\overline{\rho_{M_m}}$ beaucoup plus petite que celle de la dégradation de laquelle elle est issue ; le second est lié aux possibles variations de densité intrinsèques des différents matériaux, par exemple en fonction de la température.
En outre, on peut définir des facteurs d'intumescence $\beta_{\mathcal{R}_i}$ associés à chaque réaction de dégradation $\mathcal{R}_i$ correspondant au rapport de volume de l'échantillon avant et après que la réaction $\mathcal{R}_i$ se soit déroulée complètement :

$$\beta_{\mathcal{R}_i} \;=\; \overline{\rho_{M_i}}(1-\Phi^0_{M_i})\sum_{\substack{m=1\\ m\neq i}}^{N_m}\frac{\mu''_{im}}{\overline{\rho_{M_m}}(1-\Phi^0_{M_m})} \tag{2.95}$$

### 2.3.4 Loi de Darcy

Comme expliqué en section 2.1.4, les réactions à la surface des pores induisent la présence d'un débit pariétal. Cependant, on peut faire l'hypothèse que les vitesses pariétales correspondantes sont petites devant la vitesse interstitielle. Cette hypothèse permet donc d'utiliser la loi de Darcy en tant qu'équation de quantité de mouvement homogénéisée. En effet, la dérivation de la loi de Darcy à partir de l'homogénéisation de l'équation de Stokes est basée sur le fait que le seul terme-source qui apparaît dans le problème de fermeture pour les déviations de pression et de vitesse $p'_G$ et $\mathbf{u}'_G$ est la vitesse interstitielle $\overline{\mathbf{u}_G}$. Plus précisément ces déviations sont cherchées sous la forme [132] :

$$p'_G \;=\; \mu_G \mathsf{b}_{p_G}\cdot\overline{\mathbf{u}_G} \quad\text{et}\quad \mathbf{u}'_G \;=\; \mathsf{M}_{\mathbf{u}_G}\cdot\overline{\mathbf{u}_G} \tag{2.96}$$

où $\mu_G$ désigne la viscosité cinétique, et $\mathsf{b}_{p_G}$ et $\mathsf{M}_{\mathbf{u}_G}$ sont un vecteur et un tenseur d'ordre de grandeur respectivement $1/l$ et 1. En première approximation, il n'est pas nécessaire d'ajouter dans les décompositions(2.96) des termes-source liés à l'injection pariétale. On utilisera donc la loi de Darcy en prenant simplement en compte le déplacement moyen de la phase solide :

$$\widetilde{\mathbf{u}_G} \;-\; \Phi\overline{\mathbf{u}_S} \;+\; \frac{\mathsf{K}_{\text{eff}}}{\mu_G}\left(\boldsymbol{\nabla}(\overline{p_G}-p_0)-\overline{\rho_G}\mathbf{g}\right) \;=\; 0 \tag{2.97}$$

où , $\mathsf{K}_{\text{eff}}$ le tenseur de perméabilité effectif tel que [132]

$$-\Phi\mathsf{K}^{-1}_{\text{eff}} \;=\; \frac{1}{\delta\mathcal{V}_G}\int_\Gamma(-\mathsf{b}_{p_G}\otimes\mathsf{I}+\boldsymbol{\nabla}\mathsf{M}_{\mathbf{u}_G})\cdot\mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma \tag{2.98}$$

$p_0$ est une pression de référence (constante) et $\mathbf{g}$ est le vecteur gravité. En pratique, on utilisera la loi de Darcy en faisant l'hypothèse suivante :

**Hypothèse. 8** *Effets visqueux dominants par rapport aux effets de gravité*

$$\frac{\overline{\rho_G}\mathbf{g}}{|\overline{p_G} - p_0|} \ll 1 \tag{2.99}$$

En définissant $\overline{p_G}^* = \overline{p_G} - p_0$, la loi de Darcy (2.97) se simplifie en

$$\widetilde{\mathbf{u}_G} \; - \; \Phi\overline{\mathbf{u}_S} \; + \; \frac{\mathsf{K}_{\text{eff}}}{\mu_G}\left(\boldsymbol{\nabla}\overline{p_G}^*\right) \; = \; 0 \tag{2.100}$$

### 2.3.5 Conservation de la masse des espèces gazeuses

Les $N_G$ espèces gazeuses $G_k$ considérées sont caractérisées par leurs masses molaires $W_k$. La densité des gaz à l'intérieur des pores est reliée à la pression des gaz par la loi des gaz parfaits, qui est utilisée ici en supposant que la pression des gaz $p_G$ reste proche de la pression atmosphérique :

**Hypothèse. 9** *Faibles variations de pression et linéarisation de la loi des gaz parfaits*

$$\frac{|p_G - p_0|}{p_0} \ll 1 \tag{2.101}$$

La loi des gaz parfaits s'écrit alors :

$$p_0 \; = \; \frac{\rho_G R T_G}{W_G} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{W_G} \; = \; \sum_{k=1}^{N_G} \frac{Y_{G_k}}{W_{G_k}} \tag{2.102}$$

où $W_G$ est la masse molaire du mélange gazeux, $T_G$ la température des gaz et et $Y_{G_k}$ est la fraction massique de l'espèce $G_k$. De plus, si l'on introduit les moyennes intrinsèques $\overline{\rho_G}$, $\overline{Y_{G_k}}$, $\overline{T_G}$, on suppose que la loi des gaz parfaits est également valable pour ces moyennes intrinsèques :

$$p_0 \; = \; \frac{\overline{\rho_G} R \overline{T_G}}{W_G} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{W_G} \; = \; \sum_{k=1}^{N_G} \frac{\overline{Y_{G_k}}}{W_{G_k}} \tag{2.103}$$

Ce passage aux moyennes intrinsèques dans la loi des gaz parfaits est rendu possible par le fait que les déviations de fractions massiques et de températures sont petites devant les moyennes intrinsèques. Des estimations des déviations sont en effet données plus bas.
Compte tenu de ces notations, l'équation de conservation de la masse pour l'espèce gazeuse $G_k$ s'écrit :

$$\partial_t\left(\Phi\overline{\rho_G}\overline{Y_{G_k}}\right) \; + \; \boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\Phi\overline{\rho_G}\overline{Y_{G_k}}\,\overline{\mathbf{u}_G}\right) \; - \; \boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\overline{\rho_G}\mathsf{D}_{Y,\text{eff}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\overline{Y_{G_k}}\right) \; = \; \sum_{i=1}^{N_R}\nu_{ik}\overline{\dot{\omega}}_i''' \tag{2.104}$$

où $\mathsf{D}_{Y,\text{eff}}$ le tenseur de diffusivité effectif associé aux fractions massiques. Ce tenseur inclut les contributions diffusives et dispersives apparaissant lors de l'homogénéisation de l'équation de transport des fractions massiques locales des espèces. Si

$Y'_{G_k} = Y_{G_k} - \overline{Y_{G_k}}$ désigne la déviation de la fraction massique de l'espèce $G_k$, le terme elliptique dans l'équation (2.104) regroupe les termes suivants :

$$-\boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\overline{\rho_G}\mathsf{D}_{Y,\text{eff}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\overline{Y_{G_k}}\right) = -\boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\overline{\rho_G}\left(D\Phi\boldsymbol{\nabla}\overline{Y_{G_k}} + \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_\Gamma Y'_{G_k}\mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma\right)\right) + \boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\overline{\rho_G}\Phi\overline{Y'_{G_k}\mathbf{u}'_G}\right) \quad (2.105)$$

Sous l'hypothèse H. 6 d'équilibre compositionnel local, il est usuel de rechercher la déviation $Y'_{G_k}$ sous la forme [133]

$$Y'_{G_k} = \mathsf{b}_Y\cdot\boldsymbol{\nabla}\overline{Y_{G_k}} \quad (2.106)$$

où $\mathsf{b}_Y$ est un tenseur d'ordre de grandeur $l_*$. Dans ce cas, le tenseur de diffusion effectif prend la forme

$$\mathsf{D}_{Y,\text{eff}} = D(\Phi\mathsf{I} + \mathsf{B}_G^Y) + \overline{\mathbf{u}_G}\cdot\mathcal{T}_G^Y \quad (2.107)$$

où les tenseurs d'ordre 2 et 3 $\mathsf{B}_G^Y$ et $\mathcal{T}_G^Y$ valent

$$\mathsf{B}_G^Y = \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_\Gamma \mathsf{b}_Y\otimes\mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma \quad \text{et} \quad \mathcal{T}_G^Y = \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\delta\mathcal{V}}\mathsf{M}_{\mathbf{u}_G}\otimes\mathsf{b}\mathrm{d}\mathcal{V} \quad (2.108)$$

qui sont d'ordre de grandeur respectivement 1 et $l_*$. Ainsi, dans la décomposition de la diffusivité effective (2.107), les deux premiers termes sont les termes analogues à ceux trouvés pour la conductivité effective dans le cas du problème de Fourier homogénéisé (section 2.2). Ces termes sont de l'ordre de grandeur de la diffusivité moléculaire $D$. Le troisième terme de dispersion, lui, est tel que $\overline{\mathbf{u}_G}\cdot\mathcal{T}_G^Y \approx Pe_G D$. Dans certains cas tels que la dispersion de Taylor ou des cas similiaires [133, 154], le terme dispersif est plutôt d'ordre $Pe_G^2 D$. En pratique, il est donc possible de négliger au moins le terme de dispersion à la condition de supposer que

**Hypothèse. 10** *Dispersion négligeable*

$$Pe_G \ll 1$$

Cette condition est plus contraignante que celles directement dérivées pour l'hypothèse d'équilibre compositionnel local (2.44). Notons également que la forme sous laquelle est recherchée la déviation de fraction massique (équation (2.106)) est justifiée par le fait que le seul forçage qui apparaît pour l'équation de transport pour la déviation ne dépend que du gradient de fraction volumique moyen $\overline{Y_{G_k}}$. L'ordre de grandeur de $Y'_{G_k}$ provient lui du fait qu'en paroi, $\boldsymbol{\nabla}Y'_{G_k} \approx -\boldsymbol{\nabla}\overline{Y_{G_k}}$ puisque la vitesse d'injection des gaz de pyrolyse à la surface des pores est négligeable. Cela implique que $\boldsymbol{\nabla}Y'_{G_k} \approx l_*\overline{Y_{G_k}}/L_* \ll \overline{Y_{G_k}}$, ce qui justifie l'écriture de la loi des gaz parfaits en fonction des moyennes intrinsèques.
Enfin, l'équation de conservation de la masse totale est obtenue en faisant la somme des équations (2.104) sur toutes les espèces gazeuses :

$$\partial_t\left(\Phi\overline{\rho_G}\right) + \boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\Phi\overline{\rho_G}\,\overline{\mathbf{u}_G}\right) = \sum_{i=1}^{N_R}\sum_{k=1}^{N_G}\nu_{ik}\overline{\dot{\omega}}_i''' \quad (2.109)$$

### 2.3.6 Conservation de l'enthalpie

Pour chaque espèce solide et gazeuse, on définit la loi d'enthalpie totale

$$h_{S_j} = \int_{T_{\text{ref}}}^{T} c_{p,S_j}(\theta)\mathrm{d}\theta + \Delta h^0_{S_j}, \quad h_{G_k} = \int_{T_{\text{ref}}}^{T} c_{p,G_k}(\theta)\mathrm{d}\theta + \Delta h^0_{G_k} \tag{2.110}$$

où $c_{p,S_j}$ et $c_{p,G_k}$ désignent la chaleur spécifique de l'espèce, $\Delta h^0_{S_j}$ et $\Delta h^0_{G_k}$ son enthalpie de formation, et $T_{\text{ref}}$ une température de référence (le plus souvent prise à $T_{\text{ref}} = 298.15$ K dans les tables [158]). En particulier, les chaleurs spécifiques peuvent dépendre de la température.
Pour la phase gazeuse, l'enthalpie du mélange s'écrit

$$h_G = \sum_{k=1}^{N_G} h_{G_k} Y_{G_k} \tag{2.111}$$

La moyenne intrinsèque de l'enthalpie des gaz peut s'écrire, comme la loi des gaz parfaits (2.103), en fonction des moyennes intrinsèques de la température et des fractions massiques :

$$\overline{h_G} = \sum_{k=1}^{N_G} \overline{Y_{G,k}} h_{G_k}(\overline{T}) \tag{2.112}$$

en faisant les hypothèses d'équilibres thermique et compositionnel locaux H. 5 et H. 6, et de séparation d'ordre de grandeur entre la température et les fractions massiques moyennes et leurs déviations. En effet, nous allons montrer plus loin que la séparation d'échelle entre déviations et moyenne intrinsèque de la température s'applique de manière similaire au cas des fractions massiques détaillé précédemment.
En phase condensée, on définit l'enthalpie totale de chaque matériau comme la moyenne pondérée par la masse sur les enthalpies totales des différentes substances :

$$\overline{h_{M_m}} = \frac{\displaystyle\sum_{j=1}^{N_S} X^0_{M_m S_j} \overline{\rho_{S_j}}\,\overline{h_{S_j}}(\overline{T})}{\displaystyle\sum_{j=1}^{N_S} X^0_{M_m S_j} \overline{\rho_{S_j}}} \tag{2.113}$$

ce qui permet de décomposer la moyenne de phase de l'enthalpie totale en phase condensée sur les différents matériaux :

$$\widetilde{\rho_S h_S} = \frac{1}{\delta\mathcal{V}} \sum_{j=1}^{N_S} \int_{\delta\mathcal{V}_{S_j}} \rho_{S_j} h_{S_j} \mathrm{d}\mathcal{V} = \sum_{m=1}^{N_m} \widetilde{\rho_{M_m}}\,\overline{h_{M_m}} \tag{2.114}$$

Compte tenu de ces hypothèses, et en partant de l'équation de conservation de l'enthalpie totale [159], la conservation de l'enthalpie totale du système diphasique s'écrit :

$$\begin{aligned}\partial_t \left( \sum_{j=1}^{N_M} \widetilde{\rho_{M_m}}\,\overline{h_{M_m}} + \Phi \overline{\rho_G}\,\overline{h_G} \right) + \boldsymbol{\nabla} \cdot \left( \sum_{j=1}^{N_M} \widetilde{\rho_{M_m}}\,\overline{h_{M_m}}\,\overline{\mathbf{u}_M} + \Phi \overline{\rho_G}\,\overline{h_G}\,\overline{\mathbf{u}_G} \right) = \\ - \left( \partial_t \overline{p_G} + \overline{\mathbf{u}_G} \cdot \boldsymbol{\nabla} \overline{p_G} \right) + \boldsymbol{\nabla} \cdot \left( \Lambda_{\text{eff}} \cdot \boldsymbol{\nabla} \overline{T} \right) - \boldsymbol{\nabla} \cdot \widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}}\end{aligned} \tag{2.115}$$

où $\mathsf{\Lambda}_{\text{eff}}$ est le tenseur de conductivité effectif du milieu et $\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}}$ est le flux radiatif homogénéisé à l'intérieur du milieu.
Comme dans le cas de la diffusivité effective pour l'équation de transport des fractions massiques des espèces gazeuses, la conductivité effective est obtenue par la résolution d'un problème de fermeture pour les déviations de températures dans les différentes phases par rapport à la température moyenne $\overline{T}$. Les déviations $T'_{S_j} = T_{S_j} - \overline{T}$ et $T'_G = T_G - \overline{T}$ sont supposées prendre la forme

$$T'_{S_j} \;=\; \mathsf{b}^T_{S_j} \cdot \boldsymbol{\nabla}\overline{T} \quad \text{et} \quad T'_G \;=\; \mathsf{b}^T_G \cdot \boldsymbol{\nabla}\overline{T} \tag{2.116}$$

et sont d'ordre de grandeur $l_*\overline{T}/L$, ce qui justifie en particulier l'écriture des moyennes intrinsèques des enthalpies totales en fonction de $\overline{T}$. Dans ces conditions, le tenseur de conductivité effective prend la forme

$$\mathsf{\Lambda}_{\text{eff}} \;=\; \left(\sum_{j=1}^{N_S} \lambda_{S_j}(X_{S_j}\mathsf{I} + \mathsf{B}^T_{S_j}) + \lambda_G(\Phi\mathsf{I} + \mathsf{B}^T_G)\right) \;+\; \overline{\mathbf{u}_G} \cdot \mathcal{T}^T_G \tag{2.117}$$

où

$$\mathsf{B}^T_G \;=\; \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_\Gamma \mathsf{b}^T_G \otimes \mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma, \quad \mathsf{B}^T_{S_j} \;=\; \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_\Gamma \mathsf{b}^T_{S_j} \otimes \mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma, \quad \text{et} \quad \mathcal{T}^T_G \;=\; \frac{1}{\delta\mathcal{V}}\int_{\delta\mathcal{V}} \mathsf{M}_{\mathbf{u}_G} \otimes \mathsf{b}^T_G \mathrm{d}\mathcal{V} \tag{2.118}$$

Là encore, on retrouve que les termes de diffusion sont identiques à ceux trouvés dans le cas de la loi de Fourier homogénéisée (section 2.2). De plus, en supposant le nombre de Péclet $Pe_G$ petit devant 1, il est possible de négliger les effets dispersifs (terme $\overline{\mathbf{u}_G} \cdot \mathcal{T}^T_G$).
Abstraction faite de cette partie dispersive, la détermination du tenseur de conductivité effective pour les différents états de dégradation des gaines de câble EVA-ATH constititue l'objectif principal de cette thèse. On présentera aux chapitres 7 et 8 les différentes stratégies de modélisation proposées pour $\mathsf{\Lambda}_{\text{eff}}$. Par ailleurs, connaissant la morphologie du milieu et la conductivité de ses constituants, il a été montré en section 2.2 que $\mathsf{\Lambda}_{\text{eff}}$ peut être déterminée numériquement en résolvant directement le problème de Fourier local sur un VER en imposant aux bords un gradient de température et en supposant des déviations périodiques. La résolution de ce problème sera abordée au chapitre 8.
Notons que la formulation en enthalpie totale (2.115) peut être transformée pour faire apparaître les chaleurs de pyrolyse associées à chaque réaction de dégradation $\mathcal{R}_i$ et définies par

$$\Delta h_{\mathcal{R}_i} \;=\; \left(\sum_{m=1}^{N_M} \mu_{im}\Delta h^0_{M_m} \;+\; \sum_{k=1}^{N_G} \nu_{ik}\Delta h^0_{G_k}\right) \tag{2.119}$$

où $\Delta h^0_{M_m}$ et $\Delta h^0_{G_k}$ sont les enthalpies de formation des différents pseudo-matériaux et des espèces gazeuses. En particulier, pour les phases consensées,

$$\Delta h^0_{M_m} \;=\; \frac{\displaystyle\sum_{j=1}^{N_S} X^0_{M_m S_j}\overline{\rho_{S_j}}\Delta h^0_{S_j}}{\displaystyle\sum_{j=1}^{N_S} X^0_{M_m S_j}\overline{\rho_{S_j}}} \tag{2.120}$$

La conservation de l'enthalpie sensible est obtenue en utilisant conjointement la définition des enthalpies totales (2.110) et les équations de conservation de la masse des pseudo-matériaux (2.90) et des espèces gazeuses (2.104) :

$$\partial_t \left( \sum_{j=1}^{N_M} \widetilde{\rho_{M_m}} \overline{h^s_{M_m}} + \Phi \overline{\rho_G} \overline{h^s_G} \right) + \boldsymbol{\nabla} \cdot \left( \sum_{j=1}^{N_M} \widetilde{\rho_{M_m}} \overline{h^s_{M_m}} \overline{\mathbf{u}_M} + \Phi \overline{\rho_G} \overline{h^s_G} \overline{\mathbf{u}_G} \right) =$$
$$- \sum_{i=1}^{N_R} \Delta h_{\mathcal{R}_i} \overline{\dot{\omega}_i'''} - (\partial_t \overline{p_{G,h}} + \overline{\mathbf{u}_G} \cdot \boldsymbol{\nabla} \overline{p_{G,h}}) + \boldsymbol{\nabla} \cdot \left( \Lambda_{\text{eff}} \cdot \boldsymbol{\nabla} \overline{T} \right) - \boldsymbol{\nabla} \cdot \widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}} \quad (2.121)$$

où

$$h^s_{M_m} = \int_{T_{\text{ref}}}^{T} c_{p,M_m}(\theta) \mathrm{d}\theta \quad h^s_{G_k} = \int_{T_{\text{ref}}}^{T} c_{p,G_k}(\theta) \mathrm{d}\theta \quad (2.122)$$

et

$$c_{p,M_m} = \frac{\sum_{j=1}^{N_S} X^0_{M_m S_j} \overline{\rho_{S_j}} c_{p,S_j}}{\sum_{j=1}^{N_S} X^0_{M_m S_j} \overline{\rho_{S_j}}} \quad (2.123)$$

Notons que cette formulation n'est pas strictement équivalente à la formulation en enthalpie totale car la somme des termes de diffusion de la phase gazeuse

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \left( \overline{\rho_G} \sum_{j=1}^{N_M} \mathsf{D}_{\text{eff}} \Phi \overline{h^s_{G_k}} \boldsymbol{\nabla} \overline{Y_{G_k}} \right)$$

a été négligée. En pratique, sauf mention contraire, c'est la formulation en enthalpie sensible qui est utilisée.

### 2.3.7 Modélisation du rayonnement

Dans le bilan thermique précédent, le terme radiatif $\boldsymbol{\nabla} \cdot \widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}}$ peut être modélisé de trois manières différentes.

On peut en premier lieu supposer le matériau opaque, dans la mesure où un flux radiatif incident est absorbé sur une distance très courte devant la taille caractéristique de l'échantillon. Si $\kappa_{\text{eff}}$ désigne l'absorption radiative effective du milieu, le matériau pourra être supposé opaque si

$$\kappa_{\text{eff}} \delta \gg 1, \quad (2.124)$$

où $\delta$ est la plus petite taille caractéristique du problème (gradients de température, taille des zones de réaction, etc.). Dans ce cas, on supposera que

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}} = 0 \quad (2.125)$$

et que le flux radiatif incident est directement absorbé à la surface du matériau.

Lorsque l'échantillon peut être supposé optiquement épais, i.e.

$$\kappa_{\text{eff}} L \gg 1, \tag{2.126}$$

où $L$ est cette fois-ci la taille caractéristique de l'échantillon, il est possible d'utiliser l'approximation de Rosseland [160] qui prend la forme générale :

$$\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}} = -\lambda_{\text{rad}} \boldsymbol{\nabla} \overline{T}, \quad \text{avec} \quad \lambda_{\text{rad}} = \gamma \sigma_B \overline{T}^3 \tag{2.127}$$

où $\sigma_B$ est la constante de Stefan-Boltzman. Dans le cas d'un milieu homogène, le coefficient $\gamma$, homogène à une distance, peut s'écrire [160] :

$$\gamma = \frac{16 n^2}{3\beta} \tag{2.128}$$

où $n$ est l'indice de réfraction et $\beta$ est le coefficient d'extinction qui combine les effets de l'atténuation par absorption et par diffusion. Enfin, dans le cas général, le flux radiatif au sein du matériau doit être déterminé par la résolution de l'équation de transfert radiatif (RTE) écrite ici pour un milieu gris (i.e. non-spectral) non-dispersif [160] :

$$\frac{dI(\mathbf{x}, \mathbf{s})}{ds} + \kappa_{\text{eff}} I(\mathbf{x}, \mathbf{s}) = n_{\text{eff}}^2 \kappa_{\text{eff}} I^0(\mathbf{x}) \tag{2.129}$$

où $\mathbf{x}$ est le vecteur position, $\mathbf{s}$ un vecteur directionnel, $\kappa_S$ est l'absorption radiative effective du milieu (en $\text{m}^{-1}$), et $I^0$ le pouvoir emissif du milieu, qui s'écrit, en non-spectral :

$$\mathrm{I}^0(\mathbf{x}) = \frac{\sigma_B \overline{T}(\mathbf{x})^4}{\pi} \tag{2.130}$$

L'intensité radiative $I$ est liée au flux radiatif homogénéisé $\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}}$ par la relation

$$\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{n} = \int_{4\pi} I(\mathbf{x}, \mathbf{s}) \mathbf{s} \cdot \mathbf{n} \mathrm{d}\Omega \tag{2.131}$$

où $\mathbf{n}$ est un vecteur normal unitaire. Les demi-flux normaux $\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}+}}$ et $\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}-}}$ dans la direction $\mathbf{n}$ peuvent être également définis par

$$\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}+}}(\mathbf{x}, \mathbf{n}) = \int_{\mathbf{s}\cdot\mathbf{n}>0} I(\mathbf{x}, \mathbf{s}) \mathbf{s} \cdot \mathbf{n} \mathrm{d}\Omega, \quad \widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}-}}(\mathbf{x}, \mathbf{n}) = \int_{\mathbf{s}\cdot\mathbf{n}<0} I(\mathbf{x}, \mathbf{s}) \mathbf{s} \cdot \mathbf{n} \mathrm{d}\Omega, \tag{2.132}$$

### 2.3.8 Conditions aux limites

Les équations de conservation présentées plus haut peuvent être fermées par deux types de conditions aux limites : condition de domaine ouvert pour laquelle les gaz de pyrolyse peuvent s'échapper du domaine, et conditions de domaine fermé où l'on impose une vitesse nulle.

Pour une condition de domaine ouvert, le flux de masse $\dot{m}''_G$ de gaz éjecté s'écrit

$$\dot{m}''_G = \Phi \overline{\rho_G} (\overline{\mathbf{u}_G} - \overline{\mathbf{u}_M}) \cdot \mathbf{n} \tag{2.133}$$

où $\mathbf{n}$ est la normale extérieure sortante par rapport au domaine encapsulant le matériau. Le flux de masse par espèces $\dot{m}''_{G_k}$ s'écrit

$$\dot{m}''_{G_k} = \Phi \overline{\rho_G} \overline{Y_{G_k}} (\overline{\mathbf{u}_{G_k}} - \overline{\mathbf{u}_M}) \cdot \mathbf{n} \tag{2.134}$$

La condition de milieu ouvert suppose que ces gaz de pyrolyse sont éjectés dans un domaine à pression atmosphérique. En supposant la pression totale égale à la pression atmosphérique, la pression hydrodynamique $\overline{p_G}^*$ vérifie

$$\overline{p_G}^* = 0 \tag{2.135}$$

Enfin, on suppose la continuité de la somme des flux thermiques convectifs, conductifs et radiatifs à la surface de l'interface. En notant $q_{\text{conv,ext}}$, $q_{\text{cond,ext}}$ et $q_{\text{rad,ext}}$ les flux convectifs, conductifs et radiatifs sortants, la condition aux limites s'écrit :

$$-\left(\Lambda_{\text{eff}} \cdot \boldsymbol{\nabla} \overline{T}\right) \cdot \mathbf{n} + \sum_{k=1}^{N_G} \overline{h_{G_k}} \Phi (\overline{\mathbf{u}_{G_k}} - \overline{\mathbf{u}_M}) \cdot \mathbf{n} + \widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}} \cdot \mathbf{n} = q_{\text{conv,ext}} + q_{\text{cond,ext}} + q_{\text{rad,ext}} \tag{2.136}$$

À l'inverse, il est possible d'imposer une condition de non-pénétration, auquel cas les débits-masse à l'interface sont nuls et la vitesse des gaz est égale à la vitesse de déplacement du solide. Une telle condition aux limites s'écrit

$$-\left(\Lambda_{\text{eff}} \cdot \boldsymbol{\nabla} \overline{T}\right) \cdot \mathbf{n} + \widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}} \cdot \mathbf{n} = q_{\text{cond,ext}} + q_{\text{rad,ext}} \tag{2.137}$$

Dans les deux cas, la condition aux limites pour le flux radiatif est écrite en supposant que l'interface est une surface diffuse grise qui absorbe le flux radiatif extérieur $q_{\text{rad,ext}}$ et ré-émet à la température de la surface. Lorsque le matériau est opaque, on impose $\mathbf{q}^{\text{rad}} = 0$ dans (2.136). Lorsqu'on utilise l'approximation de Rosseland, l'expression (2.127) est introduite dans la condition aux limites (2.136). Enfin, lorsque la RTE est résolue, on suppose que le flux entrant dans le domaine solide $\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}-}}) \cdot \mathbf{n}$ est égal à la partie émise par la surface à laquelle s'ajoute la partie réfléchie $(1-\varepsilon_{\text{eff}})\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}+}}$ du flux incident $\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}+}}$, ce qui conduit à :

$$\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}} \cdot \mathbf{n} = (\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}+}} - \widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}-}}) \cdot \mathbf{n} = \varepsilon_{\text{eff}} \left( \widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}+}} \cdot \mathbf{n} - \pi n_{\text{eff}}^2 I^0(\overline{T}) \right) \tag{2.138}$$

Les flux extérieurs intervenant dans les deux types de conditions aux limites seront détaillés plus loin en fonction des cas de simulation considérés.

### 2.3.9 Résumé : équations de conservation, inconnues et paramètres effectifs

L'ensemble des équations de transport devant être résolues dans le cadre du modèle de pyrolyse sont reportées dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Résumé des équations constituant le modèle de pyrolyse du code CALIF$^3$S-ISIS. On indique le type d'équation considérée (Cons. : équation de conservation. Const. : loi constitutive. Comp. : loi de comportement), la référence vers le numéro de l'équation, le champ inconnu auquel elle est associée, et les paramètres effectifs dont elle dépend.

| Type | Équation | Référence | Inconnue | Paramètres effectifs |
|---|---|---|---|---|
| Cons. | $\partial_t \widetilde{\rho_{M_m}} + \boldsymbol{\nabla}\cdot(\widetilde{\rho_{M_m}}\,\overline{\mathbf{u}_M}) = \sum_{i=1}^{N_R} \mu_{im}\overline{\dot{\omega}_i}'''$ | 2.90 | $\widetilde{\rho_{M_m}}$ | $\overline{\dot{\omega}_i}'''$ |
| Cons. | $\sum_{m=1}^{N_M} \dfrac{\widetilde{\rho_{M_m}}}{\overline{\rho_{M_m}}(1-\Phi^0_{M_m})} = 1$ | 2.93 | | $\overline{\mathbf{u}_M}$ |
| Cons. | $\Phi = \sum_{m=1}^{N_M} \dfrac{\widetilde{\rho_{M_m}}\Phi^0_{M_m}}{\overline{\rho_{M_m}}(1-\Phi^0_{M_m})}$ | 2.19 | $\Phi$ | |
| Comp. | $p_0 = \frac{\overline{\rho_G}R\overline{T}}{W_G}, \quad \dfrac{1}{W_G} = \sum_{k=1}^{N_G} \dfrac{\overline{Y_{G_k}}}{W_{G_k}}$ | 2.102 | $\overline{\rho_G}$ | |
| Cons. | $\partial_t(\Phi\overline{\rho_G}) + \boldsymbol{\nabla}\cdot(\Phi\overline{\rho_G}\,\overline{\mathbf{u}_G}) = \sum_{i=1}^{N_R}\sum_{k=1}^{N_G} \nu_{ik}\overline{\dot{\omega}_i}'''$ | 2.104 | $\overline{\mathbf{u}_G}$ | $\overline{\dot{\omega}_i}'''$ |
| Const. | $\widetilde{\mathbf{u}_G} - \Phi\overline{\mathbf{u}_S} + \dfrac{\mathsf{K}_{\text{eff}}}{\mu_G}(\boldsymbol{\nabla}\overline{p_G}^*) = 0$ | 2.100 | $\overline{p_G}^*$ | $\mathsf{K}_{\text{eff}}$ |
| Cons. | $\partial_t\left(\Phi\overline{\rho_G}\overline{Y_{G_k}}\right) + \boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\Phi\overline{\rho_G}\overline{Y_{G_k}}\,\overline{\mathbf{u}_G}\right) - \boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\overline{\rho_G}\mathsf{D}_{Y,\text{eff}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\overline{Y_{G_k}}\right) = \sum_{i=1}^{N_R}\nu_{ik}\overline{\dot{\omega}_i}'''$ | 2.104 | $\overline{Y_{G_k}}$ | $\overline{\dot{\omega}_i}''$, $\mathsf{D}_{Y,\text{eff}}$ |
| Cons. | $\partial_t\left(\sum_{j=1}^{N_M}\widetilde{\rho_{M_m}}\overline{h_{M_m}} + \Phi\overline{\rho_G}\overline{h_G}\right) + \boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\sum_{j=1}^{N_M}\widetilde{\rho_{M_m}}\overline{h_{M_m}}\overline{\mathbf{u}_M} + \Phi\overline{\rho_G}\overline{h_G}\overline{\mathbf{u}_G}\right)$ $= -\sum_{i=1}^{N_R}\Delta h_{\mathcal{R}_i}\overline{\dot{\omega}_i}''' - (\partial_t\overline{p_{G,h}} + \overline{\mathbf{u}_G}\cdot\boldsymbol{\nabla}\overline{p_{G,h}}) + \boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\Lambda_{\text{eff}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\overline{T}\right) - \boldsymbol{\nabla}\cdot\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}}$ | 2.121 | $\overline{T}$ | $\Lambda_{\text{eff}}$ |
| Const. | $\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}}(\mathbf{x})\cdot\mathbf{n} = \int_{4\pi} I(\mathbf{x},\mathbf{s})\mathbf{s}\cdot\mathbf{n}\mathrm{d}\Omega \quad \|\| \quad \widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}} = \lambda_{\text{rad}}\boldsymbol{\nabla}\overline{T} \quad \|\| \quad \widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}} = 0$ | 2.131, 2.127, 2.125 | $\widetilde{\mathbf{q}^{\text{rad}}}$ | $\lambda_{\text{rad}}$,$\kappa_{\text{eff}}$, $\varepsilon_{\text{eff}}$, $n_{\text{eff}}$ |
| Cons. | $\dfrac{dI(\mathbf{x},\mathbf{s})}{ds} + \kappa_{\text{eff}}\,I(\mathbf{x},\mathbf{s}) = n^2_{\text{eff}}\kappa_{\text{eff}}I^0(\mathbf{x}) \quad \|\| \quad \lambda_{\text{rad}} = \gamma\sigma_B\overline{T}^3$ | 2.129 | $I$ | $\kappa_{\text{eff}}$, $\varepsilon_{\text{eff}}$, $n_{\text{eff}}$ |

# Chapitre 3

# Présentation du code CALIF$^3$S-ISIS et des outils de résolution et de caractérisation

Dans ce chapitre, une présentation est donnée sur les aspects numériques dans le code CALIF$^3$S-ISIS du modèle de pyrolyse présenté au chapitre 2 et du modèle de conductivité évolutif regroupé au chapitre 8. De plus, une brève introduction des différents outils numériques, tels que le code de résolution de l'équation de Laplace, le code qui détermine la perméabilité d'un milieu poreux et les outils qui servent à la caractérisations/reconstruction géométrique, est fournie à la fin du chapitre.

## 3.1 Aspects numériques du modèle de pyrolyse du code CALIF$^3$S-ISIS

### 3.1.1 Modélisation mono-dimensionnelle

Le modèle de pyrolyse implémenté dans CALIF$^3$S-ISIS s'appuie sur une version monodimensionnelle des équations de conservation résumées en table 2.1. Cela signifie qu'on ne considère les transferts thermiques et les transferts de masse que dans une seule direction, celle des flux thermiques dominants. Il peut être utilisé sous deux formes : de manière autonome, ou couplé avec la simulation de la phase gazeuse. On ne se concentrera ici que sur la description du mode autonome, le couplage avec la simulation de la phase gazeuse étant décrit dans les références [16, 117].
Lorsque le modèle de pyrolyse est utilisé en mode autonome, on ne considère qu'un seul domaine $\Omega_M$ contenant des matériaux en pyrolyse et sur lequel s'applique le modèle de pyrolyse 1D (figure 3.1). On impose des conditions aux limites idéalisées aux deux faces $\Gamma_{MF}$ ($F$ pour "front") et $\Gamma_{MB}$ ($B$ pour "back"). Les équations de conservation du modèle de pyrolyse sont restreintes à la direction de l'espace notée $x$. La modélisation monodimensionnelle introduit plusieurs hypothèses supplémentaires.

- On se donne un maillage 1D $(x_n)_{n\in[|0,N|]}$ permettant de définir des cellules $K_n = [x_{n-1}, x_n]$ — $N$ désignant le nombre de mailles. Nous verrons plus loin comment modifier la taille de ces mailles pour prendre en compte les variations de volume des matériaux. $\mathbf{e}_x$ désignera le vecteur unitaire associé à l'axe $x$.

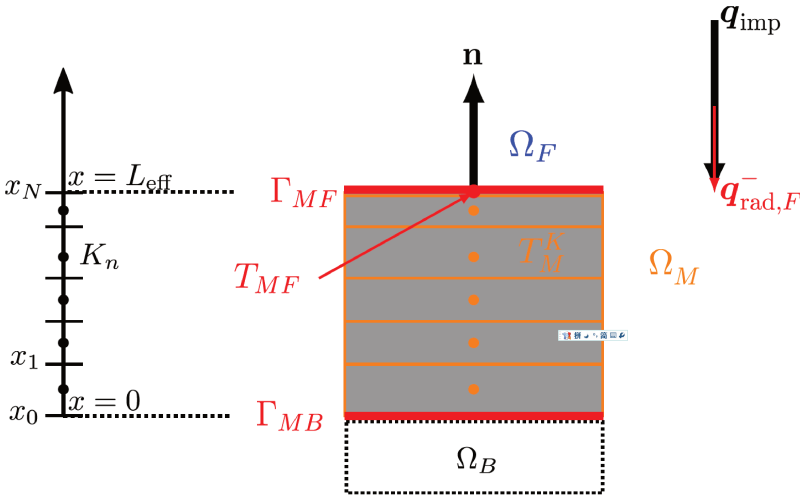



FIGURE 3.1 – Description des domaines géométriques, du maillage et de la discrétisation des inconnues pour le modèle de pyrolyse utilisé en mode autonome.

- Les tenseurs effectifs $\mathsf{K}_{\text{eff}}$, $\mathsf{D}_{Y,\text{eff}}$ et $\mathsf{\Lambda}_{\text{eff}}$ ne font intervenir qu'une seule composante, les autres composantes ne jouant aucun rôle dans la modélisation 1D.

$$K_{\text{eff}} = \mathbf{e}_x \cdot \mathsf{K}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{e}_x, \quad D_{Y,\text{eff}} = \mathbf{e}_x \cdot \mathsf{D}_{Y,\text{eff}} \cdot \mathbf{e}_x, \quad \Lambda_{\text{eff}} = \mathbf{e}_x \cdot \mathsf{\Lambda}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{e}_x \tag{3.1}$$

- De même, la vitesse de déplacement $\overline{\mathbf{u}_M}$ du matériau, la vitesse de Darcy $\widetilde{\mathbf{u}_G}$ et la vitesse de phase $\overline{\mathbf{u}_G}$ sont orientées suivant $\mathbf{e}_x$, on ne considérera que leurs composantes, avec $\overline{u_M} = \overline{\mathbf{u}_M} \cdot \mathbf{e}_x$, $\widetilde{u_G} = \widetilde{\mathbf{u}_G} \cdot \mathbf{e}_x$ et $\overline{u_G} = \overline{\mathbf{u}_G} \cdot \mathbf{e}_x$.
- Comme la modélisation de la pyrolyse permet les déplacements du matériau, il est nécessaire de se donner un point de l'espace de référence où l'échantillon est immobile. On suppose donc que la limite $\Gamma_{MB}$ correspond à $x = 0$ et que la vitesse de déplacement du matériau $\overline{u_M}$ y est nulle. À l'autre extrémité, la frontière $\Gamma_{MF}$ est située en $x = L_{\text{eff}}$, où $L_{\text{eff}}$ est l'épaisseur effective du matériau considéré, qui peut varier au cours du temps. On a en particulier :

$$\overline{u_M}(L_{\text{eff}}, t) = \frac{\mathrm{d}L_{\text{eff}}(t)}{\mathrm{d}t} \tag{3.2}$$

- L'équation de transfert radiatif (2.129), lorsqu'on choisit de la résoudre, peut être intégrée en utilisant l'approximation à deux flux [161,162] ou modèle S2. Cela consiste à restreindre l'intégration de l'ETR pour les deux directions $\mathbf{e}_x$ et $-\mathbf{e}_x$, et à résoudre les équations différentielles ordinaires :

$$\begin{cases} \partial_x \widetilde{q^+_{\text{rad},M}} &= 2\kappa_{\text{eff}}(n^2_{\text{eff}}\pi I^0_M(\mathsf{r}) - \widetilde{q^+_{\text{rad},M}}), \\ -\partial_x \widetilde{q^-_{\text{rad},M}} &= 2\kappa_{\text{eff}}(n^2_{\text{eff}}\pi I^0_M(\mathsf{r}) - \widetilde{q^-_{\text{rad},M}}) \end{cases} \tag{3.3}$$

pour les deux demi-flux $\widetilde{q^+_{\text{rad},M}} = \widetilde{\boldsymbol{q}^+_{\text{rad},M}} \cdot \mathbf{e}_x$ et $\widetilde{q^-_{\text{rad},M}} = \widetilde{\boldsymbol{q}^-_{\text{rad},M}} \cdot \mathbf{e}_x$.

### 3.1.2 Mise en œuvre du modèle évolutif de la conductivité effective

Le modèle évolutif de conductivité effective qui sera présenté en section 8.4 est implémenté dans le code ISIS en prenant en compte le taux $\alpha_1$ de la déshydratation

de l'ATH et le taux $\alpha_2$ de la décomposition de l'EVA. Mais une dernière difficulté consiste à remonter à la conductivité effective en prenant en compte le fait que, du point de vue numérique, plusieurs états de du matériau peuvent localement cohabiter dans une cellule. Notons que cela ne se produit en pratique que lorsque $\alpha_1$ est proche de 1. Pour résoudre ce problème, on calcule simultanément la conductivité $\Lambda_{\text{eff}}(\alpha_1, \alpha_2 = 0, \overline{T})$ en fonction de la température et du taux $\alpha_1$ de la déshydratation de l'ATH, et la conductivité $\Lambda_{\text{eff}}(\alpha_1 = 1, \alpha_2, \overline{T})$ en fonction de la température et du taux $\alpha_2$ de la décomposition de l'EVA. Quand $\alpha_1$ est inférieur ou égal à 0.9998, on retient $\Lambda_{\text{eff}} = \Lambda_{\text{eff}}(\alpha_1, 0, \overline{T})$ ; sinon $\Lambda_{\text{eff}} = \Lambda_{\text{eff}}(1, \alpha_2, \overline{T})$. $\Lambda_{\text{eff}}$ est la conductivité effective pour une cellule de discrétisation :

$$\mathbf{\Lambda}_{\text{eff}} = \begin{cases} \mathbf{\Lambda}_{\text{eff}}(\alpha_1, 0, \overline{T}), & \text{si} \quad \alpha_1 \leq 0.9998 \\ \mathbf{\Lambda}_{\text{eff}}(1, \alpha_2, \overline{T}), & \text{si} \quad \alpha_1 > 0.9998 \end{cases} \tag{3.4}$$

Ce seuil 0.9998 est choisi au vu des tests numériques de simulation de la pyrolyse de l'EVA-ATH. En pratique, quand $\alpha_1 > 0.9998$, $\alpha_2$ est de l'ordre de 0.0005. À cet instant, $\Lambda_{\text{eff}}(\alpha_1, \alpha_2 = 0, \overline{T}) \approx \Lambda_{eff}(\alpha_1 = 1, \alpha_2, \overline{T})$, la transition quasi-continue de $\Lambda_{eff}(\alpha_1, \overline{T})$ à $\Lambda_{eff}(\alpha_2, \overline{T})$ est assurée. Notons que ce seuil 0.9998 pour $\alpha_1$ peut probablement être à adapter pour un mélange autre que l'EVA-ATH dont la cinétique de dégradation serait différente.

### 3.1.3 Mise en œuvre des coefficients effectifs

Outre l'implémentation du modèle de conductivité effective dans la section précédente, divers coefficients effectifs tels que la diffusivité $D_{\text{eff}}$, la perméabilité $K_{\text{eff}}$, l'émissivité $\varepsilon_{\text{eff}}$ et coefficient d'absorption radiatif $\kappa_{\text{eff}}$ sont impliqués dans la modélisation. Pour les états successifs du matériau, les coefficients effectifs sont alors définis par une loi de mélange arithmétique en fractions volumiques $X_{M_m}$ des coefficients par état de dégradation $M_m$ :

$$\mathcal{C}_{\text{eff}} = \sum_{m=1}^{N_M} X_{M_m} \mathcal{C}_{M_m} \tag{3.5}$$

où $\mathcal{C}_{\text{eff}}$ est le coefficient effectif (quelle que soit sa nature) d'une cellule de discrétisation, $N_M$ est le nombre de matériaux intervenant dans la pyrolyse, $\mathcal{C}_{M_m}$ est le coefficient effectif correspond au matériau $M_m$.

### 3.1.4 Traitement de l'intumescence

Les polymères considérés dans ce travail sont le plus souvent non-poreux à l'état vierge, et leur densité est généralement connue ne serait-ce que par des données constructeur [22]. De même, la plupart des travaux de caractérisation portant sur des mélanges réalisés en laboratoire mentionnent la densité de l'état non-dégradé de ces composés. En ce qui concerne les états dégradés successifs, on dispose souvent de la mesure combinée de la densité apparente des résidus (i.e. masse mesurée sur volume extérieur occupé) et de la perte de masse mesurée sous ATG [22,23], et, quand elle est notable, d'une estimation de l'intumescence du matériau. Plus précisément, la densité apparente correspond aux quantités $\overline{\rho_{M_m}}(1 - \Phi^0_{M_m})$, la perte de masse

correspond aux coefficients stœchiométriques massiques $\mu''_{im}$, et les facteurs d'intumescence associés à une réaction de dégradation sont donnés par la relation (2.95).

$$\beta_{\mathcal{R}_i} = \overline{\rho_{M_i}}(1-\Phi^0_{M_i})\sum_{\substack{m=1\\m\neq i}}^{N_m}\frac{\mu''_{im}}{\overline{\rho_{M_m}}(1-\Phi^0_{M_m})}$$

Afin de remonter aux porosités, il est nécessaire de faire des hypothèses sur les densités intrinsèques des matériaux. Pour les mélanges de type EVA-ATH, la cinétique de dégradation donne au minimum accès à une structure théorique de la matière : mélange polymère/grains d'ATH pour le matériau vierge, mélange de grains d'alumine nano-poreux et de polymère pour l'état intermédiaire et grains d'alumine nano-poreux pour le résidu final. Compte tenu de la connaissance des densités intrinsèques de ces différents constituants, on peut faire une estimation de la densité intrinsèque de ces mélanges.

### 3.1.5 Conditions aux limites particulières pour le mode autonome

L'utilisation du modèle de pyrolyse de manière autonome nécessite d'imposer des conditions aux limites idéalisées aux deux faces $\Gamma_{MF}$ et $\Gamma_{MB}$ de la manière suivante :

- La face supérieure $\Gamma_{MF}$ est supposée être la face exposée à un flux thermique imposé (dû à la flamme et/ou à une source radiative, par exemple le flux imposé par un cône). Cette surface libre correspond nécessairement à une condition de domaine ouvert. La pression hyrodynamique est supposée nulle à l'extérieur ($\overline{p_{G,h}} = 0$). Les flux extérieurs à modéliser (équation (2.136)) sont définis de la manière suivante :

$$q_{\text{conv},F} + q_{\text{cond},F} = h_{\text{cond},F}(T_F - T_{MF}), \quad q_{\text{rad},F} = q_{\text{imp}} + q^-_{\text{rad},F} \tag{3.6}$$

  où $T_F$ est la température du milieu ambiant extérieur, $T_{MF}$ la température à l'interface, $h_{\text{conv}}$ un flux d'échange convectif qui regroupe les effets conductifs, diffusifs et convectifs à l'interface, $q_{\text{imp}}$ est le flux imposé par la source extérieure, et $q^-_{\text{rad},F}$ le flux éventuellement rayonné par la flamme sur la surface de l'échantillon.
- À la surface inférieure, deux types de conditions sont possibles (figure 3.2).
  1. Si le matériau est en contact avec un support (indicé $B$ pour backface), rendant impossible les transferts de masse de gaz à travers la surface, on peut imposer une condition de non-pénétration telle que $\overline{u_G} = 0$. En supposant le support opaque, les flux extérieurs pour la thermique s'écrivent

$$q_{\text{conv},B} = 0, \quad q_{\text{cond},B} = -\lambda_B \boldsymbol{\nabla} T_B, \quad q_{\text{rad},B} = 0 \tag{3.7}$$

     La prise en compte de la pénétration de l'onde thermique dans le support suppose alors de résoudre sur $\Omega_B$ le problème de Fourier qui s'écrit :

$$\rho_B c_{p,B} \partial_t T_B = \boldsymbol{\nabla} \cdot (\lambda_B \boldsymbol{\nabla} T_B) = 0, \tag{3.8}$$

     en imposant à l'autre extrémité du support un flux d'échange convectif avec le milieu extérieur à température $T_E$ fixée sous la forme $-\lambda_B \boldsymbol{\nabla} T_B = h_{\text{conv},E}(T_{BE} - T_E)$.

2. En revanche, si le contact n'est pas assuré et si des gaz peuvent s'échapper du matériau, on imposera une condition ouverte pour les transferts de masse ($\overline{p_{G,h}} = 0$). Les transferts dans le milieu isolant $\Omega_B$ ne sont plus considérés, et on modélisera les transferts thermiques avec le milieu extérieur $\Omega_E$ par un coefficient d'échange convectif :

$$q_{\text{conv},E} + q_{\text{cond},E} = h_{\text{cond},E}(T_E - T_{ME}), \quad q_{\text{rad},E} = 0 \tag{3.9}$$

où $T_E$ est la température imposée du milieu extérieur sur avec lequel l'échantillon échange thermiquement en face arrière.

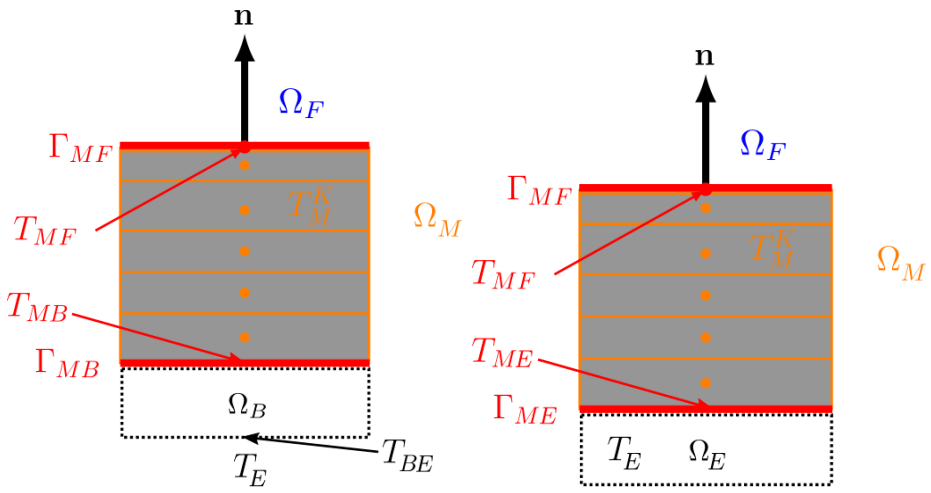



FIGURE 3.2 – Conditions aux limites pouvant être imposées en face arrière pour le modèle de pyrolyse. Gauche : prise en compte d'un matériau isolant ; droite : échanges thermiques avec le milieu extérieur.

### 3.1.6 Méthode ALE

La principale difficulté de l'intégration numérique du modèle de pyrolyse réside dans la prise en compte de la déformation du matériau. On choisit pour cela d'utiliser la méthode ALE (Arbitrary Lagrangian Eulerian) qui permet d'écrire la formulation en volumes finis des équations de conservation du modèle sur des mailles subissant une déformation arbitraire. Soit $\mathbf{u}_a$ une vitesse de déformation arbitraire du maillage, définie sur tout le domaine $\Omega_M$. Pour toute maille $K \subset \Omega_M$ du domaine, on peut montrer que l'intégrale sur $K$ d'une fonction $f$ vérifie la relation suivante [146] :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\int_K f \,\mathrm{d}\Omega\right] = \int_K \left(\partial_t f + \boldsymbol{\nabla}\cdot(\mathbf{u}_a f)\right) \mathrm{d}\Omega \tag{3.10}$$

Par conséquent, si $f$ vérifie une équation de conservation de la forme

$$\partial_t(f) + \boldsymbol{\nabla}\cdot(f\mathbf{u}) = q, \tag{3.11}$$

alors cette équation de conservation peut prendre la forme semi-discrète suivante :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\int_K f \,\mathrm{d}\Omega\right] + \int_{\partial K} f(\mathbf{u} - \mathbf{u}_a)\cdot\mathbf{n}\,\mathrm{d}\Sigma = \int_K q \,\mathrm{d}\Omega \tag{3.12}$$

où $\partial K$ désigne la frontière de la maille $K$. Soient également $|K|$ le volume de la maille $K$, $f^K$ la moyenne de $f$ sur $K$, $\Sigma = K|L$ l'interface entre deux mailles $K$ et $L$, $f^\Sigma$ la valeur de $f$ sur cette face, $|\Sigma|$ la surface de cette interface et $\mathbf{n}_\Sigma$ le vecteur normal unitaire à la face $\Sigma$ sortant de la maille $K$. En utilisant un schéma d'Euler implicite pour l'intégration en temps, l'équation (3.12) prend la forme

$$\frac{f^K|K| - f^{K*}|K|^*}{\delta t} + \sum_{\Sigma=K|L} |\Sigma|\, f^\Sigma (\mathbf{u} - \mathbf{u}_a)^\Sigma \cdot \mathbf{n}_\Sigma = q^K |K| \tag{3.13}$$

où $K^*$ désigne la maille $K$ au pas de temps précédent et $\delta t$ désigne le pas de temps. Dans ce qui suit, l'exposant $*$ désignera toute quantité exprimée au pas de temps précédent par rapport au pas de temps courant. En pratique, il est nécessaire de se donner une forme arbitraire de la vitesse ALE $\mathbf{u}_a$. Dans notre cas 1D, on impose que $\mathbf{u}_a$ coïncide avec $\overline{\mathbf{u}_M}$ aux deux limites du domaine 1D :

$$\mathbf{u}_a(x = 0, t) = 0, \quad \mathbf{u}_a(x = L_{\text{eff}}, t) \cdot \mathbf{e}_x = \overline{u_M}(x = L_{\text{eff}}, t) \cdot \mathbf{e}_x \tag{3.14}$$

Le déplacement ALE du maillage est tel que les sommets vérifient la relation

$$\frac{\mathrm{d}x_n}{\mathrm{d}t} = \frac{x_n}{L\text{eff}} u_a \tag{3.15}$$

où $(x_n)_{n\in[|1,N|]}$ sont les coordonnées des bornes des cellules (cf. figure 3.1) et $N$ désigne le nombre de points de discrétisation.

### 3.1.7 Étapes de la résolution

Les champs à l'instant courant sont mis à jour à partir de leurs valeurs connues ($\overline{q_{\text{rad}}}^*$, $\overline{T}^*$, $\overline{\rho_G}^*$, $\overline{u_G}^*$, $\overline{p_G}^*$, $\overline{Y_{G,k}}^*$, $\widetilde{\rho_{M_m}}^*$, $\overline{u_M}^*$ et $\Phi^*$) à l'instant précédent dans l'ordre détaillé ci-dessous.

#### Équation de transfert radiatif

Lorsque l'ETR est résolue, les équations différentielles ordinaires (3.3) sont résolues suivant un schéma d'Euler décentré amont pour les deux demi-flux. On obtient donc le champ de flux radiatif $\overline{q_{\text{rad}}}$ dépendant de la température à l'instant précédent $\overline{T}^*$.

#### Conservation de l'enthalpie totale

L'équation de conservation de l'enthalpie totale (2.115) fait apparaître des termes de type convectif (convection des gaz dans le matériau et déplacement des phases condensées) qui sont discrétisés par une approximation centrée. Les gradients de température apparaissant dans la discrétisation du terme diffusif sont évalués par différences finies centrées. Ces termes convectifs et diffusifs sont implicités. Les termes convectifs et les termes d'accumulation dépendent de manière non-linéaire de la température moyenne $\overline{T}$ *via* les lois d'enthalpie totale (2.110). On suppose vérifiées les conservations de la masse des gaz et des matériaux à l'instant précédent, qui font intervenir :

- $\overline{\rho_G}^*$, $\overline{\rho_G}^{**}$ les valeurs de la densité des gaz aux deux instants précédents ;

- $\widetilde{\rho_{M_m}}^{*}$ et $\widetilde{\rho_{M_m}}^{**}$ les valeurs des moyennes de phase des densités des matériaux aux deux instants précédents ;
- $\overline{Y_{G,k}}^{*}$ et $\overline{Y_{G,k}}^{**}$ les valeurs des fractions massiques des espèces gazeuses aux deux instants précédents ;
- $\overline{u_M}^{*}$ et $\overline{u_G}^{*}$ les valeurs de la vitesse de déformation et de la vitesse des gaz à l'instant précédent.

Le système discret non-linéaire vis-à-vis de $\overline{T}$ ainsi obtenu est résolu itérativement par une méthode de Newton. À l'issue de cette résolution, les propriétés physiques dépendant des bilans de masse et de la température sont mises à jour, notamment les lois d'Arrhénius (2.84), la loi des gaz parfaits (2.102), les densités intrinsèques des matériaux (2.91) et leurs conductivités.

### Conservation des fractions massiques des espèces gazeuses

Les équations de transport (2.104) des fractions massiques des espèces gazeuses $\overline{Y_{G,k}}$ font apparaître des termes convectifs et diffusifs qui, comme précédemment, sont discrétisés par des approximations centrées. On impose un décalage en temps entre les fractions massiques implicitées et la densité des gaz, dont on utilise les valeurs aux deux instants précédents $\overline{\rho_G}^{*}$, $\overline{\rho_G}^{**}$. Ces valeurs vérifient, au niveau discret, le bilan de masse à l'instant précédent en faisant la somme des équations de transport discrètes sur l'ensemble des espèces.

### Conservation de la masse et du volume des matériaux

La difficulté de la résolution couplée des équations de conservation (2.90) et de la contrainte (2.93) sur la conservation du volume réside dans la nécessité de mettre à jour simultanément, et de manière conservative, les moyennes de phase des densités des différents matériaux $\widetilde{\rho_{M_m}}$, le champ de vitesse de déformation du matériau $\overline{\mathbf{u}_M}$ et l'épaisseur du matériau $L_{\text{eff}}$. Cela se fait en quatre étapes.

- Les masses par cellule des différents matériaux $\widetilde{\rho_{M_m}}^{K\dagger}|K^\dagger|$ sont prédites en intégrant le système (2.90) sous forme lagrangienne :

$$\frac{\widetilde{\rho_{M_m}}^{K\dagger}|K^\dagger| - \widetilde{\rho_{M_m}}^{K*}|K|^*}{\delta t} = |K^\dagger| \sum_{i=1}^{N_R} \mu_{ij} \dot{\tilde{\omega}}_i^K(T^K, \tilde{\rho}_{\sigma,i}^{K*}) \widetilde{\rho_{M_m}}^{K\dagger} \tag{3.16}$$

- Les tailles des différentes cellules sont déduites en utilisant la contrainte de conservation du volume (2.93) :

$$|K^\dagger| = \sum_{m=1}^{N_M} \frac{\widetilde{\rho_{M_m}}^{K\dagger}|K\dagger|}{\overline{\rho_{M_m}}(1-\Phi_{M_m}^0)} \tag{3.17}$$

  ce qui permet de déduire l'épaisseur totale du matériau $L_{\text{eff}}$ mise à jour, la vitesse de déformation du maillage en $x = L_{\text{eff}}$ (équation (3.14)), et de mettre à jour le maillage ALE (équation (3.15)).
- Les moyennes de phase des densités des différents matériaux $\widetilde{\rho_{M_m}}$ sont déduites du champ lagrangien $\widetilde{\rho_{M_m}}^{K\dagger}$ en intégrant ce dernier sur chaque maille ALE.

- Les vitesses de déformation du matériau sont déduites du champ $\widetilde{\rho_{M_m}}$ et de la vitesse ALE mise à jour en utilisant la version discrète de l'équation de conservation du volume (2.94) :

$$\frac{|K|-|K|^*}{\delta t}+\frac{|K|}{\delta t}\sum_{j=1}^{N_M}\left[\frac{1}{\overline{\rho_{M_m}}^{K*}}-\frac{1}{\overline{\rho_{M_m}}^{K}}\right]+\sum_{\Sigma=K|L}|\Sigma|\left[\sum_{m=1}^{N_M}\frac{\widetilde{\rho_{M_m}}^{\Sigma}}{\overline{\rho_{M_m}}^{K*}}\right](\overline{\mathbf{u}_M}-\mathbf{u}_a)_\Sigma\cdot\mathbf{n}_\Sigma = |K|\sum_{m=1}^{N_M}\sum_{i=1}^{N_R}\mu_{im}\frac{\dot{\tilde{\omega}}_i(\overline{T}^{K*},\widetilde{\rho_{M_i}}^{K*})\widetilde{\rho_{M_i}}^{K}}{\overline{\rho_{M_m}}^{K*}} \quad (3.18)$$

Les fractions volumiques des différents matériaux $X_{M_m}$ et les propriétés effectives dépendant du bilan de masse sont alors mises à jour, notamment la porosité totale $\Phi$ et les autres propriétés dépendant de la composition en différents matériaux (conductivité, émissivité, absorption radiative, etc.)

**Loi de Darcy et conservation de la masse pour les gaz**

L'équation de conservation de la masse (2.109) est discrétisée de manière à ce que sa forme discrète puisse être déduite de la somme sur les différentes espèces de la forme discrétisée des équations de transport (2.104). L'expression de la vitesse issue de la loi de Darcy (2.100) discrétisée est introduite dans la conservation de la masse discrète, avec une expression en différences finies centrées du gradient de pression. Cela permet donc de résoudre une équation elliptique pour la pression $\overline{p_{G,h}}$ puis d'en déduire la nouvelle vitesse de Darcy des gaz $\widetilde{u_G}$ et la nouvelle vitesse interstitielle $\overline{u_G}$.

## 3.2 Autres outils de résolution et de caractérisation

Tous les outils utilisés pour la caractérisation géométrique des échantillons et pour la détermination de leurs propriétés effectives ont été fournis par l'équipe d'accueil à l'Institut P', et ont été développés antérieurement à ce travail, en dehors de certaines adaptations pour ce qui concerne ceux de la Section 3.2.3.
Ils reposent tous sur une représentation du matériau étudié sous la forme d'un assemblage de voxels parallélépipédiques (cubiques dans les applications présentes), dont le contenu est considéré comme uniforme. Ce contenu peut-être décrit par une fonction de phase IND[$N_{Cx}$,$N_{Cy}$,$N_{Cz}$], prenant les valeurs 0 (solide) ou 1 (pore) dans le cas d'un matériau binaire, ou par d'autres coefficients tels que la perméabilité locale K[$N_{Cx}$,$N_{Cy}$,$N_{Cz}$] qui peut prendre des valeurs positives quelconques.

### 3.2.1 Conductivité

Un usage extensif est fait d'un code de résolution de l'équation de Laplace, BOX, pour la détermination de la conductivité effective en régime stationnaire. Le solver est un lointain descendant de celui présenté en référence [163], où la formulation est décrite en détail. Originellement conçu pour traité de l'écoulement d'un fluide newtonien dans un milieu poreux, régi par la loi de Darcy, il s'applique aussi bien au

problème de la conduction thermique dont la formulation mathématique est identique. De nombreuses améliorations ont été apportées depuis lors, concernant par exemple l'adjonction de plusieurs types de conditions aux limites macroscopiques (cf. article en annexe A.6), la possibilité d'attribuer aux constituants une conductivité tensorielle générale et non plus seulement isotrope et une amélioration des performances numériques, mais le principe de la description reste inchangé.

La conduction thermique en régime stationnaire dans un milieu hétérogène dont la conductivité $\boldsymbol{\lambda}$ dépend de la position est régie à l'échelle locale par la loi de Fourier et une équation de conservation,

$$\mathbf{q} = -\lambda \cdot \nabla T\,, \qquad \nabla \cdot \mathbf{q} = 0 \tag{3.19}$$

où $\mathbf{q}$ est le flux de chaleur et $T$ la température. Toutefois, si les propriétés statistiques du milieu sont spatialement invariantes, il peut être considéré à une plus grande échelle comme un milieu homogène équivalent, avec des propriétés effectives, et en particulier une conductivité effective $\boldsymbol{\Lambda}$ qui relie les moyennes locales du flux et du gradient,

$$\langle \mathbf{q} \rangle = -\Lambda_{\text{eff}} \cdot \langle \nabla T \rangle\,, \qquad \nabla \cdot \langle \mathbf{q} \rangle = 0 \tag{3.20}$$

Bien que la conductivité locale $\lambda$ soit considérée comme isotrope dans nos applications, quantifiée par un simple scalaire $\lambda$, la conductivité effective $\Lambda_{\text{eff}}$ est en général tensorielle, puisque la structure du matériau peut être anisotrope.
Il est possible que le milieu ne soit pas strictement statistiquement uniforme mais que ses caractéristiques varient lentement. Dans ce cas, (3.20) reste applicable avec un $\Lambda_{\text{eff}}$ variant (lentement) selon la position, si l'échelle macroscopique des variations régionales est beacoup plus grande que l'échelle microscopique des fluctuations de $\lambda$. Dans ce cas, il peut en effet exister une échelle (appelée le Volume Elémentaire Representatif) intermédiaire entre les micro- et macro-échelle, à laquelle on peut prendre des moyennes du flux et du gradient. L'intérêt de l'upscaling de (3.19) à (3.20) réside bien sûr dans l'effort bien moindre requis pour les simulations, puisque des éléments de volume beaucoup plus grands peuvent être utilisés. Les fondamentaux de ce processus d'homogénéisation sont classiques et ne sont pas détaillés ici (voir par exemple, [82]). Mentionnons simplement que $\Lambda_{\text{eff}}$ est un tenseur symétrique et positif.

Le problème thermique décrit par (3.19) est résolu dans un domaine $\Omega$ soumis à des conditions à sa frontière $\partial\Omega$ qui peuvent prendre différentes formes mais consistent toutes à imposer une température ou un saut de température (cf. article en annexe A.6). Les équations (3.19) sont discrétisées dans une formulation aux volumes finis, selon la "box integration method". La température est déterminée aux sommets des éléments de volume. Un volume de contrôle est défini autour de chacun de ces points. La frontière de ce volume est constituée d'éléments qui résident à l'intérieur de volumes dont la conductivité est uniforme, et les flux les traversant, dont la somme doit s'annuler pour satisfaire l'équation de conservation, sont donc évalués par une simple différence centrée. Une illustration bidimensionnelle en est donnée en figure 3.3 dans le cas de conductivités locales isotropes (une anisotropie locale complique sensiblement la situation mais sans en changer le principe). Le système d'équations linéaires $\mathbf{A} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{B}$ qui en résulte est résolu par une méthode de gradient

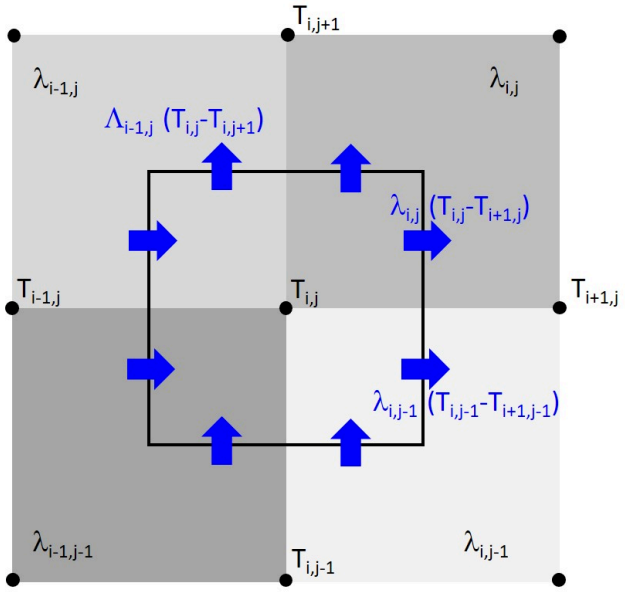



FIGURE 3.3 – (a) Exemple 2d de la discrétisation des équations (3.19). Les carrés colorés représentent les éléments de volume, contenant des matériaux dont les propriétés sont uniformes. Le carré autour autour du noeud central correspond au volume de contrôle pour l'équation de bilan en $(i,j)$.

conjugué. Le critère de convergence repose sur le résidu global $\| \mathbf{A} \cdot \mathbf{T} - \mathbf{B} \|$, qui doit être inférieur à $\eta \| \mathbf{B} \|$. En pratique, $\eta$=$10^{-4}$ correspond généralement à une précision relative de l'ordre de $10^{-3}$ pour les composantes du flux moyen, ce qui est suffisant pour les applications de routine.

Après convergence, la moyenne volumique $\langle \mathbf{q} \rangle$ du flux dans $\Omega$ est évaluée par l'intégrale de surface

$$\langle \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\partial\Omega} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} \, \mathbf{x} \, \mathrm{d}\mathbf{x} \tag{3.21}$$

où $\mathbf{n}$ le vecteur normal sortant de $\partial\Omega$. La résolution est répétée pour trois directions indépendantes du gradient moyen $\langle \nabla T \rangle$, prescrit par le biais des conditions aux limites $\partial\Omega$, afin de déterminer le tenseur $\mathbf{\Lambda}$ complet. En pratique, en fixant $\langle \nabla T \rangle$ unitaire successivement selon les directions des trois axes $x$, $y$ et $z$, chaque $\langle \mathbf{q} \rangle$ obtenu fournit une colonne de $\Lambda_{\text{eff}}$.

### 3.2.2 Perméabilité

Le solveur CFOELHO est décrit très brièvement car il n'est utilisé que marginalement dans ce travail (Section 9.1.1).
Le cadre théorique est le même pour la conductivité dans la section précédente. Dans un milieu poreux binaire (vide/solide), dont les pores sont emplis d'un fluide incompressible et newtonie n de viscosité $\mu$, l'écoulement est régi localement par les équations de Stokes, assortie d'une condition d'adhérence à la surface $S_s$ du solide

$$\nabla p = \mu \nabla^2 \mathbf{v} \, , \qquad \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \qquad \mathbf{v} = 0 \quad \text{sur } S_s \tag{3.22}$$

où $\mathbf{v}$ est la vitesse du fluide et $p$ la pression. Compte tenu de l'exiguïté des pores, le nombre de Reynolds est très faible et les effets inertiels sont absents de (3.22).
Si le milieu est statistiquement homogène, il se comporte à grande échelle comme un matériau équivalent, où l'écoulement est décrit par la loi de Darcy reliant la vitesse et le gradient de pression moyens locaux par l'intermédiaire du tenseur de permeabilité $\mathbf{K}$ [L$^2$],

$$\overline{\mathbf{v}} = -\frac{1}{\mu}\mathsf{K}_{\text{eff}} \cdot \langle \nabla p \rangle \,, \qquad \nabla \cdot \overline{\mathbf{v}} = 0 \tag{3.23}$$

où $\overline{\mathbf{v}}$ est la moyenne volumique de la vitesse (prise sur le volume complet, solide compris). Le tenseur $\mathsf{K}_{\text{eff}}$ est symétrique et positif, et il ne dépend que de la géométrie. Comme pour $\Lambda_{\text{eff}}$, sa détermination repose sur la résolution du problème local (3.22) dans le domaine $\Omega$, soumis à des conditions à ses frontières $\partial\Omega$ correspondant à un gradient de pression moyen $\langle \nabla p \rangle$ imposé successivement selon les axes $x$, $y$ et $z$.
Le code de résolution résulte d'une longue évolution débutant par le solver de [164], profondément modifié par [165] et amélioré pour ses performances depuis lors. La discrétisation repose sur un maillage décalé, les variables étant la pression au centre des éléments de volume et les composantes de la vitesse normales aux faces des éléments de volume, en leur centre (staggered marker-and-cell). Une méthode de compressibilité artificielle est utilisée, où le problème (3.22) est remplacé par un problème instationnaire. Selon un schéma itératif ACI ("alternating direction implicit"), on résout successivement pour les trois composantes de la vitesse, par une méthode de gradient conjugué, le champ de pression étant fixé. Ensuite, le champ de pression est corrigé en fonction de la divergence du champ de viitesse obtenu. Le résultat converge vers la solution stationnaire pour le fluide incompressible que nous considérons.

### 3.2.3 Caractérisation et reconstruction géométrique

Les outils de ce type utilisés sont très nombreux, et là-encore ils résultent de développement conduits sur une très longue période. On peut mentionner quelques grandes étapes, comme [166] où apparaissent les premiers outils de caractérisation de la topologie de l'espace des pores, et notamment sa percolation, sa squelettisation et l'extraction de son graphe, et la mise en oeuvre des algorithmes de pseudo-diffusion, dans l'espace des pores et/ou dans son graphe, qui seront ré-employés dans bien d'autres applications. On peut aussi mentionner [167] où est introduit le rayon de couverture, et sa première application pour le conditionnement de milieux reconstruits par injection d'objets pénétrables avec une corrélation et/ou un spectre granulométrique controlés.
Il n'est pas question de donner une description détaillée de l'ensemble des outils utilisés, et on se limitera à quelques brèves indications pour les principales catégories d'outils. Il est à souligner que tous ces outils opèrent à 3 dimensions.

- Caractérisations géométriques de base, mesures de fractions volumiques, corrélation spatiales... Il s'agit d'opérations très simples, et les seules difficultés concernent l'optimisation des performances puisque certaines sont extrêmement longues dans des échantillons de grandes tailles (à titre d'exemple, le calcul d'un champ de corrélation complet dans un échantillon de taille $N^3$

est un calcul d'ordre $N^6$). Quelques subtilités techniques sont toutefois nécessaires quand le domaine de mesure n'est pas un parallélépipède, mais une fraction de celui-ci définie par un masque de géométrie arbitraire. C'est le cas par exemple quand on examine le solide méso-poreux entourant les macrobulles, dans les tomographies.

- Rayon de couverture. Il s'agit d'un indice de granulométrie, attaché à un point, mais dont la détermination n'est pas triviale puisqu'il est de nature non locale. Supposons qu'on s'intéresse au domaine des pores (tout ceci s'applique de façon symétrique au solide, mais on l'emploira principalement pour quantifier le spectre de taille des bulles et les classifier en méso et macrobulles). En chaque point $\boldsymbol{r}$, le rayon de couverture $r_c(\boldsymbol{r})$ est défini comme le rayon de la plus grosse sphère entièrement contenue dans l'espace des pores qui peut le recouvrir. L'algorithme consiste donc essentiellement à (a) initialiser $r_c$ à 0 dans tout l'espace des pores ; (b) déterminer en chaque point $\boldsymbol{r}_1$ la distance $d_{s1}$ au plus proche solide ; (c) attribuer à chaque point $\boldsymbol{r}_2$ dans la sphère de rayon $d_{s1}$ autour de $\boldsymbol{r}_1$ une nouvelle valeur de $r_c(\boldsymbol{r}_2) = \mathrm{Max}(r_c(\boldsymbol{r}_2), d_{s1})$. À titre d'exemple, dans un canal plan d'ouverture $2b$, les sphères de rayon $b$ centrées dans le plan médian couvrent tout le canal. Le rayon de couverture vaut donc uniformément $r_c{=}b$.
- Opérations morphologiques de base telles que érosion, dilatation (ainsi que les ouvertures et fermetures qui les utilisent). Mêmes remarques qu'en (1).
- Tests de percolation et de connectivité. Tous ces tests reposent sur un algorithme de pseudo-diffusion. A partir d'une labellisation initiale de tous les voxels à des valeurs différentes, les labels de voxels voisins sont ramenés à des valeurs identiques, dans un processus itératif. Progressivement, des zones de label uniforme se dessinent, qui constituent des ensembles de voxels connectés entre eux mais pas aux zones portant un label différent (composantes connexes). L'existence d'une composante reliant deux faces opposées de l'échantillons (globalement ou entre deux points se faisant directement face, selon qu'on envisage l'application de conditions de Dirichlet ou de périodicité pour un processus de transport) correspond au statut percolant. Pour le problème de conduction thermique considéré, où les deux phases sont conductrices, le statut de percolation d'une phase ou de l'autre n'est pas d'une importance primordiale. En revanche, les composantes connexes isolées correspondent aux bulles (méso et macro) observées dans les tomographies. Une fois qu'elles sont ainsi isolées et repérées par des labels différents, toutes les mesures de leurs propriétés sont possibles (et en premier lieu leur volume, et diverses quantifications de leur anisotropie). C'est également sur cette base, en combinaison avec un seuillage selon le rayon de couverture, qu'on construit le masque excluant les macrobulles en vue de la caractérisation du solide mésoporeux qui les contient.
- Reconstruction par modèle poissonien. Il s'agit de modèle où des objets sont injectés dans l'espace, à des positions aléatoires et non corrélées (ce qui implique qu'ils sont pénétrables). Le modèle est classique et sa mise en oeuvre est élémentaire, hormis la façon de conditionner ses caractéristiques de façon à respecter des propriétés (porosité, corrélations, spectre granulométrique) mesurées sur un échantillon réel. On peut trouver en [167, 168] une description

des premières implémentaions de cette approche. Dans l'application présente, on a fait usage d'objets sphériques monodisperses (PSM, Penetrable Sphere Model), d'objets ellipsoïdaux (PEM, Penetrable Ellipsoid Model), et de leur combinaison (PEM/PSM), en tant que représentation de la population bidisperse de mésobulles quasi-sphériques et de macrobulles ellipsoïdales.

# Chapitre 4

# Description des propriétés effectives des matériaux

Ce chapitre constitue un guide de lecture et une introduction à plusieurs chapitres qui vont suivre, portant sur la détermination des propriétés effectives requises pour la mise en oeuvre du modèle de pyrolyse, et tout particulièrement de la conductivité thermique. Les grandes lignes des approches adoptées sont décrites, sans développement technique, et des renvois sont donnés à chaque étape aux chapitres ou sections où tous les détails sont fournis.

## 4.1 Propriétés intrinsèques et effectives intervenant dans la modélisation de la pyrolyse

Les équations de la formulation homogénéisée du modèle de pyrolyse, décrites au chapitre 2, table 2.1 font intervenir plusieurs paramètres effectifs necessitant en toute rigueur d'être modélisés par une méthode d'homogénéisation dans la mesure où ils dépendent de propriétés locales et/ou de la morphologie du milieu poreux.

- la perméabilité $\mathsf{K}_{\text{eff}}$ dans (2.100) ;
- le coefficient de diffusion $\mathsf{D}_{Y,\text{eff}}$ dans l'équation de transport des espèces gazeuses dans le domaine interstitiel (2.104), dans la mesure où on négligera les effets dispersifs qui eux dépendent de la géométrie et de l'écoulement ;
- le taux de réaction volumique moyen $\overline{\dot{\omega}_i}^{\prime\prime\prime}$ , c'est-à-dire en pratique le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation des lois d'Arrhénius (équation (2.84)) ;
- la conductivité thermique $\mathsf{\Lambda}_{\text{eff}}$ intervenant dans (2.115) ;
- les propriétés radiatives : conductivité radiative $\lambda_{\text{rad}}$ dans le cas de l'approximation de Rosseland (2.127), $\varepsilon_{\text{eff}}$, $\kappa_{\text{eff}}$ et $n_{\text{eff}}$ dans le cas de la résolution de la RTE (2.129) ;

Nous allons maintenant décrire les stratégies de modélisation employées pour chacune de ces propriétés effectives dans le cadre de ces travaux de thèse.

### 4.1.1 Réactivité volumique effective

La réactivité effective définie en équation (2.84) est une moyenne volumique de taux de réaction locaux qui peuvent être pariétaux ou volumiques. En tant que telle, elle dépend *a priori* des températures locales et des concentrations locales en

différents constituants. Cependant, du fait des hypothèses d'équilibre thermique et compositionnel locaux (hypothèses H. 5 et H. 6) ces taux de réaction locaux ne sont supposés dépendre que de températures et de concentrations moyennes. Ces hypothèses masquent donc la dépendance de la réactivité volumique vis-à-vis de la structure locale du matériau. Les taux de réaction effectifs pourront en outre être identifiés au taux déterminé par analyse thermogravimétrique. Le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation généralement caractérisées à partir de données ATG peuvent donc être directement utilisées dans la formulation des taux de réaction effectifs (2.84).

### 4.1.2 Propriétés effectives liées aux transferts radiatifs

Comme expliqué au chapitre 2, deux possibilités peuvent être envisagées pour modéliser les transferts radiatifs en volume : loi de Rosseland et hypothèse de matériau optiquement épais (équation (2.127)), ou résolution directe de l'équation de transfert radiatif (2.129) en prenant en compte un coefficient d'absorption radiative.

Lorsque les matériaux considérés sont poreux, la partie radiative de la conductivité modélisée par la loi de Rosseland est d'autant plus importante que la taille des pores est grande. Cet effet a plus particulièrement été montré dans le cas de la pyrolyse du PVC (cf. annexe A.7) dont les résidus sont caractérisés par des pores visibles à l'oeil nu. Or, cet effet est négligeable tant que les pores du milieu sont de taille inférieure au millimètre. Nous montrerons au chapitre 5 que les résidus de dégradation des matériaux EVA-ATH sont typiquement dans cette situation. De ce point de vue, l'effet de la morphologie vis-à-vis des transferts radiatifs peut être négligé en première approximation.

Lorsque l'on choisit de résoudre l'équation de transfert radiatif, les coefficients d'absorption et de dispersion dépendent également *a priori* de la morphologie. Ce problème peut être contourné lorsque ces paramètres sont mesurables par des caractérisations directes, comme indiqué au chapitre introductif. Il en est de même pour l'indice de réfraction $n_{\text{eff}}$ apparaissant dans la condition aux limites à l'interface (2.138), souvent fixé à une valeur caractéristique issue de mesures qui donnent des résultats similaires pour un grand nombre de polymères [169].

Dans notre cas, c'est surtout l'émissivité de surface effective qui retiendra notre attention. En effet, ce paramètre effectif intervient dans la condition aux limites à la surface de l'échantillon pour la conservation de l'enthalpie (2.138), et détermine la fraction nette du rayonnement incident qui est effectivement absorbée. À ce titre, sa valeur peut avoir une influence déterminante sur la fraction du flux radiatif extérieur qui peut être transmis au sein du matériau. Dans le cas des mélanges EVA-ATH que nous étudions, dans une première phase avant le début de sa dégradation, l'EVA englobe les grains d'ATH. On peut donc retenir l'indice de l'EVA pour le comportement de la surface vis-à-vis du rayonnement incident. Dans un second temps, suite à la dégradation de l'EVA, les grains affleurent. Comme expliqué plus loin (chapitre 7), ils sont désormais constitués d'alumine nanoporeuse, et constituent un solide apparent microporeux, contenant lui même des macropores. Un modèle pour

l'évaluation de $\varepsilon_{\text{eff}}$, tenant compte de cette structure multi-échelle de la morphologie des résidus d'EVA-ATH et inspirée du modèle de milieu poreux mis au point pour l'étude de la conductivité effective, est présenté en section 9.1.3.

### 4.1.3 Perméabilité effective

Ensuite, on doit considérer la perméabilité $\mathsf{K}_{\text{eff}}$ intervenant dans la loi de Darcy (équation (2.100)), qui décrit l'écoulement à travers le milieu poreux à l'échelle macroscopique. Elle dépend uniquement de la géométrie de l'espace des pores, et une approche similaire à celle qui sera décrite plus loin pour la conductivité thermique peut être utilisée pour la modéliser. C'est pourquoi une évaluation de la perméabilité correspondant aux différents états de dégradation caractérisés par tomographie est présentée au chapitre 9. Toutefois, ce type de calcul est beaucoup plus sensible à la connaissance précise de la connectivité des différentes phases, dans la mesure où contrairement au cas de la conductivité le contraste des propriétés locales est théoriquement infini. Ainsi, l'existence de connectivités de phase non-résolues peut largement perturber le calcul. Les calculs présentés au chapitre 9 ne viseront donc qu'à fournir une première évaluation de la perméabilité. En outre, une étude de sensibilité sera exposée au chapitre 10, et montrera que ce paramètre effectif a une influence marginale sur la dynamique de la pyrolyse, ce qui justifiera d'utiliser une perméabilité constante dans les différentes simulations.

### 4.1.4 Diffusivité effective

De même, le coefficient de diffusion effectif $\mathsf{D}_{Y_{G,eff}}$ des espèces gazeuses dans le domaine interstitiel, intervenant dans l'équation de conservation de la masse des espèces gazeuses (2.90), est le produit de leur coefficient de diffusion moléculaire et d'un facteur qui dépend de la géométrie de l'espace des pores. Comme pour la perméabilité, une étude des valeurs de la diffusivité effective correspondant aux différents états de dégradation (chapitre 9) pourra être menée, avec les mêmes bémols que pour la perméabilité, et permettra d'effectuer une étude de sensibilité du modèle de pyrolyse à ce paramètre et de montrer qu'il s'agit d'un paramètre d'influence marginale (chapitre 10). Un modèle rudimentaire de diffusivité effective sera donc appliqué par la suite.

### 4.1.5 Conductivité effective

Le dernier paramètre effectif à considérer dans cette liste est la conductivité thermique effective $\mathsf{\Lambda}_{\text{eff}}$, qui est supposée jouer un rôle central dans les transferts thermiques modélisés par l'équation de conservation (2.122). C'est l'objet principal de ce travail de thèse, dont nous allons décrire la démarche ci-dessous.

## 4.2 Données globales disponibles pour la modélisation de la conductivité effective

Lorsque des caractérisations directes de la conductivité thermique d'un matériau au cours de sa dégradation ne sont pas disponibles ou ne sont pas réalisables, il est

toutefois possible de s'appuyer sur un certain nombre de données disponibles pour en proposer une estimation :

- D'une part, la composition du matériau en ses différents constituants au cours de sa dégradation est généralement connue si la composition initiale est connue et si la cinétique de la dégradation du matériau et/ou de ses constituants est connue. Typiquemement, dans le cas des mélanges EVA-ATH, on sait que les consitituants intervenant au cours de la dégradation sont l'EVA, l'ATH et son produit de dégradation l'alumine, ainsi que les différents gaz issus de la dégradation du matériau (vapeur d'eau et hydrocarbures).
- Il est donc nécessaire de connaître la conductivité de ces constituants. Les conductivités des gaz sont tabulées dans bases de données [170] ; la conductivité de l'EVA est disponible dans la thèse de Girardin [171], celle de l'ATH a été mesurée par Horai et al. [172], et celle de l'alumine est disponible dans la base de données de Powell [173].
- Enfin, il est nécessaire de connaître au minimum la fraction volumique de ces différents consitituants. En particulier, l'apparition de porosité peut être due à la dégradation en volume du matériau, mais également de son intumescence.

Ainsi décrit, cet ensemble de données est suffisant pour obtenir une première estimation de la conductivité thermique effective, par simple prise de moyenne volumique

$$\Lambda_{\text{eff},W+} = \sum_{j=1}^{N_S} \lambda_{S_j} X_{S_j} + \lambda_G \Phi \tag{4.1}$$

Ceci correspond à la borne supérieure établie par Wiener [174]. Elle est extrêment générale et très simple d'emploi puisqu'elle ne nécessite aucune connaissance de la géométrie hormis les fractions volumiques. Elle peut également être appliquée pour un état de dégradation $M_m$ donné du matériau

$$\lambda_{M_m} = \sum_{j=1}^{N_S} \lambda_{S_j} X_{M_m,S_j} + \lambda_G \Phi^0_{M_m} \quad \text{et} \quad \Lambda_{\text{eff},W+} = \sum_{m=1}^{N_M} X_{M_m} \lambda_{M_m} \tag{4.2}$$

En pratique, la formulation (4.2) est très souvent appliquée dans la littérature dans des modèles de pyrolyse tels que Fire Dynamics Simulator [11–13], FireFoam [14,15], Gpyro [34, 35] et ThermaKin [23, 36–38]. Cependant, les deux formulations (4.1) et (4.2) pour $\Lambda_{\text{eff},W+}$, basées sur la borne de Wiener supérieure, constituent très souvent une forte surévaluation de la conductivité effective.

## 4.3 Prise en compte des informations géométriques détaillées pour l'homogénéisation

Améliorer la prédiction (4.1) nécessite de prendre en compte de l'information supplémentaire, de nature morphologique, aspect qui constitue le coeur du présent travail. Nous disposons pour cela de photographies MEB (section 5.2), mais surtout d'images tomographiques 3D, associées à deux étapes de la dégradation du matériau EVA-ATH, obtenues en interrompant la dégradation d'un échantillon à des instants différents (section 5.3). Ces deux étapes de dégradation correspondent respectivement à :

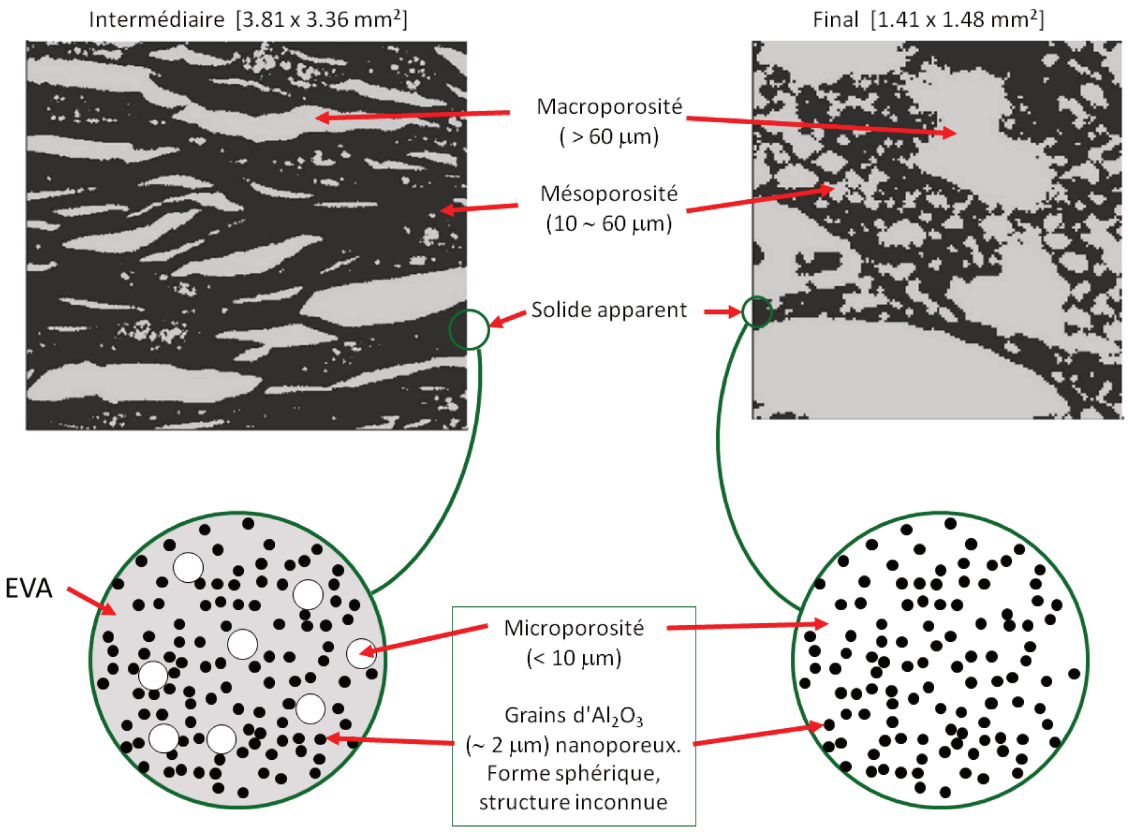



FIGURE 4.1 – Sections typiques des tomographies dans les états "intermédiare" et "final", présentant des pores avec un large spectre de tailles dans un solide apparent. Ce solide est constitué d'une matrice polymère contenant des grains solides et une microporosité, que la résolution de la tomographie ne permet pas de distinguer. Les grains solides sont formés d'ATH, progressivement remplacée par de l'alumine et une nanoposité.

- la fin de la déshydratation de l'ATH avant début de la dégradation de l'EVA (état "intermédiare", pseudo-matériau $M_2$) ;
- à l'état ultime de dégradation (état "final", pseudo-matériau $M_3$).

Dans les chapitres qui suivent, on utilisera à la fois ces dénominations et les indices des pseudo-matériaux correspondants.

Ces données révèlent une structure multiéchelle qui est illustrée en figure 4.1. Le matériau des gaines de câble est formé initialement de grains d'ATH, de taille typique $2\mu$m, dans une matrice d'EVA, et ne présente pas de porosité. Dans les états dégradés "intermédiare" et "final", la tomographie révèle une importante porosité, sous formes d'inclusions (ou bulles) de tailles très diverses et anisotropes. L'observation visuelle suggère l'existence de deux tailles typiques nettement séparées, les plus grandes étant anisotropes tandis que les plus petites sont proche de la sphéricité (détails en section A.2). En réalité, un examen quantitatif ne confirme pas ce caractère bimodal. Le spectre des tailles de bulles est plutôt continu (figure 5.32), avec une asphéricité croissant avec leur taille. Néanmoins, nous conservons pour la modélisation cette vision bimodale, qui constitue une modélisation simple du spectre continu (section 5.4.2). Nous distinguons donc la macroporosité, constituée de bulles dont

l'épaisseur excède 60$\mu$m, et dont l'anisotropie sera quantifiée (section 5.3.3). La mésoporosité regroupe les bulles plus petites, que l'on considérera comme sphériques. Tous ces pores résident dans une phase solide apparente, dont la nature est abordée un peu plus loin. La quantification des paramètres de cette structure macroscopique fait l'objet du chapitre 5.

La quantification des paramètres de cette structure macroscopique fait l'objet du chapitre 5. Après une description générale des échantillons, des images tomographiques sont analysées en premier lieu à l'aide d'indicateurs globaux, et notamment des fonctions de corrélations spatiales, puis en considérant les traits morphologiques d'éléments structuraux individuels (inclusions gazeuses). Finalement, un modèle géométrique conceptuel est proposé pour représenter la morphologie des échantillons dans ces deux états connus, reposant sur deux types de pores ellipsoïdaux (pour la macro-porosité) et sphériques (pour la méso-porosité), distribué dans l'espace selon un processus poissonien.

Le chapitre 6 présente une extension de ce modèle géométrique, d'une part en incorporant certains éléments non décelables dans les tomographies, et d'autre part en lui adjoignant des lois d'évolutions entre les états connus. Concernant le premier point, nous savons que le solide apparent recouvre une réalité complexe que la résolution spatiale de la tomographie ($\sim$10 $\mu$m) ne permet pas de discerner. En premier lieu, le matériau contient initialement des grains d'ATH ($\sim$2$\mu$m, qui subsistent tout au long du processus de dégradation, même si l'ATH est converti en alumine). Par ailleurs, un bilan de masse/volume permet d'établir que la porosité totale du matériau dégradé ne peut pas se limiter aux méso- et macro-porosité visibles dans les tomographies. Il existe donc une micro-porosité ($<$10 $\mu$m) que les tomographies ne montrent pas (section 5.3 et chapitre 7). En outre une nano-porosité se développe à l'intérieur des grains d'ATH au cours de leur déshydratation (figure 4.1). L'ensemble des éléments relatifs à cet aspect microscopique est quantifié.

Par ailleurs, sur la base des observations et d'arguments physiques, un scénario est proposé pour l'évolution des traits morphologiques (fractions volumiques des diverses porosités, tailles et formes des inclusions correspondantes) entre les états connus (initial, intermédiaire et final), en lien avec les taux d'avancements des réactions de déshydratation de l'ATH puis de la pyrolyse de l'EVA. On dispose ainsi d'un modèle pouvant décrire la géométrie du système de façon continue en fonction de ces variables, qui peut être pris en compte directement dans un module de simulation numérique de la pyrolyse. Ce travail est présenté au chapitre 6.

Après ce processus de modélisation géométrique, l'évaluation de la conductivité thermique effective est traitée en deux étapes successives. On considère en premier lieu le solide apparent des tomographies dans le chapitre 7. Des modèles classiques de la littérature sont appliqués, de façon emboitée, pour prendre en compte les éléments constitutifs (grains, matrice EVA, nano et microporosité) aux nano et microéchelles. Ces modèles sont de diverses natures, adaptées à des milieux présentant deux phases continues, ou des inclusions dans une matrice. Il en résulte une expression un peu complexe mais analytique de la conductivité du solide apparent, en fonction des

variables d'avancement et de la température (du fait de son influence sur la conductivité intrinsèque des constituants).

Enfin, le chapitre 8 constitue l'étape finale, où la conductivité effective globale est évaluée en prenant en compte la morphologie observable dans les tomographies, c'est-à-dire la méso et macroporosité dans le solide apparent. Cette évaluation est abordée de deux façons. En premier lieu, un calcul direct peut être effectué en résolvant l'équation de Laplace dans le domaine entièrement décrit par les images tomographiques, en attribuant des conductivités $\Lambda_{SA}$ et $\lambda_G$ aux phases solide et gaz ($\Lambda_{SA}$ correspondant en fait à la conductivité du solide apparent), et en imposant diverses conditions aux limites du domaine de calcul (section 8.1). Notons que le travail pourrait s'arrêter là si nous n'étions intéressés que par les conductivités des deux états "intermédiare" (fin de la déshydratation de l'ATH) et "final" (résidu final). Ce calcul direct basé sur une image de la géométrie réelle fournit la meilleure estimation possible de leurs conductivités thermiques.

Toutefois, la connaissance de ces deux seuls états ne se prête pas bien à un usage dans des simulations numériques où le matériau évolue de façon continue entre les états initial et final. La seule possibilité serait de recourir à des interpolations en fonction d'une variable d'avancement (par exemple le taux de déshydratation d'ATH et le taux de la décomposition d'EVA). Toutefois, rien ne dit que la conductivité évolue de façon linéaire en fonction de ces variables, et nos simulations le réfutent même nettement. Pour obtenir une modélisation de l'évolution de la conductivité de façon continue au cours du processus, nous passons donc plutôt par l'intermédiaire du modèle conceptuel géométrique évolutif formulé aux chapitres 5 et 6. La conductivité correspondante est évaluée à nouveau sur la base de modèles classiques de la littérature en fonction des traits morphologiques de la méso et macroporosité (fractions volumiques, tailles et formes des pores), de la même façon qu'au chapitre 7 pour le solide apparent, quoique l'anisotropie à la macroéchelle introduise une complexité supplémentaire. L'ensemble est validé par une comparaison très satisfaisante avec les résultats des calculs directs dans les géométries réelles des états connus (tomographies). Le résultat final, qui fait intervenir 5 changements d'échelle successifs (3 pour le solide apparent et 2 à l'échelle de la tomographie) fournit un modèle analytique reliant la conductivité thermique effective globale à l'état courant du matériau, décrit par les fractions volumiques et les conductivités (fonction de la température) des constituants. Les fractions volumiques étant par ailleurs reliées aux taux d'avancement des réactions chimiques, ce modèle est aisément greffable dans le modèle de pyrolyse décrit aux chapitre 2 et 3. Finalement, le modèle de la conductivité effective, aussi bien que les autres coefficients effectifs(chapitre 9), seront implémentées dans le modèle de pyrolyse pour prendre en compte l'évolution des ces propriétés pendant la dégradation thermique du matériau. Des exemples de sa mise en œuvre sont présentés au chapitre 10.

# Chapitre 5

# Caractérisations géométriques du mélange EVA-ATH constituant les gaines de câbles

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'acquisition et la préparation des échantillons d'EVA-ATH constituant les gaines de câble électrique caractérisés pendant la thèse, ainsi que notre approche de la caractérisation géométrique sur ce matériau. En premier lieu, les observations surfaciques des matériaux à partir de la microscopie électronique à balayage (MEB) (section 5.2) ont été réalisées. Ce matériau a été ensuite caractérisé par tomographie à rayons X 3D. Les introductions rapides des techniques de traitement des images de tomographie, par exemple le seuillage, le filtrage et le nettoyage, sont données en section 5.3.2. Les détails techniques sont renvoyés en annexe A.1. Enfin, l'anisotropie (section 5.3.3), les porosités à multiéchelles (section 5.4.2) et la granulométrie (section 5.4.3) de ces échantillons sont déterminées à partir des tomographies traitées. Enfin, un modèle conceptuel est proposé dans la section 5.5 pour représenter la microstructure des échantillons.

## 5.1 Échantillons caractérisés

Une gaine issue de câbles électriques commerciaux à base de co-polymère de Polyéthylène et d'Acétate de Vinyle (EVA) contenant une charge minérale alumine trihydrate (ATH) jouant le rôle du retardateur de flamme est testée dans le cadre de ce travail. La configuration de ce câble est présentée en figure 5.1.
Tous les travaux de la préparation et de la caractérisation expérimentale ce matériau EVA-ATH ont été réalisés durant le stage de Ferouz Mohamed effectué au C2MA de l'IMT Mines Alès [22]. De plus, les travaux conduits dans un stage antérieur [24], notamment des analyses par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) des éléments chimiques de la surface d'échantillons de ce matériau, indiquent que le matériau constituant la gaine contient entre 60% à 65% en masse d'ATH.

Avant d'effectuer la caractérisation de ce matériau par MEB et par tomographie, des plaques de taille 10cm x 10 cm ont été découpées à partir de la gaine externe du câble. Ensuite, ces plaques ont été aplaties à l'aide d'une thermo-presse, à une pression de 130 bars et une température de 180°C durant 20 minutes pour lui redonner




FIGURE 5.1 – Câble EVA-ATH (photo de R. Meinier [24], C2MA à IMT Mines d'Alès)

une forme plate (figure 5.2). Cette valeur de 180°C est choisie pour éliminer l'effet mémoire de la forme du polymère EVA [175].

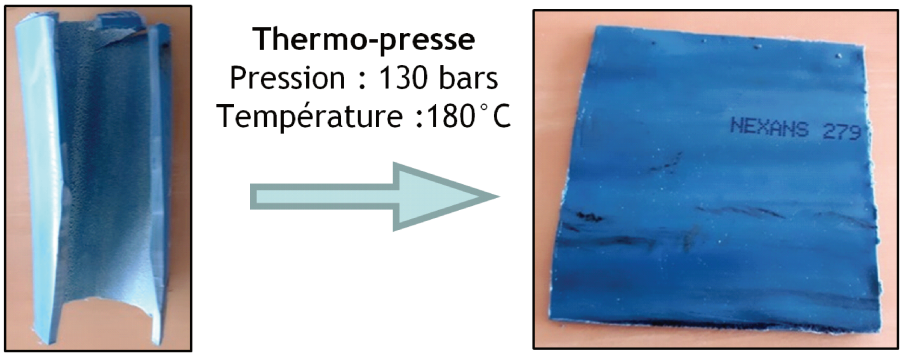



FIGURE 5.2 – Gaine de câble EVA-ATH avant et après passage sous la thermo-presse. Travaux du stage de Ferouz Mohamed effectué au C2MA de l'IMT Mines Alès

Les caractérisations morphologiques par MEB ou par tomographie de chaque état de dégradation du matériau constituant la gaine ne peuvent être faites que dans un état figé. La détermination des états représentatifs de la pyrolyse des matériaux est donc essentielle pour les travaux de la caractérisation morphologique.

Selon les essais sous ATG de ce matériau (figure 1.5), trois états peuvent être distingués pendant la pyrolyse de ce mélange EVA-ATH :

- l'état initial ou vierge avant toute dégradation, noté $M_1$ ou désigné par un exposant (1) ;
- l'état intermédiaire après la déshydratation de l'ATH, auquel réfèrera également le terme de "matériau noir" du fait de sa couleur, et noté $M_2$ ou désigné par un exposant (2) ;
- et l'état final après la décomposition du polymère EVA, auquel réfèrera également le terme de "matériau blanc" du fait de sa couleur, et noté $M_3$ ou désigné par un exposant (3).

Ces trois états de dégradation sont obtenus par exposition sous épiradiateur pour les échantillons observés sous MEB (section 5.2) ; les échantillons destinés aux tomographies sont eux placés dans un four à la température correspondant à l'état de dégradation considéré pendant une durée suffisante pour que l'échantillon ait été

dégradé de manière homogène (section 5.3).

## 5.2 Caractérisation géométrique par microscopie électronique à balayage (MEB)

### 5.2.1 Acquisition des échantillons

Pour la caractérisation sous MEB des états de dégradation du matériau EVA-ATH, deux échantillons dégradés ont été obtenus par chauffage sous épiradiateur. Le premier échantillon, correspondant à l'état intermédiaire, est chauffé sous épiradiateur jusqu'à l'apparition de la flamme au-dessus du matériau. Le deuxième, correspondant à l'état final, est chauffé sous épiradiateur jusqu'à l'extinction de la flamme. Ces deux échantillons ont ensuite été laissés refroidir dans l'environnement ambiant. Les états de la surface des matériaux EVA-ATH à l'état initial, intermédiaire et final (figure 5.3) ont ensuite été observés sous microscopie électronique à balayage.

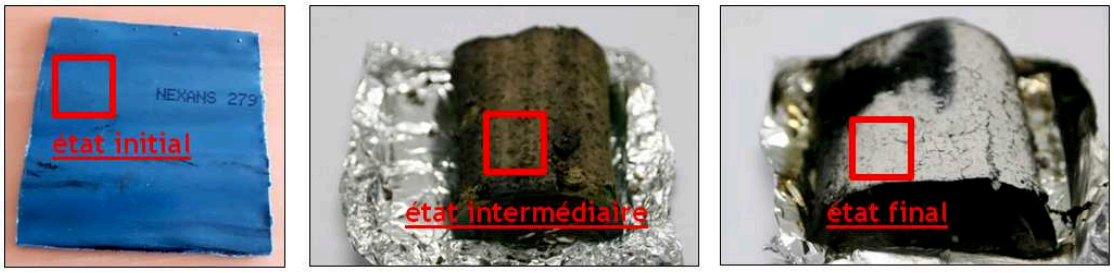



FIGURE 5.3 – Échantillons de matériau EVA-ATH extraits de gaines de câbles à l'état initial (gauche), intermédiaire (milieu) et final (droit) de sa pyrolyse, obtenus par échauffement sous épiradiateur. Travaux du stage de Ferouz Mohamed effectués au C2MA de l'IMT Mines Alès

### 5.2.2 Résultats et discussions pour la caractérisation par imagerie MEB

Les figures 5.4 à 5.7 décrivent des observations de la surface de l'EVA-ATH à différents états de dégradation et sous différents échelles d'agrandissement sous microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations de l'EVA-ATH non-dégradé en figure 5.4 montrent la présence de la charge minérale d'Aluminium Tri-Hydraté (ATH, formule chimique $Al(OH)_3$) utilisée comme la retardateur de la flamme. D'après ces observations visuelles, ces grains ont une taille moyenne de l'ordre de $2\mu$m sous forme plus ou moins sphérique.

De plus, une analyse 2D de la distribution des grains d'ATH dans le matériau non-dégradé est réalisée sous Matlab, en vue de confirmer l'hypothèse de la distribution uniforme des grains dans notre matériau : à partir d'une observation sous agrandissement 1000X (image au milieu de la figure 5.4), le nombre des grains d'ATH dans une zone d'observation prédéfinie est enregistré. Une zone d'observation carrée

de 180 pixels de côté est définie, soit un dixième du champ d'observation de MEB 1000X (figure 5.5, image de gauche). En parcourant tout l'échantillon avec cette zone d'observation, la distribution du nombre des grains dans chaque zone d'observation est reportée en figure 5.5, histogramme de droite. On observe qu'une faible dispersion des mesures (écart type relatif 12%), dont une partie résulte certainement des incertitudes lors de l'acquisition.

La figure 5.6 montre que la déshydratation de l'ATH ne semble pas avoir affecté la morphologie des grains (forme, taille, distribution, ...). Pour cette raison, on suppose que le volume des grains minéraux ne change pas pendant la pyrolyse de l'EVA-ATH (chapitre 7). De plus, l'observation MEB du résidu final de la pyrolyse de l'EVA-ATH est donnée en figure 5.7. Toute la matrice polymère a été éliminée à ce stade. Cette fois, on remarque la présence de canaux de taille de 10 à 50 $\mu$m par lesquels les produits gazeux/combustibles issus de la décomposition de polymère EVA peuvent s'échapper. Ces macro-pores, de taille typique d'environ 100$\mu$m, se retrouvent dans les images tomographiques. Sur les images acquises avec le plus fort agrandissement, on peut retrouver les grains élémentaires qui ne changent toujours pas de morphologie.

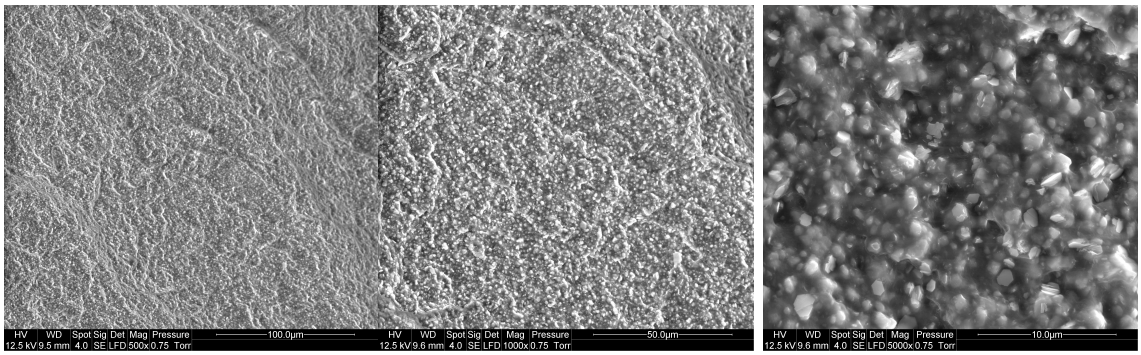


FIGURE 5.4 – Observation MEB du matériau EVA-ATH à l'état initial : agrandissement 500X (à gauche), 1000X (au milieu) et 5000X (à droit)

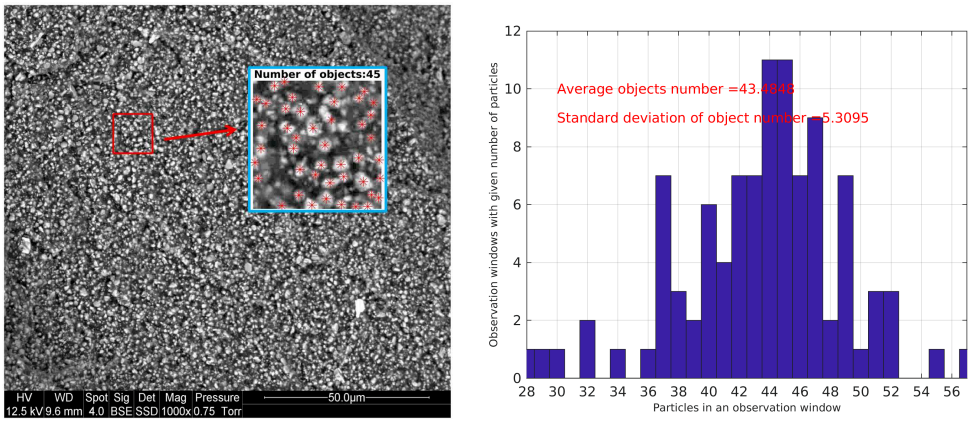



FIGURE 5.5 – Distribution des grains d'ATH dans le matériau EVA-ATH : exemple d'une zone d'observation (à gauche) et histogramme des nombre de grains dans chaque zone d'observation (à droite)

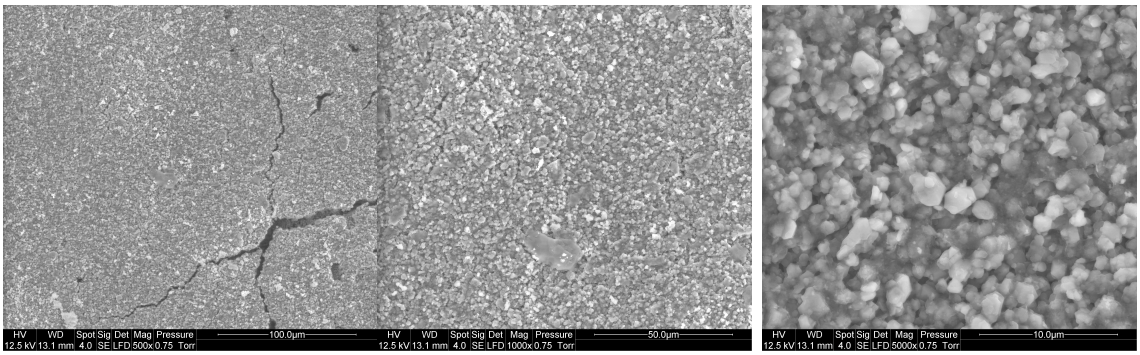


FIGURE 5.6 – Observation MEB du matériau EVA-ATH à l'état intermédiaire de sa dégradation (après la déshydratation de l'ATH) : agrandissement 500X (à gauche), 1000X (au milieu) et 5000X (à droit)

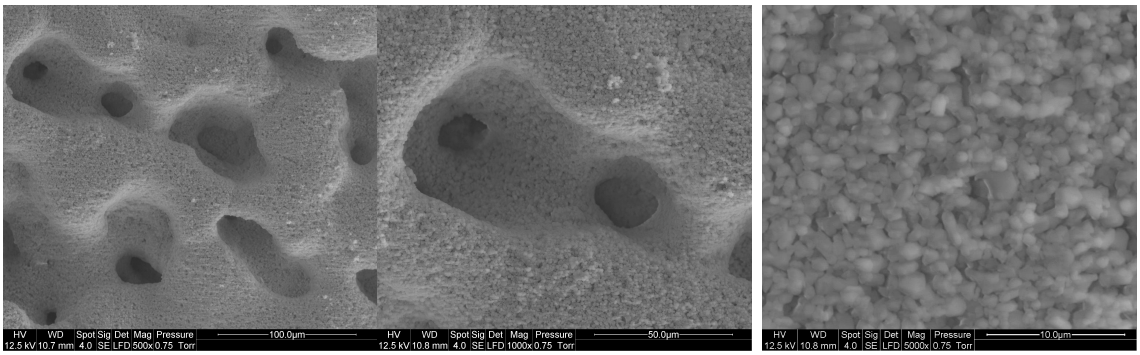


FIGURE 5.7 – Observation MEB du matériau EVA-ATH à l'état final de la dégradation (après la décomposition complète du polymère EVA) : agrandissement 500X (à gauche), 1000X (au milieu) et 5000X (à droit)

## 5.3 Caractérisation géométrique par l'imagerie tomographie à rayon X — Paramètres globaux

### 5.3.1 Acquisition des échantillons à caractériser par tomographie

Afin de pouvoir étudier précisément la structure intérieure du matériau EVA-ATH au cours de sa pyrolyse, les échantillons ont été dégradés dans un four. Les échantillons sont disposés dans des creusets en alumine, de diamètre 5mm [22]. Leur épaisseur initiale est d'environ 3mm [22]. Un échantillon correspondant à l'état de dégradation "intermédiaire" a été obtenu en mettant l'échantillon dans un four à 400°C, qui correspond à la fin de la première étape de pyrolyse caractérisée sous ATG (figure 1.5). Un second échantillon correspondant au résidu final, *i.e.* après la décomposition complète du polymère EVA, est obtenu par maintien dans un four à 900°C. Les caractérisations par tomographie aux rayons X sont ensuite réalisées sur ces deux échantillons, par Pascal Laheurte à l'Université de Lorraine (Figure 5.8). Les caractérisations par tomographie aux rayons X des échantillons sont obtenues à



FIGURE 5.8 – Photo des échantillons à caractériser par tomographie dans un creuset à alumine : échantillon noir : matériau EVA-ATH à l'état intermédiaire ; échantillon blanc : matériau EVA-ATH à l'état final.

partir des scans complets de l'objet avec 991 rotations correspondant à 360°/991 par rapport l'axe du creuset. Les tomographies de l'échantillon à l'état intermédiaire et le résidu final contiennent $1821 \times 2007 \times 1305$ et $630 \times 1371 \times 1104$ voxel de taille de $3.3\mu$m, respectivement.

Les figures 5.9 et 5.10 présentent 2 exemples de l'observation par tranche 2D de l'imagerie tomographie sur l'échantillon intermédiaire et le résidu final. Ces figures ne sont pas traitées, mis à part un ajustement du contraste de l'image pour que ces illustrations soient correctement visibles. Une structure macroscopique est clairement décelable visuellement, mais le niveau de bruit à petite échelle révélé par les agrandissements de zones de $[100 \times 100]$ voxels interdit tout traitement automatique sans une étape préliminaire de filtrage.

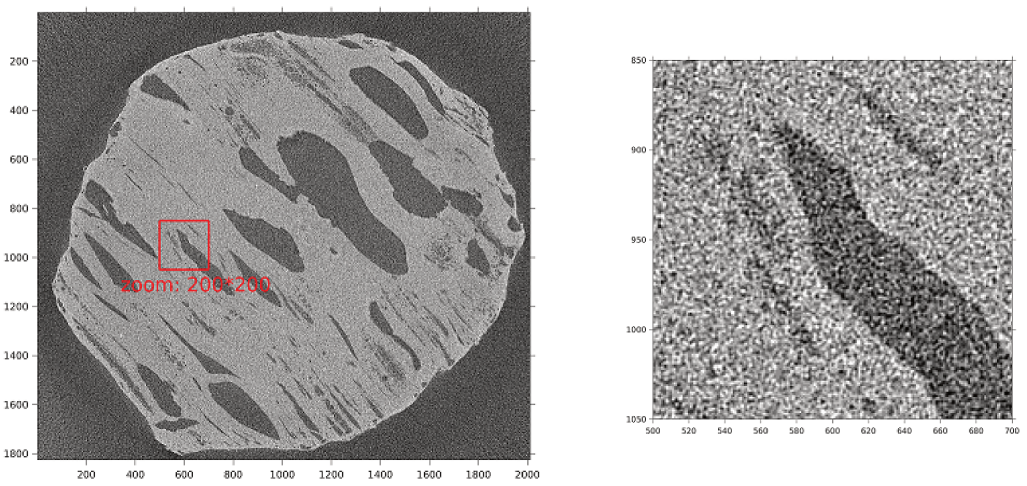



FIGURE 5.9 – Exemple de plan de coupe à l'état intermédiaire du matériau EVA-ATH obtenu par tomographie. Image non pré-traitée. Un agrandissement d'une zone de $[100 \times 100]$ voxels est montré à droite.

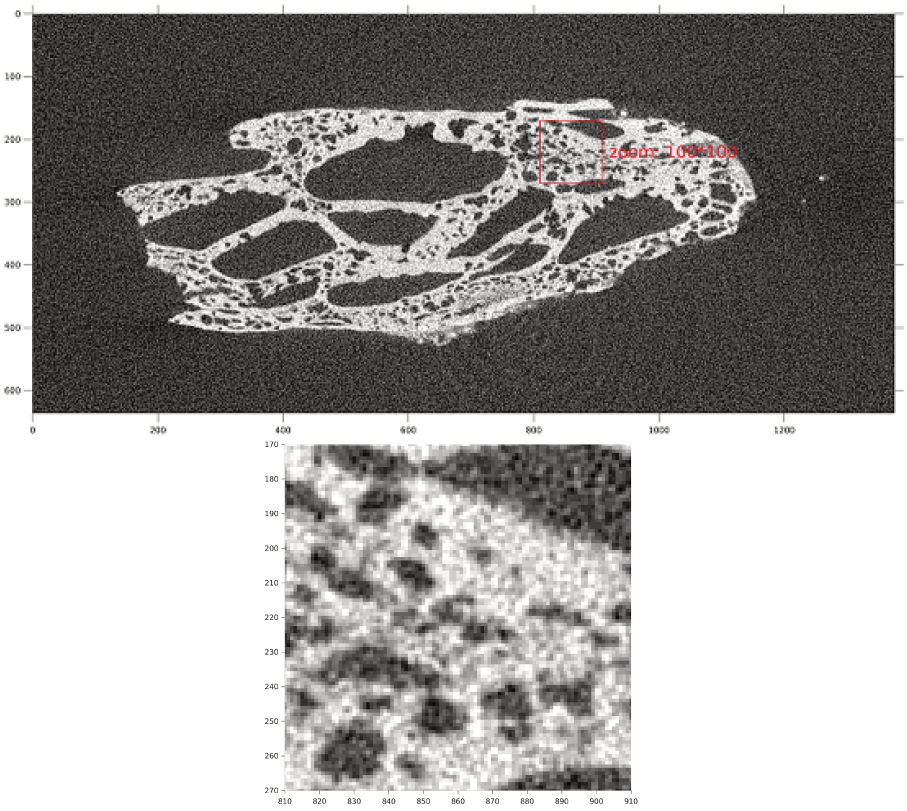



FIGURE 5.10 – Exemple de plan de coupe à l'état final du matériau EVA-ATH obtenu par tomographie. Image non pré-traitée. Un agrandissement d'une zone de $[100 \times 100]$ voxels est montré en-dessous.

### 5.3.2 Prétraitements : binarisation, filtrage et nettoyage

Avant toute caractérisation morphologique de nos échantillons, il est nécessaire de faire une distinction nette entre la phase solide et la phase gazeuse. Malheureusement, le niveau de bruit dans nos tomographies est tellement important que la PDF (Probability Density Function) des gris de l'échantillon à l'état intermédiaire apparaît comme monomodale (figures 5.11 et 5.12). Pour réduire ce bruit, un filtrage est effectué par prise de moyenne flottante sur un volume autour de chaque voxel. Suite à ce traitement, bien que les pics soient étalés et se recouvrent fortement, un caractère bimodal apparaît clairement. Notons que les niveaux de gris obtenus peuvent prendre $255 \times 81$ ou $255 \times 19$ valeurs, plus finement séparées que les valeurs [0 :255] de la plage initiale. Il en résulte les histogrammes de niveaux de gris des figures 5.11 et 5.12, qui se prêtent beaucoup mieux à une segmentation que les histogrammes initiaux. Par conséquence, les seuils de binarisation utilisés dans cette étude sont 77.210 et 66.895 pour les échantillons à l'état intermédiaire et à l'état final, respectivement (voir table A.4).

Par ailleurs, les images issues de ce premier traitement, sont constituées de "supervoxels" de 3×3×3 voxels initiaux, ce qui correspond à une résolution spatiale de 10$\mu$m. Ensuite, il est nécessaire d'identifier l'enveloppe de l'échantillon en le séparant du vide environnant et de la résine support (gomme), en incluant les pores ouverts sur extérieur (clairement identifiables à l'œil, par exemple l'image du dessous en figure 5.10). Les détails techniques du processus de traitement d'images se trouvent en section A.1 de l'annexe. De plus, même si pour des raisons pratiques les opérations sont illustrées ici en 2D par tranche d'observation, tous nos traitements et caractérisations sont réalisés à l'aide d'opérations 3D.

### 5.3.3 Mesure géométrique globale

#### Identification du contour et détermination de la porosité apparente

La porosité d'un matériau poreux est un paramètre important de ses propriétés géométriques. La porosité peut être exprimée comme la fraction volumique de la phase gazeuse par rapport au volume total de l'échantillon caractérisé. L'enveloppe des échantillons, qui définit le domaine de mesure, doit être déterminée en premier lieu. Un processus de détection du contour 3D de nos échantillons caractérisé en prenant en compte les pores débouchant à la surface est donc développé (section A.1 de l'annexe).

Les figures 5.13 et 5.14 donnent quatre exemples de sections 2D des tomographies dont on a déterminé les contours externes (ligne rouge). En prenant le volume total de l'échantillon, *i.e.* le volume de l'espace à l'intérieur des contours, on peut en déduire la porosité "apparente" des deux échantillons. Le mot "apparente" réfère ici à la porosité visible dans la tomographie. Dans les caractérisations qui seront présentées plus loin, on montrera par un bilan de volume que la partie solide dans la tomographie est elle-même poreuse (chapitre 7). Les porosités observées par la tomographie sont données dans le tableau 5.1.

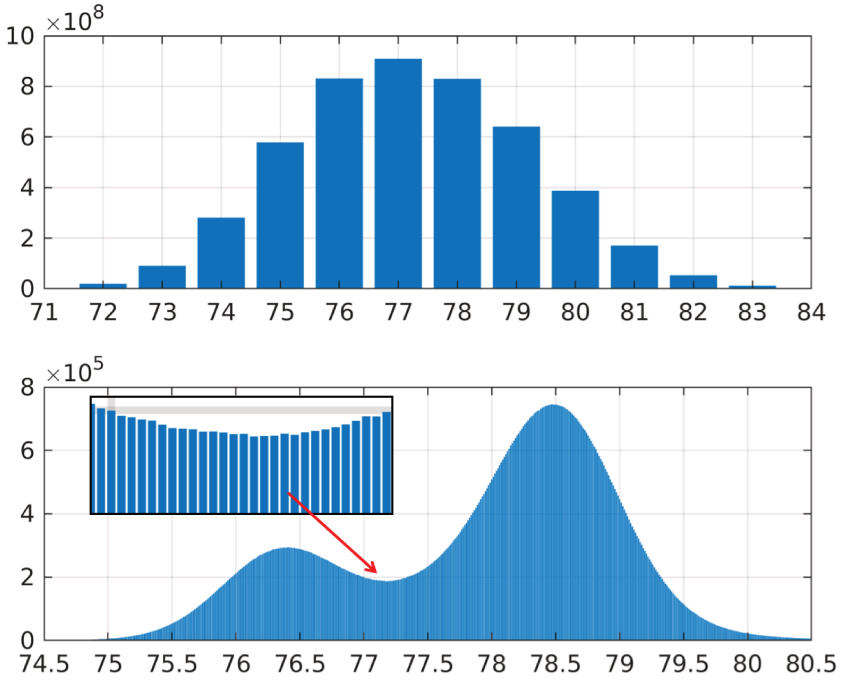



FIGURE 5.11 – Distribution des niveaux de gris dans les images tomographiques du matériau EVA-ATH à l'état intermédiaire avant (haut) et après (bas) filtrage du bruit(il y aura bien d'autres traitements par la suite).

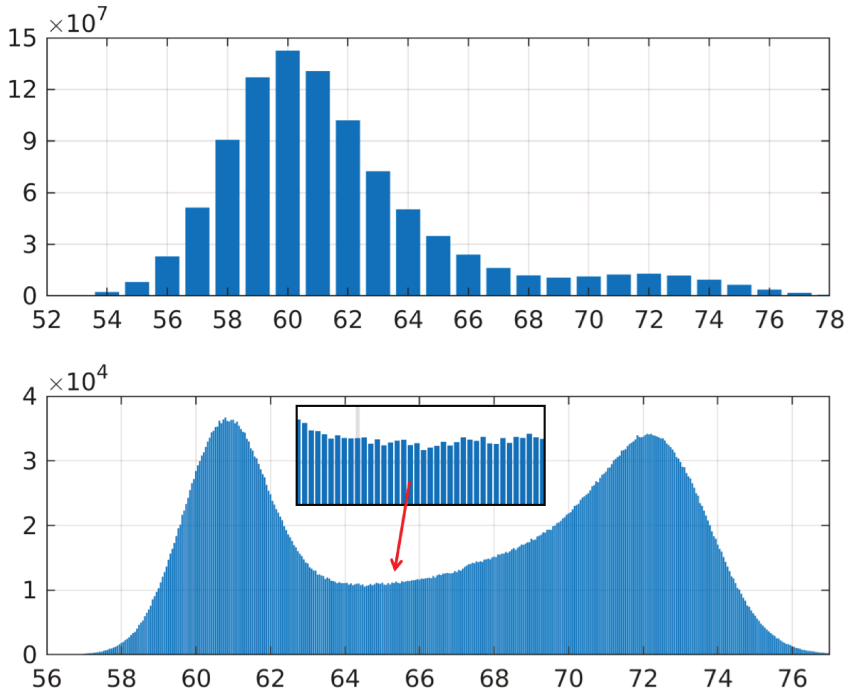



FIGURE 5.12 – Distribution des niveaux de gris dans les images tomographiques du matériau EVA-ATH à l'état final avant (haut) et après (bas) filtrage du bruit(il y aura bien d'autres traitements par la suite).

TABLE 5.1 – Porosité apparente des échantillons caractérisés par tomographie

| Échantillon | Porosité apparente | Volume de l'échantillon |
|---|---|---|
| État intermédiaire | 0.2570 | $\approx 486^3$ voxel $\approx 115$ mm$^3$ |
| État final | 0.5190 | $\approx 190^3$ voxel $\approx 7$ mm$^3$ |

Notons que la figure 5.14 révèle l'existence de grands pores débouchant sur l'extérieur de l'échantillon, qui correspondent aux conduits visibles dans la figure 5.7. À l'inverse, rien de tel n'est observé en figure 5.13, en accord avec la figure 5.6. Un examen attentif de la figure 5.6 montre l'existence d'une "peau" quasi continue. Dans la mesure où un chemin doit exister pour l'évacuation des gaz, il est probable que les orifices existent, mais qu'ils soient trop étroits pour être visible à la tomographie, soit, plus probablement, qu'ils se sont refermés sous l'influence de la tension interfaciale lors du refroidissent des échantillons.




FIGURE 5.13 – Tomographie nettoyée et seuillée correspondant à l'échantillon intermédiaire. La ligne rouge correspond à l'enveloppe détectée. Section perpendiculaire à la direction $x$ (gauche) et $z$ (droite). Deux échelles de pores sont visibles, particulièrement sur la coupe à la direction X.

### Corrélation spatiale et anisotropie du matériau EVA-ATH

L'anisotropie géométrique d'un matériau conduit souvent à des propriétés effectives anisotropes. Dans notre application, on s'intéresse particulièrement au transfert thermique dans la direction du flux thermique imposé sur une surface particulière de l'échantillon. La connaissance de l'anisotropie des propriétés géométriques de nos matériaux est donc indispensable. Dans cette section, on cherche à caractériser les anisotropies géométriques des deux échantillons par un calcul de corrélation spatiale. Plus précisément, la fonction de corrélation à deux points, qui est définie comme la covariance de la fonction de phase normée par sa variance [176], est calculée à partir des tomographies binarisées. Cette définition de la corrélation est liée à la probabilité pour que de deux points situés à une distance $u$ l'un de l'autre se trouvent dans la même phase du matériau.
Considérons la fonction de phase $Z$ d'un matériau poreux binarisé dans un champ

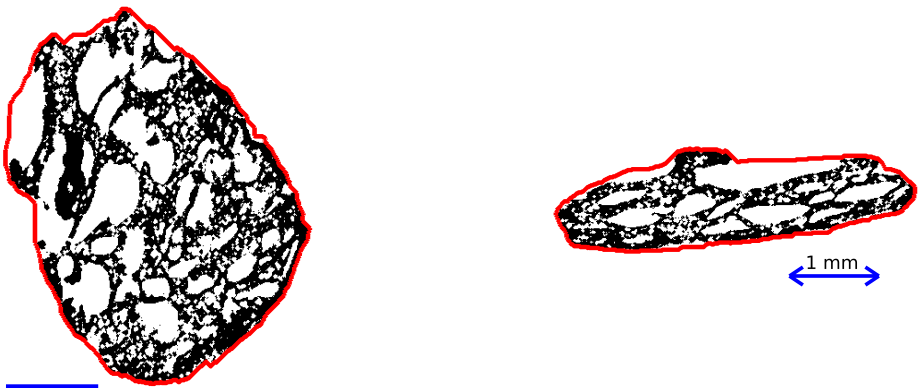



FIGURE 5.14 – Tomographie nettoyée et seuillée du résidu final. La ligne rouge correspond au contour détecté. Section perpendiculaire à la direction $x$ (gauche) et $z$ (droite). Deux échelles de pores sont visibles.

discrétisé :

$$Z(i,j,k) = 0\,/\,1, \quad \text{(solide / pore)} \tag{5.1}$$

La fonction de corrélation spatiale à deux points peut être définie par :

$$R\,(u,v,w) = \frac{<\left(Z\,(i,j,k) - \Phi\right)\left(Z\,(i+u,j+v,k+w) - \Phi\right) >_{ijk}}{<\left(Z\,(i,j,k) - \Phi\right)^2 >_{ijk}} \tag{5.2}$$

où $\Phi$ est la porosité donnée par $\Phi =< Z(i,j,k) >$ et $(i,j,k)$ indiquent les coordonnées 3D d'un élément de volume (par exemple les coordonnées d'un voxel dans l'imagerie tomographie). $(u,v,w)$ désignent le vecteur définissant la direction et la distance suivant lesquelles on calcule la corrélation. Les crochets $<\,\centerdot\,>$ indiquent une moyenne volumique.

Les figures 5.15 et 5.16 donnent la corrélation de l'échantillon à l'état intermédiaire et à l'état final en fonction de la distance, dans les trois directions orthogonales $x$, $y$ et $z$ de la tomographie. On aperçoit en figure 5.15 que les corrélations dans les directions $x$ et $y$ sont quasiment superposées mais sont très différentes de la corrélation dans la direction $z$. Cette direction $z$ correspond à l'axe du creuset contenant l'échantillon (figure 5.8), et donc à la direction selon laquelle l'intumescence a pu se développer. Cette caractéristique des courbes de la figure 5.15 est donc naturelle. En revanche, les corrélations du résidu final selon les trois directions présentées en figure 5.16 sont toutes différentes. La symétrie autour de l'axe du creuset est perdue. Toutefois, l'anisotropie de l'échantillon à l'état final est moins forte que celle dans l'état intermédiaire.

Par ailleurs, les directions principales d'anisotropie de nos échantillons ne sont pas forcément parallèles aux axes $x$, $y$ et $z$ des tomographies. Des caractérisations plus précises des corrélations dans l'espace complet sont nécessaires pour déterminer les directions principales d'anisotropie. La corrélation a été calculée pour des vecteurs $(u,v,w)$ situés sur des sphères concentriques de rayon $(4K)$ voxels $(2 \leq K \leq 50)$.

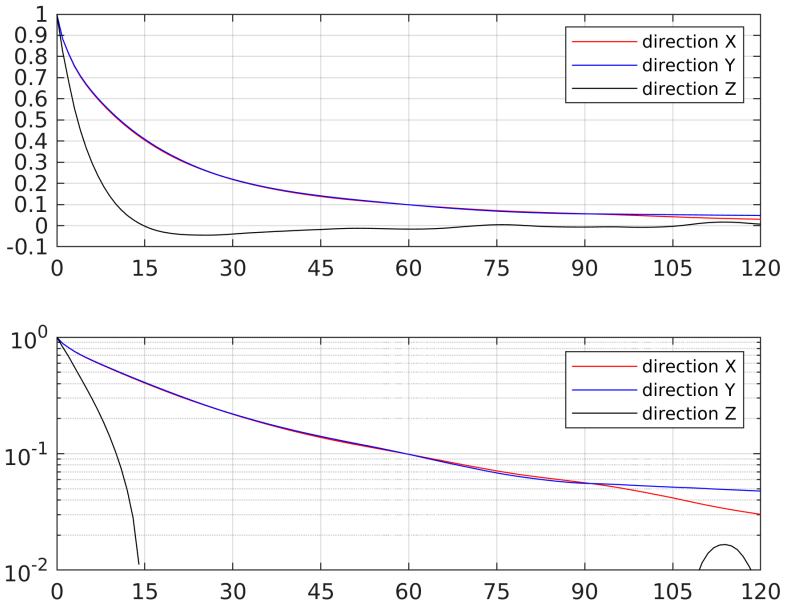



FIGURE 5.15 – Corrélation spatiale de l'échantillon intermédiaire dans les directions $x$, $y$ et $z$ des tomographies.

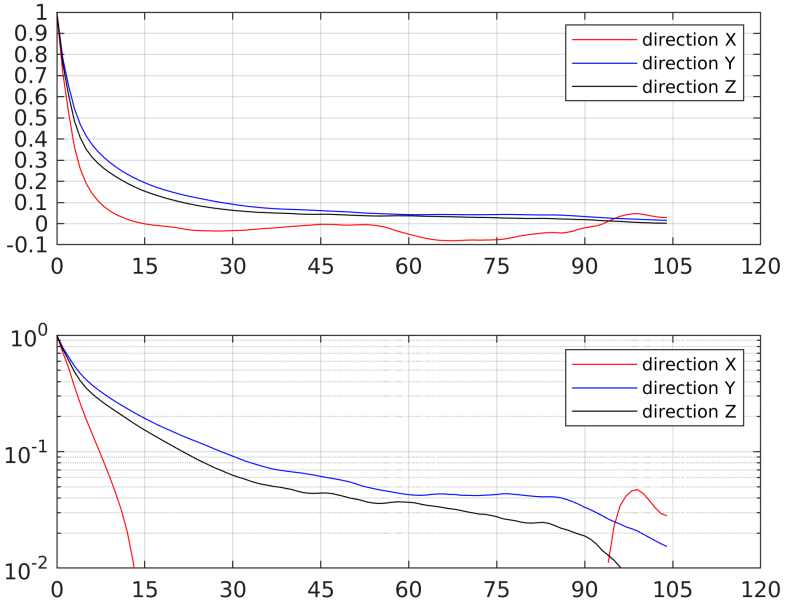



FIGURE 5.16 – Corrélation spatiale du résidu final dans les directions $x$, $y$ et $z$ des tomographies.

Des tracés de corrélation spatiale en fonction de la longitude et de la colatitude $(\phi, \theta)$ pour des distances de 8 à 100 voxels sont donnés en figure 5.17 pour l'échantillon à l'état intermédiaire. La barre de couleur à droite de ces figures indique la valeur de la corrélation $R$. Le même type d'illustration est donnée en figure 5.18 pour l'échantillon à l'état final.

Les figures 5.17 et 5.18 donnent accès aux directions principales de la corrélation spatiale pour les deux échantillons. À l'état intermédiaire (figure 5.17), un minimum existe près du pôle (direction $z$) ; un maximum ($\Phi$=47°) et un point selle ($\Phi$=-43°) sont visibles dans le plan équatorial. À l'état final, (figure 5.18), on observe un maximum et un minimum dans la région équatoriale, et un point selle proche du pôle, grossièrement alignés avec les axes $y$, $z$ et $x$, respectivement.

Ces directions principales peuvent être comparées aux directions propres des tenseurs de conductivité macroscopiques obtenus par résolution de l'équation de Laplace dans des blocs représentatifs extraits des tomographies dans le cas où la conductivité du solide excède fortement celle du gaz. Ces tenseurs seront présentés en section 8.1. Ces directions sont indiquées dans les figures 5.17 et 5.18 et sont en très bon accord avec les directions principales de la corrélation. En outre, il y a correspondance entre les directions associées aux corrélations et conductivités maximales, minimales et intermédiaires, respectivement. Il existe donc une relation forte et directe entre les anisotropies de la géométrie et de la conductivité macroscopique.

Les directions principales révélées par les figures 5.17 et 5.18 ne sont pas alignées avec les axes des coordonnées. Par exemple, le maximum ($\Phi$=47°) et le point selle ($\Phi$=-43°) dans le plan équatorial observés en figure 5.17 sont orientés approximativement selon les diagonales entre les axes $x$ et $y$, et de ce fait, les corrélations mesurées selon ces axes apparaissent identiques à celles décrites par la figure 5.15. Les corrélations mesurées selon les axes $x$, $y$ et $z$ (figures 5.15 et 5.16) ne rendent donc pas bien compte de l'anisotropie des corrélations, et une mesure selon les directions principales, qui révèle toute l'amplitude des variations directionnelles, est préférable. Cette mesure est possible après identification des directions principales. Comme les directions des extrema (et surtout du point selle) sont difficiles à situer précisément dans les figures 5.17 et 5.18, et fluctuent légèrement selon la distance considérée, on considère que les directions propres de la conductivité, aisées à déterminer sans ambiguïté, en constituent une bonne approximation.

La longitude et la colatitude de ces directions principales sont reportées dans le tableau 5.2 et les corrélations mesurées dans ces directions sont tracées dans les figures 5.19 et 5.20. On observe notamment en figure 5.19 la distinction entre les corrélations maximale et intermédiaire qui n'était pas décelable en la figure 5.17.

On outre, la figure 5.20 révèle nettement un caractère multi-échelle. À courte distance, les courbes pour les trois directions principales sont proches, avec des pentes à l'origine raides et similaires, ce qui traduit une quasi-isotropie. A plus grande distance, l'anisotropie se développe, avec des décroissances exponentielles des corrélations plus lentes et différentes selon les directions. Ceci peut être relié aux observa-

tions visuelles faites en figure 5.14. La pente initiale est reliée à la densité volumique d'interface vide/solide par

$$2\Phi\ (1-\Phi)\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\ R_Z(u_{\boldsymbol{p}})_{|u=0} = -\frac{A_{\boldsymbol{p}}}{\mathcal{V}} \tag{5.3}$$

où $A_{\boldsymbol{p}}$ est l'aire interfaciale projetée selon la direction $\boldsymbol{p}$, dans un volume $\mathcal{V}$, $\Phi$ est la porosité. La densité d'interface résulte principalement de la grande quantité de petites bulles, qui ne présentent pas une anisotropie notable. À plus grande distance, la corrélation prend en compte les grandes structures, *i.e.* les plus grandes bulles visibles en figure 5.14, dont le caractère asphérique est très marqué.

On peut définir une longueur (directionnelle) de corrélation de deux façons différentes, qui rendront compte d'aspects différents. En premier lieu, la longueur $l_{c,0}$ peut être définie à partir de la pente à l'origine, dominée par les structures aux plus petites échelles

$$l_{c,0}(\boldsymbol{p}) = \left[\frac{\mathrm{d}R_Z(u\boldsymbol{p})}{\mathrm{d}u}\right]^{-1} \tag{5.4}$$

Par ailleurs, une longueur intégrale $l_{c,I}$ prenant en compte les plus grandes échelles peut être définie par

$$l_{c,I}(\boldsymbol{p}) = \int_0^\infty R_Z(u\boldsymbol{p})\mathrm{d}u \tag{5.5}$$

Ces deux longueurs mesurées selon les directions principales sont données dans la table 5.2. On observe bien une importante disparité des longueurs intégrales, résultant de l'anisotropie des plus grosses bulles, et une dispersion bien moindre des longueurs déduites de la pente à l'origine.

Bien que la figure 5.13 suggère le même type de distinction entre deux tailles de bulles, très allongées pour les plus grandes, ce caractère multi-échelle est moins évident dans les corrélations de la figure 5.19. Si l'anisotropie liée aux grandes structures est nettement visible, la distinction entre deux plages de distance avec des régimes de décroissance différents (et notamment avec des pentes initiales similaires) n'est pas nette. Ceci tient simplement à la beaucoup plus faible fraction volumique de petites bulles (voir plus loin, table 5.3), qui ne dominent donc pas la surface volumique et n'imposent pas par elles-mêmes les pentes à l'origine. Toutefois, on verra en section 5.4 que l'évaluation séparée des corrélations associées aux structures méso- et macroscopiques (dont les corrélations globales des figures 5.19 et 5.20 sont des combinaisons) confirme que les petites structures présentent dans tous les cas une anisotropie très inférieure à celle des grandes.

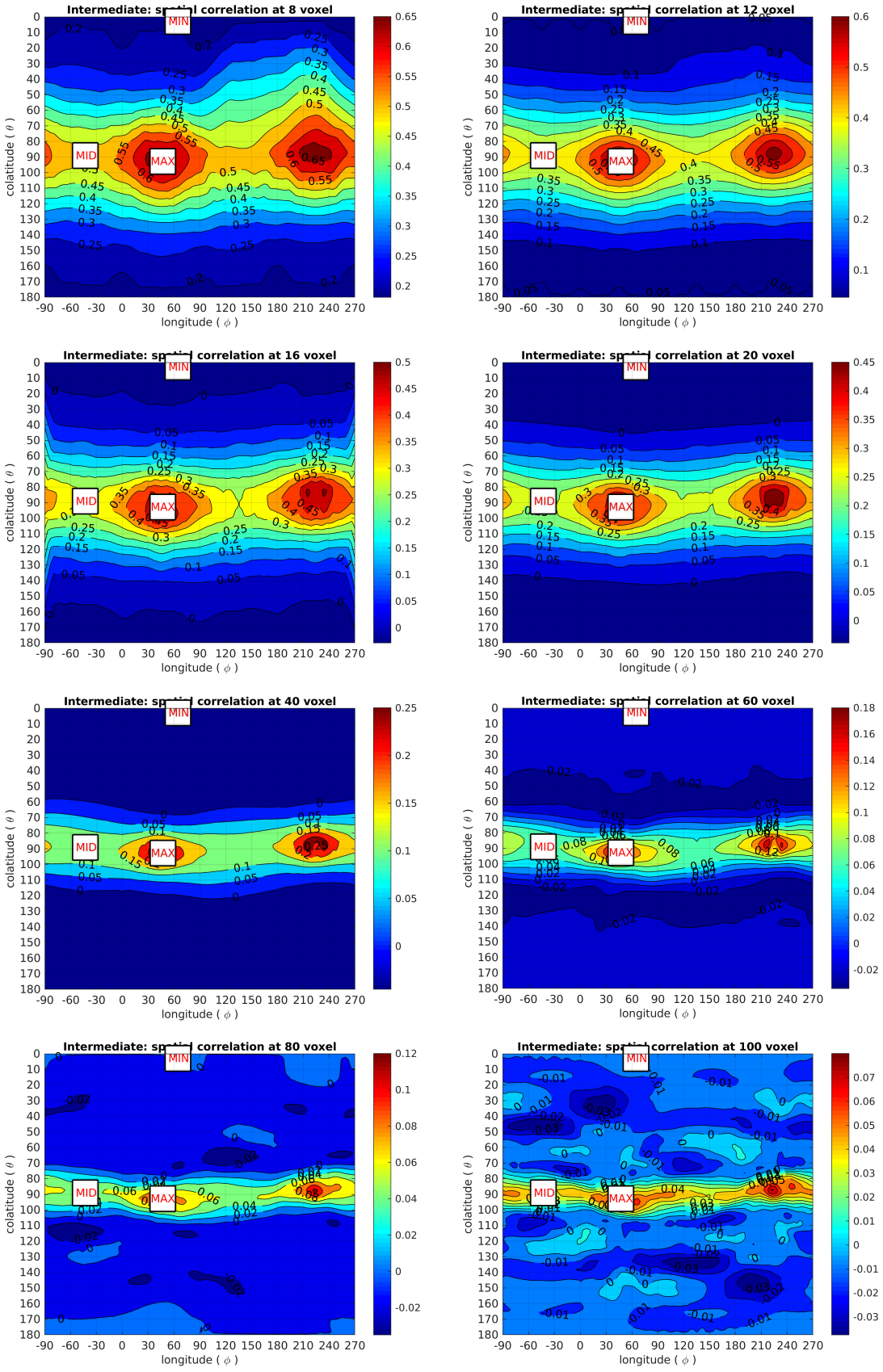



FIGURE 5.17 – Fonction de corrélation spatiale complète de l'échantillon EVA-ATH à l'état intermédiaire pour des distances de 8, 12, 16, 20, 40, 60, 80 et 100 voxel. Les trois étiquettes indiquent les directions propres du tenseur de conductivité effective (voir section 8.1).

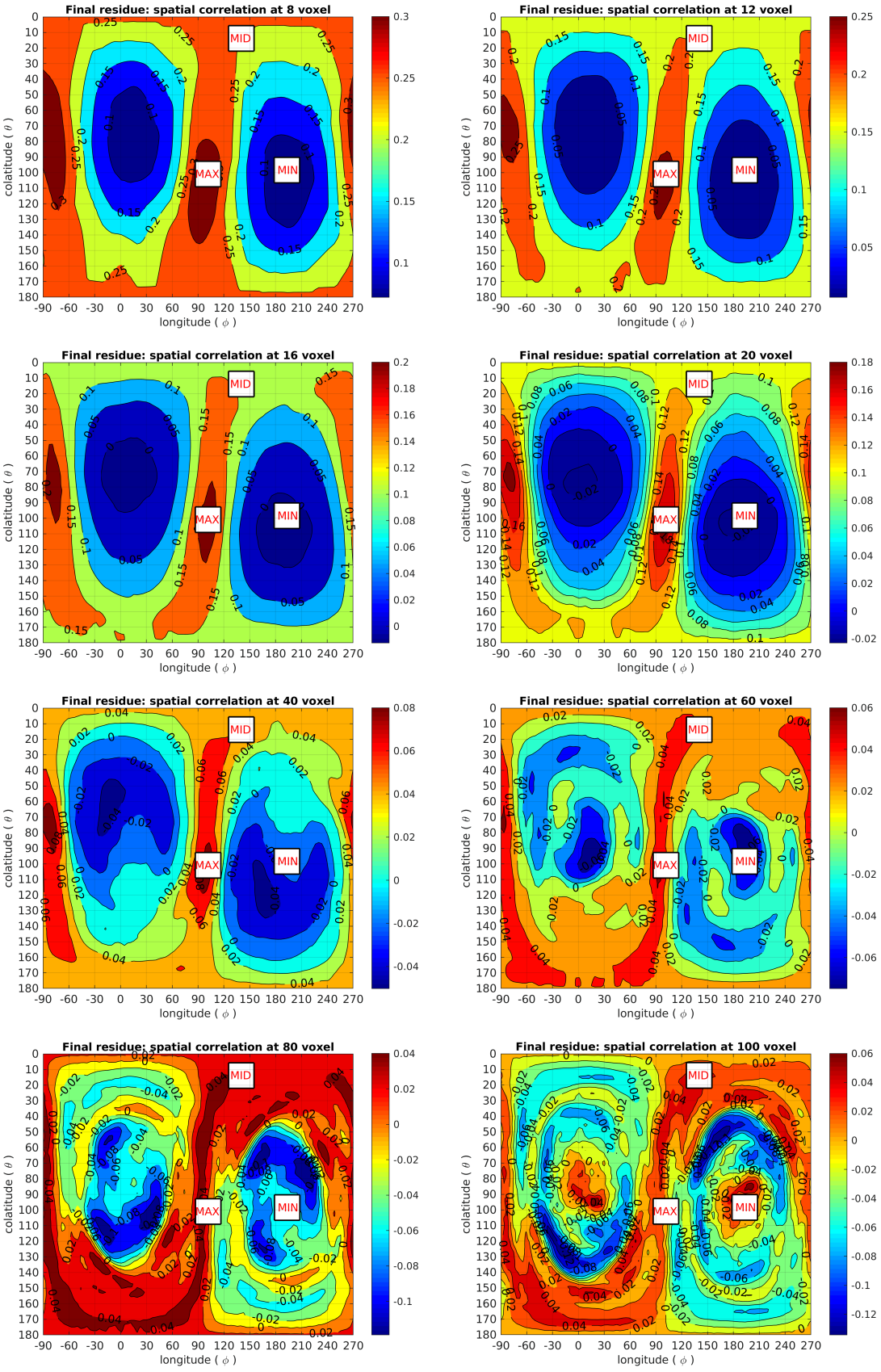



FIGURE 5.18 – Fonction de corrélation spatiale complète de l'échantillon EVA-ATH à l'état final pour des distances de 8, 12, 16, 20, 40, 60, 80 et 100 voxel. Les trois étiquettes indiquent les directions propres du tenseur de conductivité effective (voir section 8.1).

TABLE 5.2 – Les directions principales d'anisotropie et les longueurs de corrélation correspondantes du mélange EVA-ATH

| Echantillon | direction | longitude ° | colatitude ° | $l_{c,0}$ (5.4) | $l_{c,I}$ (5.5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Intermédiaire | Max | 47 | 93 | 10.2 | 31.0 |
| Intermédiaire | Mid | -43(137) | 89 | 7.9 | 17.9 |
| Intermédiaire | Min | 65 | 3 | 5.2 | 4.5 |
| Final | Max | 102 | 101 | 4.8 | 12.3 |
| Final | Mid | 140 | 14 | 4.6 | 10.7 |
| Final | Min | 193 | 98 | 3.5 | 2.9 |

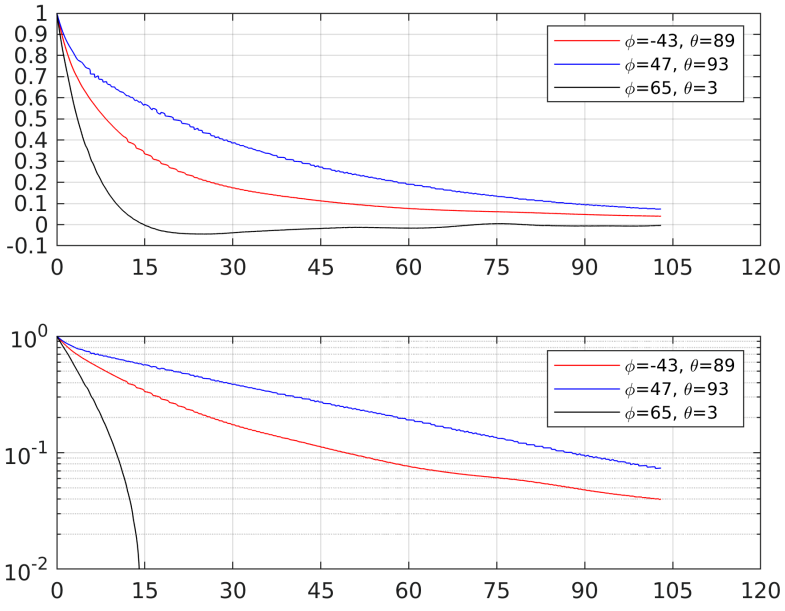



FIGURE 5.19 – Fonction de corrélation mesurée dans les directions principales pour l'échantillon intermédiaire , en fonction de la distance exprimée en voxel.

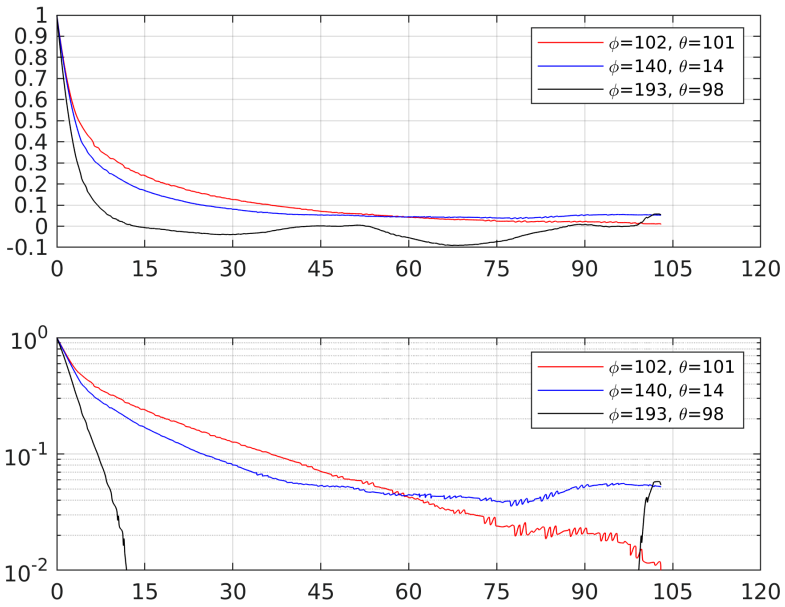



FIGURE 5.20 – Fonction de corrélation mesurée dans les directions principales pour le résidu final, en fonction de la distance exprimée en voxel.

## 5.4 Analyse morphologique détaillée du matériau EVA-ATH dans les deux états caractérisés par la tomographie

L'examen visuel des figures 5.13 et 5.14 révèle l'existence d'une structure multi-échelle. Il semble exister deux populations d'inclusions (ou bulles), de tailles typiques assez différentes, constituant ce que l'on appellera la méso- et macro-porosité. Il convient de rappeler que la résolution ($10\mu$m) de l'image ne permet pas de distinguer les structures aux échelles inférieures. Toutefois, un bilan de masse/volume permet d'établir que la porosité totale du matériau dégradé ne peut pas se limiter aux méso et macro porosité visibles dans les tomographies, et que le solide apparent englobant les méso et macro bulles doit nécessairement contenir des inclusions gazeuses plus petites, qu'on appellera micro porosité (chapitre 7).

On note aussi que ces bulles présentent une forme anisotrope, dont l'élongation semble augmenter avec leur taille. Dans ce qui suit, on introduit d'abord une méthodologie de classification granulométrique de l'espace des pores. On étudie ensuite la distribution de tailles des bulles. Enfin, on quantifie et modélise leur anisotropie. Comme on le verra, l'examen quantitatif ne confirme pas ce caractère bimodal suggéré par l'examen visuel. Le spectre des tailles de bulles est plutôt continu, couvrant probablement tout le spectre des micro-, méso- et macro-porosités, avec une asphéricité croissant avec leur taille. Néanmoins, on conservera pour la modélisation cette vision bimodale, qui constitue une modélisation simple du spectre continu. Nous distinguons donc la macro-porosité, constituée de bulles dont l'épaisseur excède $60\mu$m et dont l'anisotropie sera quantifiée, et la méso-porosité regroupant les bulles plus

petites, que l'on considérera comme sphériques. Tous ces pores résident dans une phase solide apparente, dont la nature est abordée un peu plus loin.

### 5.4.1 Spectre granulométrique de l'espace des pores

La mesure de la granulométrie des pores de nos échantillons est basée sur le concept de rayon de couverture $R_c$ [167, 168], dont la définition précise est donnée en section 3.2.3, mais qui essentiellement associe à chaque point "l'épaisseur" de l'espace des pores dans son voisinage. Des exemples de la distribution de $R_c$ sont donnés dans les figures 5.21 et 5.22. Rappelons que la détermination de $R_c$, comme tous les traitements effectués dans les tomographies, est réalisée en 3D. Ceci explique que des valeurs assez faibles de $R_c$ soit observées dans certains pores présentant une section importante dans ces plans de coupes ; elles résultent de la proximité de solide dans la troisième dimension.
Les histogrammes de $R_c$ pour nos deux échantillons sont donnés dans figure 5.23.

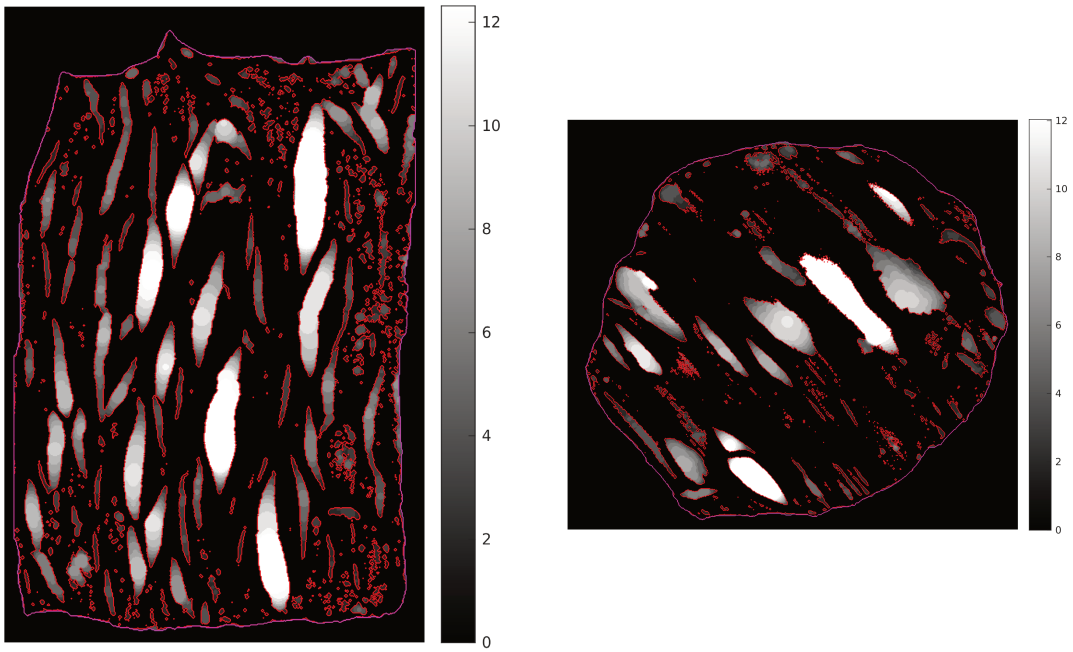



FIGURE 5.21 – Distribution de $R_c$ dans les pores de l'échantillon à l'état intermédiaire : section perpendiculaire à la direction $x$ (gauche) et $z$ (droite). La barre de couleur indique la valeur de $R_c$. La ligne rouge indique le contour de la phase solide. La ligne violette indique le contour extérieur de l'échantillon.

### 5.4.2 Séparation en méso et macro-porosité

Comme mentionné plus haut, l'examen visuel des figures 5.13 et 5.14 révèle l'existence d'une structure multi-échelle, et il semble qu'il existe deux populations de bulles présentant des tailles typiques assez nettement séparées, que l'on appellera mésobulles (plutôt sphériques) et macrobulles (anisotropes). Rappelons qu'une microporosité existe également à une échelle inférieure dans le solide apparent, non décelable dans les tomographies. En outre, un argument physique prenant en compte la

tension superficielle du polymère fondu (Annexe A.2) montre qu'une transition doit effectivement exister entre les plus petites bulles dont la sphéricité est assurée et les plus grandes qui peuvent se déformer, ce qui est conforme aux observations visuelles.

Les histogrammes de la distribution de $R_c$ dans la phase gazeuse décrits en figure 5.23 ne font pas apparaître clairement un caractère bimodal. En particulier, on n'observe pas de manière évidente un minimum séparant deux populations. Ce dernier point peut résulter en partie d'un manque de résolution spatiale. Il existe une forte population de bulles caractérisées par $R_c \leq 3$, qui correspondrait à la population des mésobulles. Une chute brutale est observée entre les populations des intervalles $[1.5 \leq R_c < 2.5]$ et $[2.5 \leq R_c < 3.5]$, qui pourrait correspondre à la séparation entre deux échelles. Notons qu'en pratique, c'est le carré $R_c^2$ du rayon de couverture qui est mesuré (nombre entier en unités de taille de voxel), ce qui fournit une gradation plus fine que les histogrammes par plus proches valeurs entières de $R_c$ décrits en figure 5.23. Malgré cela, un manque de résolution, auquel s'ajoute à une certaine variabilité spatiale aléatoire de la géométrie du matériau, peut masquer l'existence d'un minimum dans la distribution de $R_c$ qui se situerait entre 2.5 et 3.

Pour la poursuite de l'analyse et la formulation d'un modèle géométrique, nous allons donc retenir l'hypothèse simplificatrice du caractère bimodal avec séparation d'échelle. Notons que sa validité sera soumise *a posteriori* à la comparaison aux observations visuelles (figures 5.24 à 5.27 et 5.37, par exemple), et à la confrontation des corrélations spatiales mesurées aux deux échelles avec la transition attendue (Annexe A.2) et visuellement observée de l'isotropie vers l'anisotropie (figure 5.28 à 5.31).

La séparation entre méso et macro-porosité est opérée à l'aide d'un critère $R_c \leq R_{c,s}$

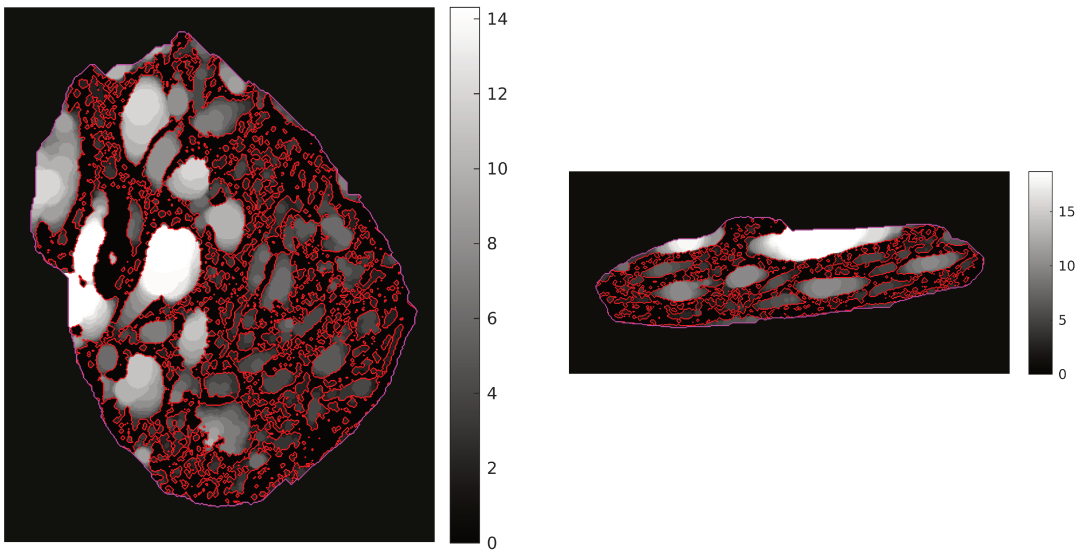



FIGURE 5.22 – Distribution de $R_c$ dans les pores de l'échantillon à l'état final : section perpendiculaire à la direction $x$ (à gauche) et $z$ (à droite). La barre de couleur indique la valeur de $R_c$. La ligne rouge indique le contour de la phase solide. La ligne violette indique le contour extérieur de l'échantillon

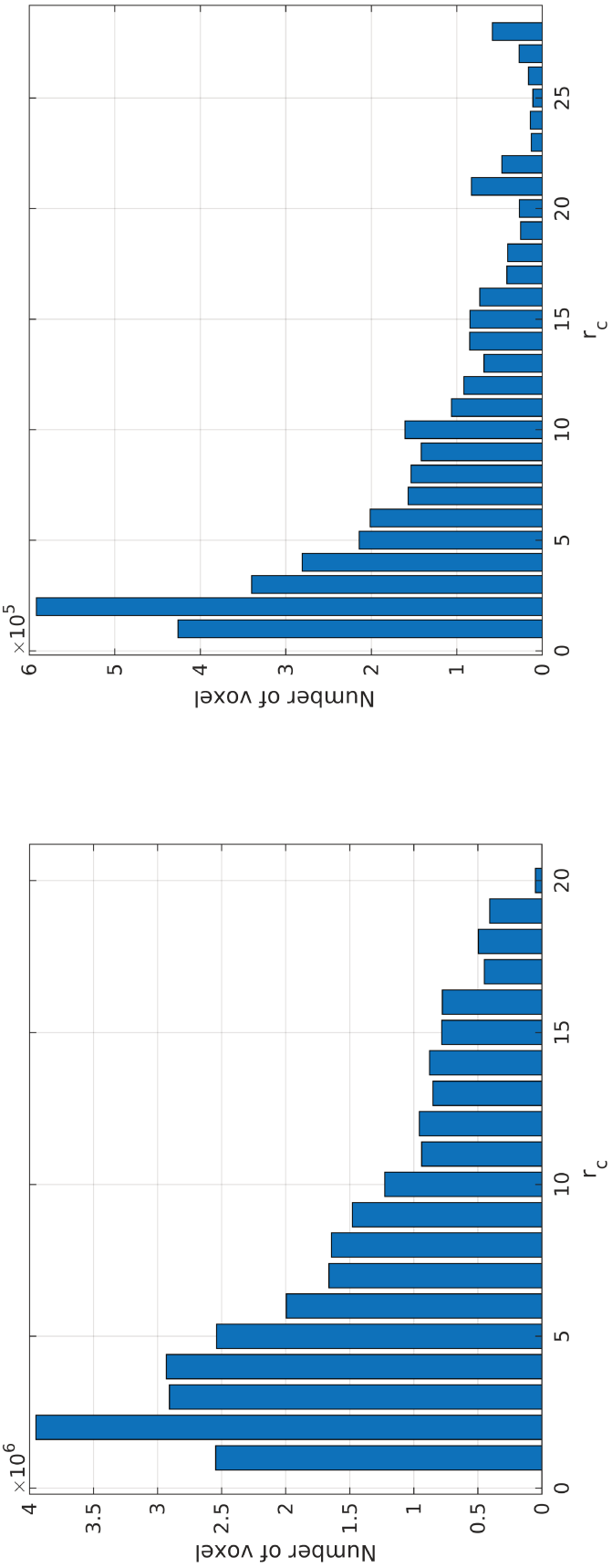



FIGURE 5.23 – Histogrammes en volume du rayon de couverture $R_c$, pour l'échantillon à l'état intermédiaire (à gauche) et à l'état final (à droite).

ou $R_c > R_{c,s}$, où $R_{c,s}$ est un seuil prescrit. Au vu des figures 5.13 et 5.14, les valeurs $R_{c,s} = 2.5$ et 3 tailles de voxel ont été testées, le choix final devant dépendre des vraisemblances respectives des résultats. Les méso et macro-porosités qui en résultent sont données dans le tableau 5.3, avec bien sûr une méso-porosité un peu plus importante pour la plus grande valeur de $R_{c,s}$.

Des visualisations des séparations correspondantes sont fournies dans les figures 5.24 à 5.27 pour quelques exemples de plans de coupes. Ce qui est classé en méso et macropores apparaît en blanc et en rouge, respectivement. L'aspect général correspond dans tous les cas à la perception visuelle, avec quelques différences. Des petites zones blanches apparaissent aux extrémités effilées de macrobulles très allongées (surtout dans les figures 5.24 et 5.25). Ceci est un défaut, qui résulte du caractère semi-local de la définition de $R_c$. Ce rayon mesure "l'épaisseur" d'un pore en prenant en compte le voisinage du point considéré, mais pas une connexion éventuelle d'un espace confiné à un pore plus important. Toutefois, la fraction volumique des régions litigieuses est très faible. Par ailleurs, des zones blanches assez étendues sont parfois observées, qu'on aurait tendance à ranger dans la macroporosité. Ceci résulte du caractère 3D de l'évaluation de $R_c$, sensible par conséquent à la présence de solide dans un plan de coupe voisin, et n'est donc pas un défaut. Ces figures ne fournissent pas d'argument net pour trancher entre $R_{c,s}$= 2.5 ou 3. Notons qu'en revanche, des figures du même type obtenues avec $R_{c,s}$= 2.5 ou $R_{c,s}$ >3 ne présentent pas un aspect visuellement satisfaisant.

Les fonctions de corrélation spatiales ont été mesurées en considérant séparément les méso et macroporosités, selon les directions principales indiquées en table 5.2. Concernant la macro-porosité, la mesure consiste simplement en l'application de la définition de la fonction de corrélation (5.2), en assimilant les mésopores ($R_c \leq R_{c,s}$) à du solide ($Z$=0). Pour la mésoporosité, la mesure repose également sur la définition (5.2), en restreignant les prises de moyenne aux paires de points ($i$,$j$,$k$) et ($i+u$,$j+v$,$k+w$) dont aucun des membres n'appartient à un macropore. Les résultats pour $R_{c,s}$=3 sont tracés dans les figures 5.28 à 5.31.

La figure 5.31 démontre clairement la quasi-isotropie des mésopores à cette échelle dans l'état final (à comparer à la corrélation globale dans la figure 5.20). Les corrélations sont identiques selon toutes les directions jusqu'à une distance de l'ordre de 5 voxels, où la corrélation ne vaut plus qu'environ 0.1. Au-delà, une anisotropie réapparaît, avec une décroissance lente à des taux différents selon la direction. Les courbes logarithmiques de la figure 5.31 dans la plage au-delà de 5 voxels sont quasiment superposables aux courbes correspondantes de la figure 5.20, diminuées d'un facteur environ 6. Il s'agit donc d'un écho de la macro-structure (soit du fait de l'imperfection technique de la séparation effectuée, soit plus probablement du fait que le caractère bimodal est une simplification excessive). Le même commentaire est possible à propos de la figure 5.30, pour les mésopores dans l'état intermédiaire (à comparer à la corrélation globale dans la figure 5.19), quoique l'effet soit moins net. Ici aussi, les parties initiales des courbes de figure 5.30 sont beaucoup plus proches qu'en figure 5.19.

Pour la macroporosité, les fonctions de corrélation tracées en figures 5.28 et 5.29 sont semblables aux fonctions de corrélation globales tracées en figures 5.19 et 5.19. En particulier, les figures 5.28 (macroporosité) et 5.19 (global) sont presque identiques, du fait de la faible valeur de la mésoporosité dans l'état intermédiaire.

Les longueurs de corrélation associées aux deux échelles sont données en table 5.4. Les longueurs de corrélation associées aux mésopores, entre 2.0 et 3.8 et pour l'échantillon à l'état intermédiaire et entre 2.4 et 3.1 pour l'échantillon à l'état final, correspondent bien au critère $R_{c,s}$ que l'on a imposé pour la séparation de méso et macro-porosité. De plus, la similitude des longueurs de corrélations correspondant aux mésopores montre que l'anisotropie de ces derniers est très faible. En revanche, une forte anisotropie est remarquée dans les macropores : la plus longue longueur de corrélation est environ 6 et 4.5 fois plus grande que la plus courte pour l'échantillon à l'état intermédiaire et à l'état final, respectivement.

A ce stade, les mesures effectuées avec les seuils $R_{c,s}$= 2.5 et 3 ne fournissent pas de critère pour préférer une valeur plutôt que l'autre, pas plus que la poursuite de la comparaison pour certaines étapes ultérieures des traitement (non décrites ici). Nous retenons donc dans toute la suite la valeur $R_{c,s}$= 3.

TABLE 5.3 – La porosité totale et les méso, macro porosité distinguée par $R_c$ des deux échantillons caractérisés par tomographie

| Échantillon | porosité apparente | seuil $R_c$ | méso porosité | macro porosité |
|---|---|---|---|---|
| Intermédiaire | 0.2570 | 2.5 | 0.0567 | 0.2003 |
| Intermédiaire | 0.2570 | 3.0 | 0.0715 | 0.1855 |
| Résidu final | 0.5190 | 2.5 | 0.1475 | 0.3715 |
| Résidu final | 0.5190 | 3.0 | 0.1782 | 0.3408 |

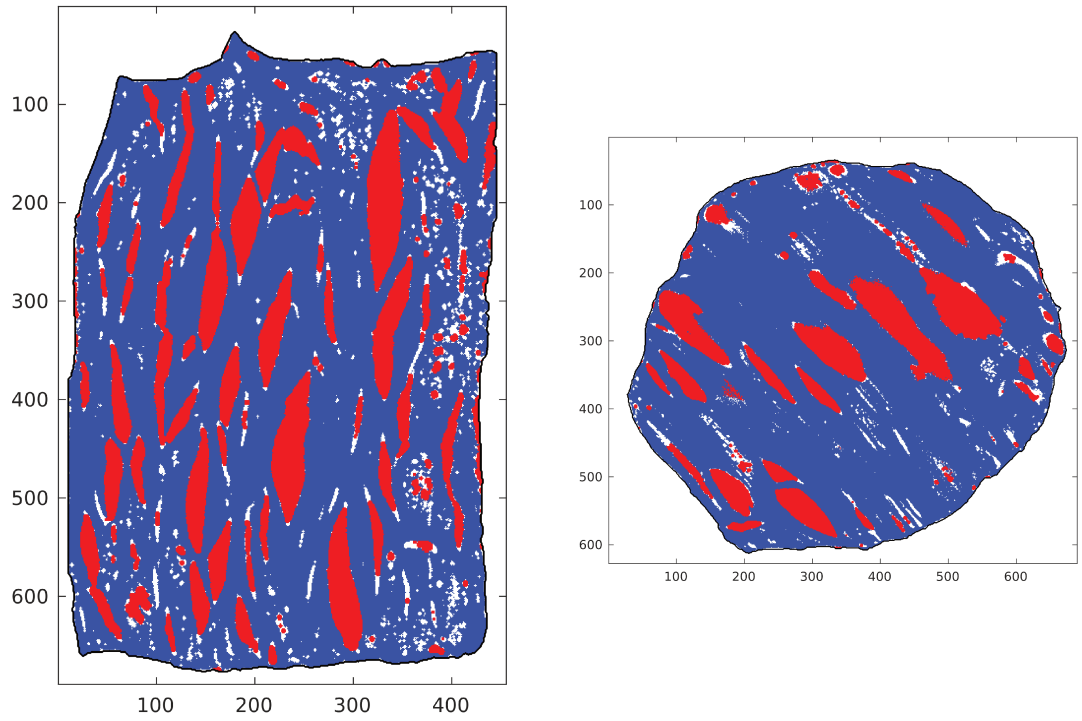



FIGURE 5.24 – Illustration des mésopores (blanc), macropores (rouge) et de la phase solide (bleu) dans l'échantillon intermédiaire avec seuil $R_c$ à 2.5 voxel : section perpendiculaire à la direction $x$ (gauche) et $z$ (droit). Le contour est décrit par une ligne noire.

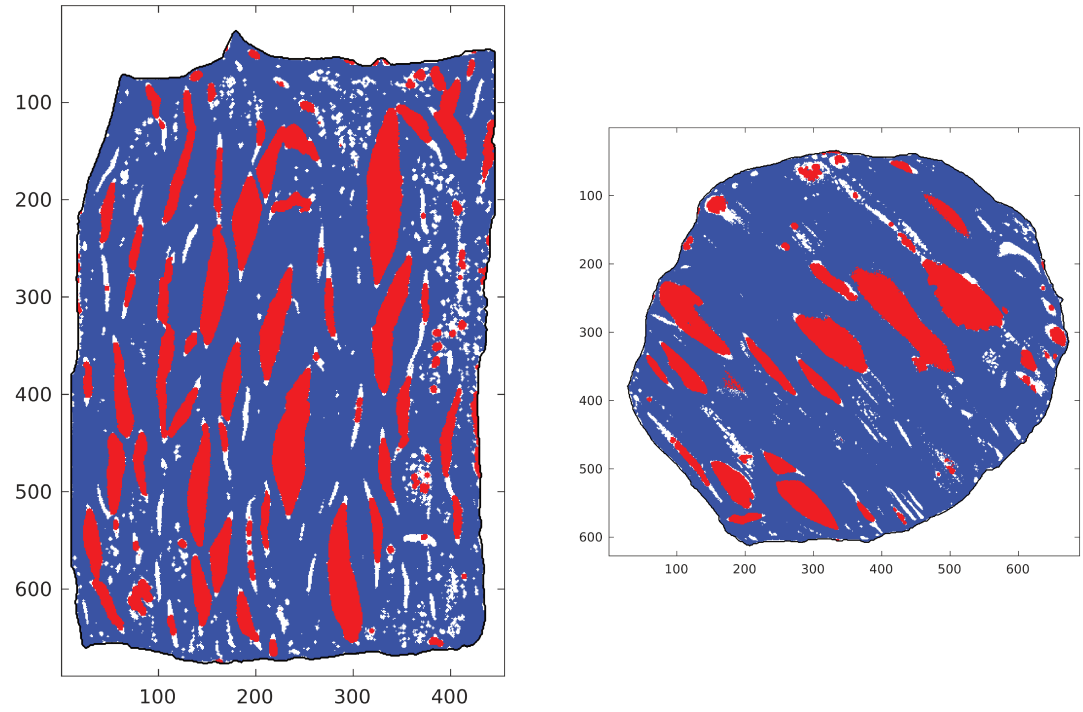



FIGURE 5.25 – Illustration des mésopores (blanc), macropores (rouge) et de la phase solide (bleu) dans l'échantillon intermédiaire avec seuil $R_c$ à 3.0 voxel : section perpendiculaire à la direction $x$ (gauche) et $z$ (droit). Le contour est décrit par une ligne noire.

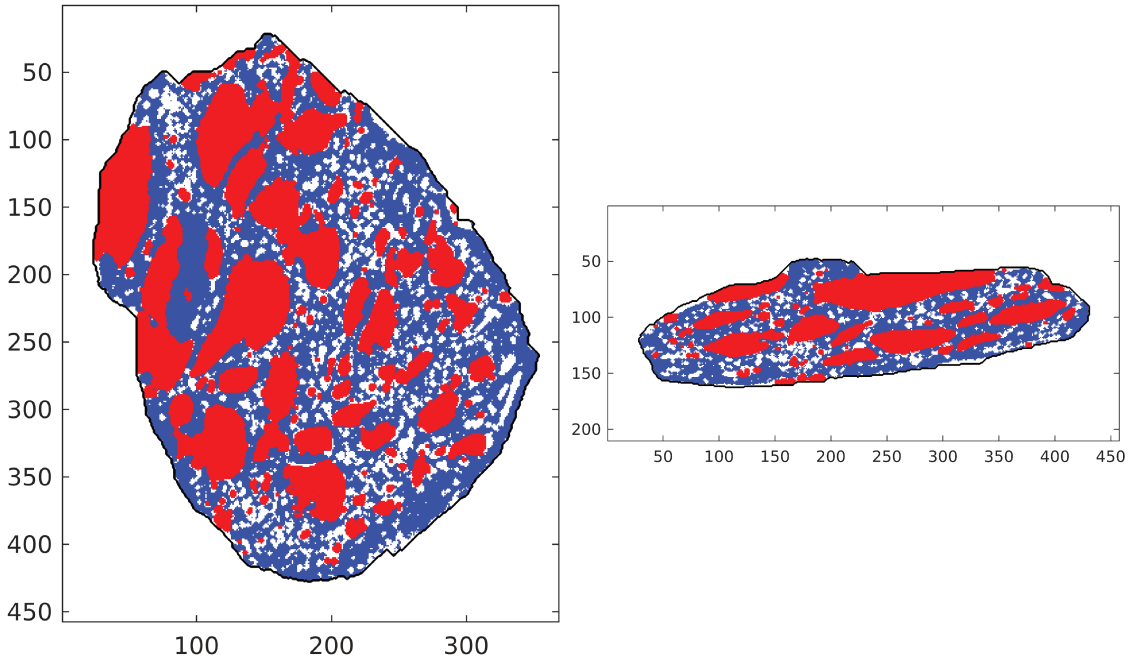



FIGURE 5.26 – Illustration des mésopores (blanc), macropores (rouge) et de la phase solide (bleu) dans l'échantillon de résidu final avec seuil $R_c$ à 2.5 voxel : section perpendiculaire à la direction $x$ (gauche) et $z$ (droit). Le contour est décrit par une ligne noire.

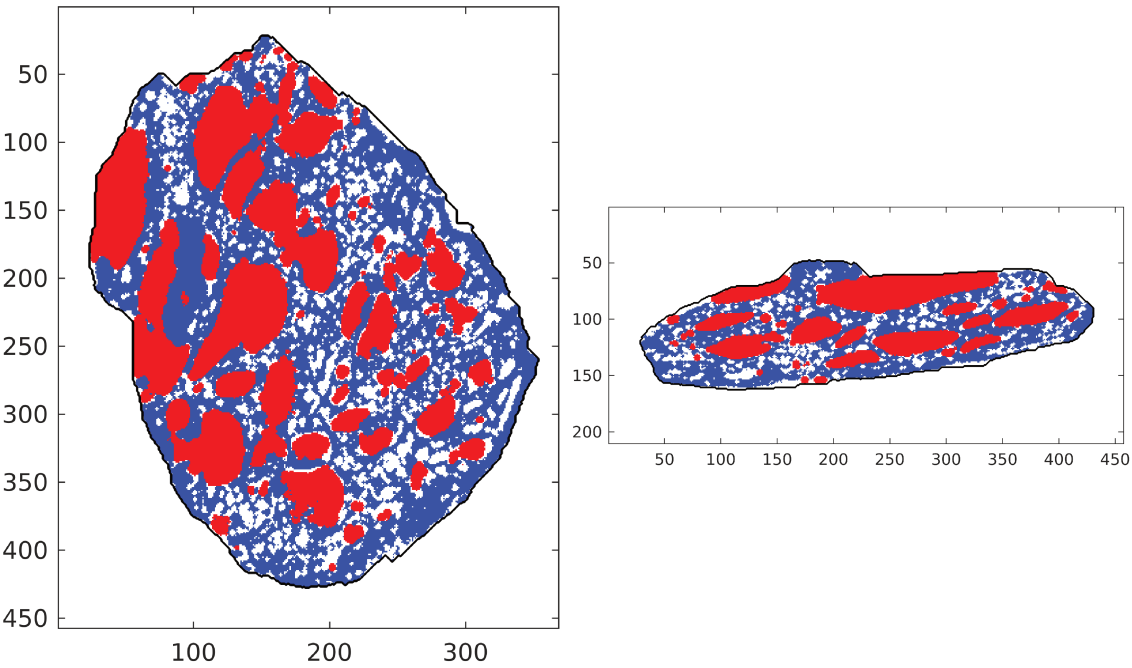



FIGURE 5.27 – Illustration des mésopores (blanc), macropores (rouge) et de la phase solide (bleu) dans l'échantillon de résidu final avec seuil $R_c$ à 3 voxel : section perpendiculaire à la direction $x$ (gauche) et $z$ (droit). Le contour est décrit par une ligne noire.

TABLE 5.4 – Longueurs de corrélation dans les macro et mésopores des états intermédiaire et final des matériaux EVA-ATH caractérisées par tomographie. La longueur de corrélation correspond à $l_{c,0}$ (5.4) pour les méso-pores et à $l_{c,I}$ (5.5) pour les macro-pores.

| Echantillon | Echelle | $R_{c,s}$ | direction ($\Phi$, $\theta$) | longueur de corrélation |
|---|---|---|---|---|
| Intermédiaire | macro pore | 2.5 | 47°, 93° | 36.3 |
| Intermédiaire | macro pore | 2.5 | -43°, 89° | 22.6 |
| Intermédiaire | macro pore | 2.5 | 65°, 3° | 5.9 |
| Intermédiaire | macro pore | 3.0 | 47°, 93° | 37.7 |
| Intermédiaire | macro pore | 3.0 | -43°, 89° | 24.1 |
| Intermédiaire | macro pore | 3.0 | 65°, 3° | 6.3 |
| Intermédiaire | méso pore | 2.5 | 47°, 93° | 3.2 |
| Intermédiaire | méso pore | 2.5 | -43°, 89° | 2.7 |
| Intermédiaire | méso pore | 2.5 | 65°, 3° | 2.0 |
| Intermédiaire | méso pore | 3.0 | 47°, 93° | 3.8 |
| Intermédiaire | méso pore | 3.0 | -43°, 89° | 3.1 |
| Intermédiaire | méso pore | 3.0 | 65°, 3° | 2.3 |
| Final | macro pore | 2.5 | 102°, 101° | 21.1 |
| Final | macro pore | 2.5 | 140°, 14° | 17.7 |
| Final | macro pore | 2.5 | 193°, 98° | 4.7 |
| Final | macro pore | 3.0 | 102°, 101° | 23.4 |
| Final | macro pore | 3.0 | 140°, 14° | 19.4 |
| Final | macro pore | 3.0 | 193°, 98° | 5.2 |
| Final | méso pore | 2.5 | 102°, 101° | 2.7 |
| Final | méso pore | 2.5 | 140°, 14° | 2.8 |
| Final | méso pore | 2.5 | 193°, 98° | 2.4 |
| Final | méso pore | 3.0 | 102°, 101° | 3.0 |
| Final | méso pore | 3.0 | 140°, 14° | 3.1 |
| Final | méso pore | 3.0 | 193°, 98° | 2.5 |

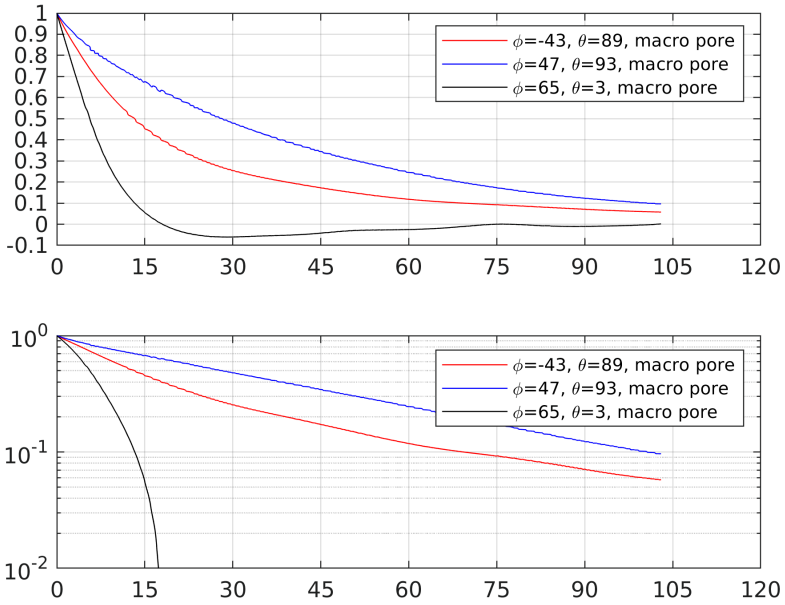



FIGURE 5.28 – Fonction de corrélation mesurée pour dans les direction principales pour les macropores de l'échantillon à l'état intermédiaire, en fonction de la distance exprimée en voxel.

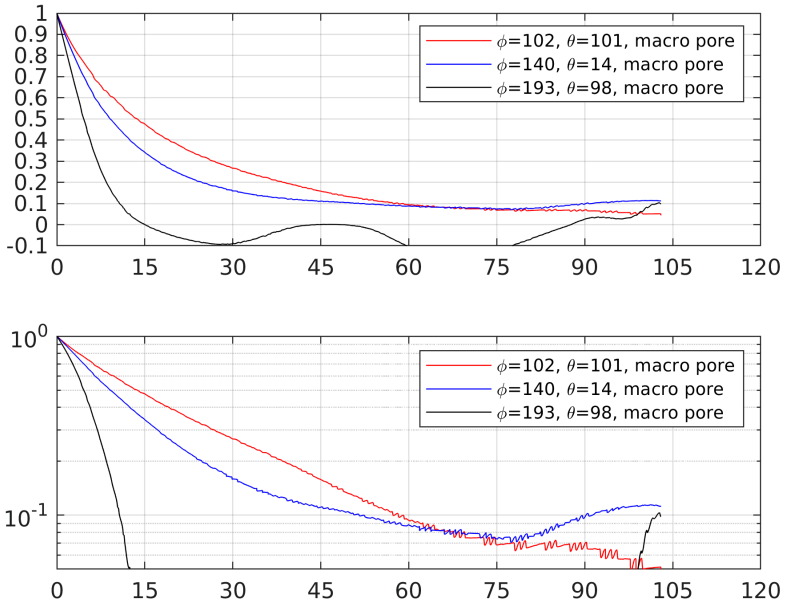



FIGURE 5.29 – Fonction de corrélation mesurée pour dans les direction principales pour les macropores de l'échantillon du résidu final, en fonction de la distance exprimée en voxel.

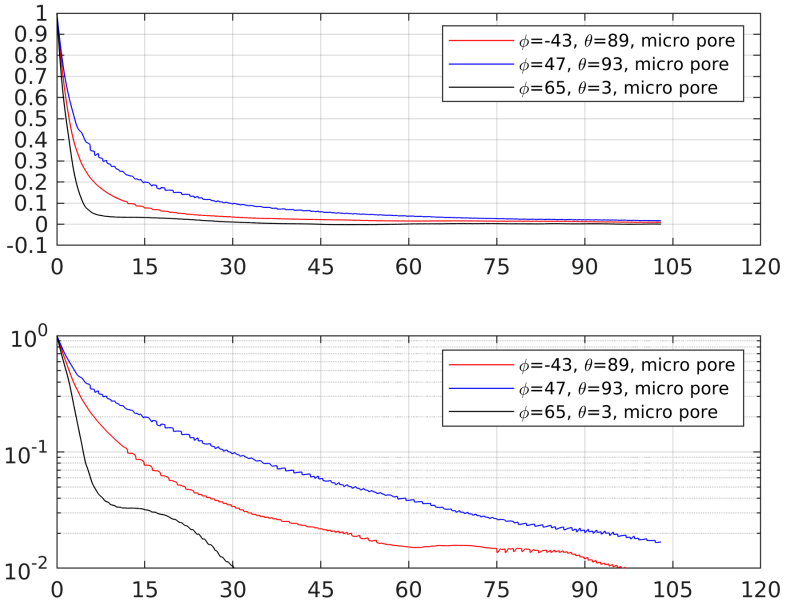



FIGURE 5.30 – Fonction de corrélation mesurée pour dans les direction principales pour les mésopores de l'échantillon à l'état intermédiaire, en fonction de la distance exprimée en voxel.

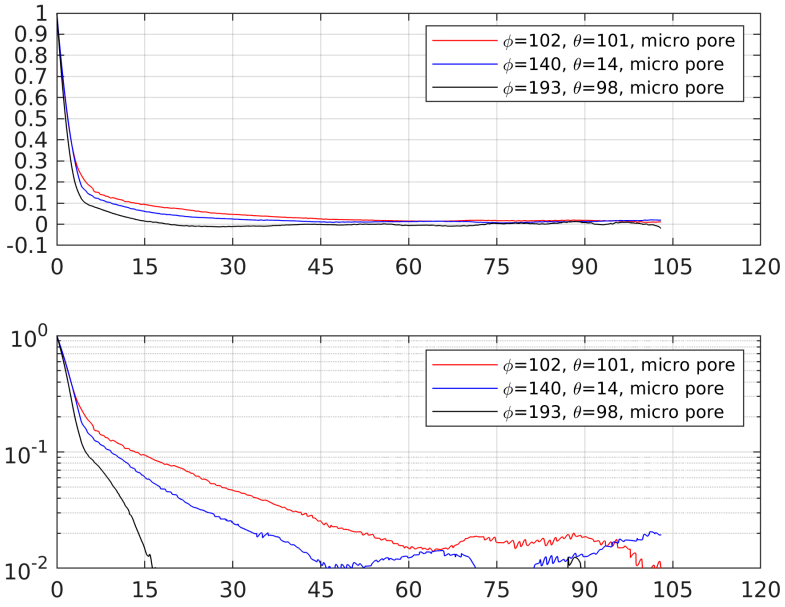



FIGURE 5.31 – Fonction de corrélation mesurée pour dans les direction principales pour les mésopores de l'échantillon du résidu final, en fonction de la distance exprimée en voxel

### 5.4.3 Segmentation et taille des inclusions individuelles

La segmentation des images, c'est-à-dire l'identification individuelle des pores dans le champ 3D a été réalisée à l'aide de l'outil PERCOLF (voir section 3.2.3) qui permet d'identifier et de labelliser les bulles individuelles dans nos échantillons. Il est ensuite possible de caractériser la distribution en volume des bulles, ce que nous montrons dans cette section, ainsi que leur distribution en forme (section 5.4.4).

Une illustration de la distribution du volume des pores dans les deux échantillons en fonction de la fréquence relative des pores est donnée en figure 5.32. La fréquence relative des pores est définie comme le nombre des pores dont le volume est identique, normé par le nombre total des pores dans l'échantillon caractérisé. Cette définition permet de rendre comparables les distributions des pores dans les deux échantillons. En présentant ensemble les distributions du volume des pores dans l'échantillon à l'état intermédiaire et à l'état final, on perçoit qu'elles respectent des lois de distribution similaires, que l'on peut exprimer sous forme d'une loi de puissance : $f \approx 1.03\,\mathcal{V}^{-1.55}$, avec $f$ la fréquence relative des pores et $\mathcal{V}$ le volume des pores individuels, dans une plage de volume de 1 à environ $10^3$.

On peut observer que les pores de grande taille ne coïncident plus avec cette loi de distribution. Ceci peut être expliqué d'une part par le nombre très petit de grande pores, statistiquement non représentatifs, et d'autre part par la superposition de pores qui ne sont pas distingués par notre segmentation. Certains grands pores sont en effet constitués de plusieurs petits pores en coalescence partielle (section 5.4.4).

Il est à noter que la distribution de la figure 5.32 et sa forme en loi-puissance ne présente pas de rupture en passage du volume correspondant à une sphère de rayon $R_c$=3.0 ($\mathcal{V}$=113), confirmant que le caractère bimodal n'est qu'une approximation commode.

La loi d'échelle observée sur la figure 5.32 est à rapprocher des observations de Okyay et al. [81,177], concernant des matériaux différents (à base epoxy ou silicone) soumis à dégradation thermique. Les approches diffèrent sensiblement par les procédures et par la nature de la quantité mesurée. En premier lieu, les mesures de Okyay et al. [81,177] sont effectuées à 2D, dans des plans de coupes, alors que nos caractérisations sont toutes effectuées en 3D. D'autre part, nous mesurons directement une distribution de tailles de bulles, tandis que Okyay et al. [81,177] mesurent une dimension fractale de couverture $d_f$, par recensement du nombre $N(a)$ de boite (carrées) nécessaire pour recouvrir un objet en fonction de la taille $a$ des boites ("Box counting technique"). Ce compte suit une loi d'échelle $N \propto a^{-d_f}$, avec $d_f \approx$ 1.82 (epoxy) ou 1.75 (silicone). En outre, cette mesure porte sur la phase solide, et il faut se rappeler que si l'espace (euclidien, de dimension $d$) est partitionné en deux phases occupant des volumes complémentaires, et que l'une des phases (ici le solide) présente un caractère fractal ($d_f < d$), alors l'autre phase (ici les pores) est un domaine régulier (non fractal, $d_f$=$d$) [178]. Malgré toutes ces différences, une connexion semble possible entre deux lois d'échelles portant sur des quantités de natures comparables, la distribution des volumes de bulles et la distribution des tailles de boites nécessaire pour couvrir leur espace complémentaire. Une analyse approfon-

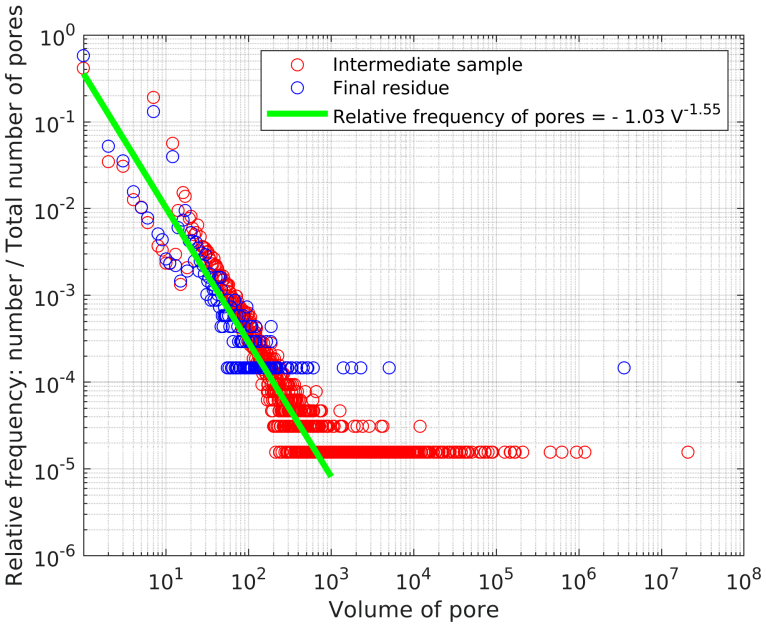



FIGURE 5.32 – Distribution de la taille des pores en fonction de sa fréquence relative, pour les deux échantillons.

die devrait pouvoir permettre d'identifier exactement leur relation, mais elle serait très complexe car l'établissement d'une correspondance entre les informations 2D et 3D est sérieusement compliqué par l'anisotropie des bulles.

### 5.4.4 Forme des inclusions individuelles

Il est clair que les bulles, au moins pour celles constituant la macroporosité, ne sont pas sphériques. Leur volume n'est donc pas suffisant pour caractériser leur géométrie. Nous introduisons ici une caractérisation de leur forme basée sur la mesure de leurs moments d'inertie,

$$\boldsymbol{I} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_g)\,(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_g)\,\mathrm{d}\mathcal{V} \tag{5.6}$$

où l'intégration porte sur le volume d'une inclusion de volume $\mathcal{V}$ et de barycentre $\boldsymbol{r}_g$. L'ellipsoïde d'inertie présente des directions propres, et des valeurs propres associées. Ces quantités sont aisément déterminées pour chaque inclusion une fois que la segmentation de l'image a été effectuée. Pour illustration, dans le cas d'une inclusion ellipsoïdale de demi-axes $A \leq B \leq C$, les directions propres correspondent aux axes de l'ellipsoïde et les valeurs propres valent

$$I_{\alpha\alpha} = A^2/5, \quad I_{\beta\beta} = B^2/5, \quad I_{\gamma\gamma} = C^2/5 \tag{5.7}$$

Les directions propres obtenues sont représentées en figure 5.33, pour les états intermédiaire et final. Les directions indicées par $\alpha$, $\beta$ et $\gamma$ correspondent aux valeurs propres minimale, intermédiaire et maximale, respectivement, de chaque inclusion. On observe qu'elles se regroupent dans chacun des deux cas en trois zones bleue, pourpre et rouge, ce qui traduit trois familles d'orientation bien définies, *i.e.*, que les bulles anisotropes sont orientées de façons similaires, comme le suggèrent effectivement les figures 5.13 et 5.14.

Pour la suite, nous considérons plus spécifiquement les macropores, puisque les mésopores présentent une anisotropie très faible et que leur volume suffit à les caractériser. En outre, l'objectif principal de ces mesures est de définir la forme "typique" des macro-inclusions, dans l'optique de leur modélisation par des ellipsoïdes décrits dans la section 5.5. Les statistiques suivantes portent donc sur les inclusions de volume 500 à $10^5$. Les bulles plus petites ne sont pas considérées. D'une part, leur faible volume individuel ne permet pas toujours une mesure précise de leur tenseur d'inertie. D'autre part, ces bulles de taille proche de la transition entre méso et macroporosité ne sont pas forcément représentatives de la forme prédominante pour les macrobulles. La fraction volumique ignorée dans cette partie du spectre ne représente qu'une faible fraction de la macroporosité (1% pour l'état intermédiaire, 21.5% pour l'état final).

Les bulles plus grosses que $10^5$ ne sont pas prises en compte pour une raison différente. Elles présentent une forme atypique car elles sont l'assemblage de plusieurs objets, comme l'illustre la figure 5.34. Les connexions entre ces objets peuvent éventuellement résulter pour une part de défauts dans la segmentation de l'image, mais pour l'essentiel, il s'agit de connexions réelles. Toutefois, dans le modèle géométrique présenté plus loin, la macroporosité est représentée par des ellipsoïdes pénétrables, et ce type de connexion sera donc effectivement présent dans le modèle. A ce stade, nous cherchons à identifier les caractéristiques typiques de l'élément constitutif, *i.e.* des objets individuels constituant les assemblages dans la figure 5.34. Pour la même raison, certaines inclusions présentant une anisotropie très éloignée des valeurs typiques sont laissées de côté, car elles sont aussi l'assemblage d'objets élémentaires,

même si leur volume n'excède pas le seuil de $10^5$.

Les valeurs propres de l'ellipsoïde d'inertie obtenues dans l'échantillon retenu sont présentées dans les figures 5.35 et 5.36, pour les états intermédiaire et final. Plus précisément, elles sont exprimées en termes des demi-axes $A$, $B$ et $C$ d'un ellipsoïde équivalent en terme de moment d'inertie (cf. éq. (5.7)), en fonction du volume de l'inclusion. De façon évidente, ces dimensions augmentent avec le volume des bulles. On note toutefois que cette augmentation suit des lois en puissances, d'exposants différents pour les rayons minimal, intermédiaire et maximal. Si l'on définit un indice d'anisotropie par le ratio $C/A$, il augmente avec la taille des bulles comme $C/A \propto V^{0.3}$ dans les deux états du matériaux. On note également que les trois droites représentant les fits pour $A$, $B$ et $C$ convergent approximativement dans chacune des figures vers une valeur 3 (*i.e.*, $R_{c,s}$) pour un volume environ 100 (volume d'une sphère de rayon 2.9, très proche de $R_{c,s}$). Ceci correspond bien à l'hypothèse d'isotropie pour les inclusions relevant de la mésoporosité, et justifie le choix de la valeur 3 retenue pour $R_{c,s}$.

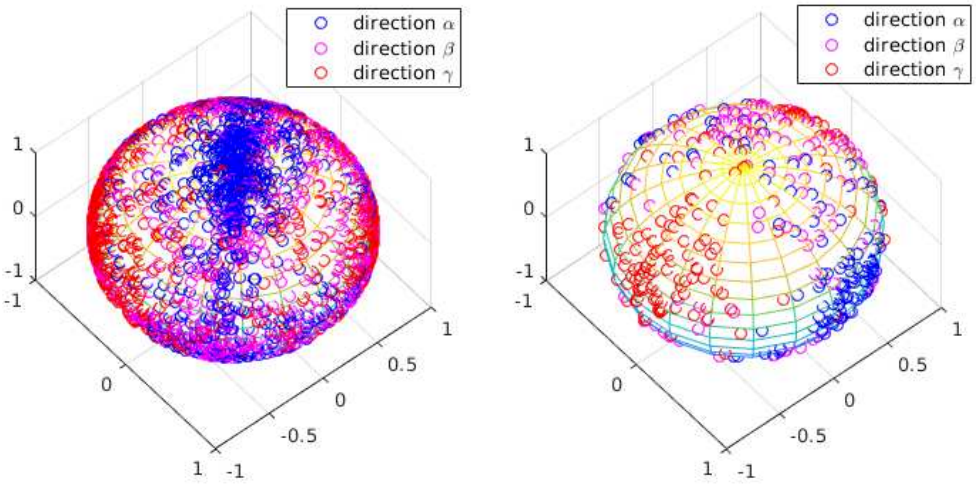



FIGURE 5.33 – Directions des vecteurs propres des moments d'inerties de l'échantillon à l'état intermédiaire (à gauche) et à l'état final (à droite). Les directions $\alpha$, $\beta$ et $\gamma$ correspondent aux trois valeurs propres minimale, médiane et maximale, respectivement.

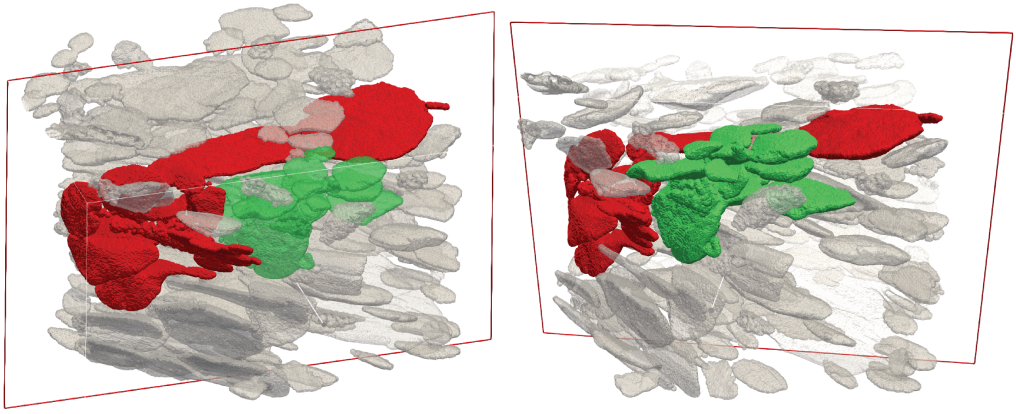


FIGURE 5.34 – Visualisation des macropores du matériau EVA-ATH à l'état intermédiaire de sa dégradation. Dans la figure de gauche, le volume rouge, qui est considéré comme une seule bulle dans la segmentation, est en fait composé de plusieurs petits pores qui s'intepénètrent. Dans la figure de droite, on perçoit que, même si les petits composants du volume vert sont ellipsoïdaux, le volume vert est lui-même irrégulier.

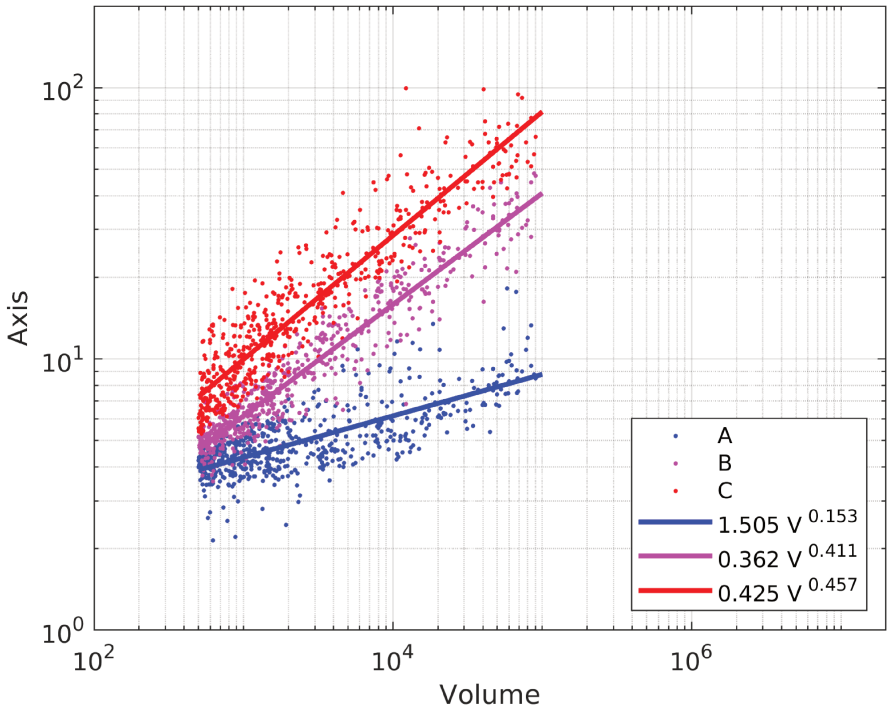



FIGURE 5.35 – Demi-axes en fonction du volume des macros bulles de l'échantillon à l'état intermédiaire.

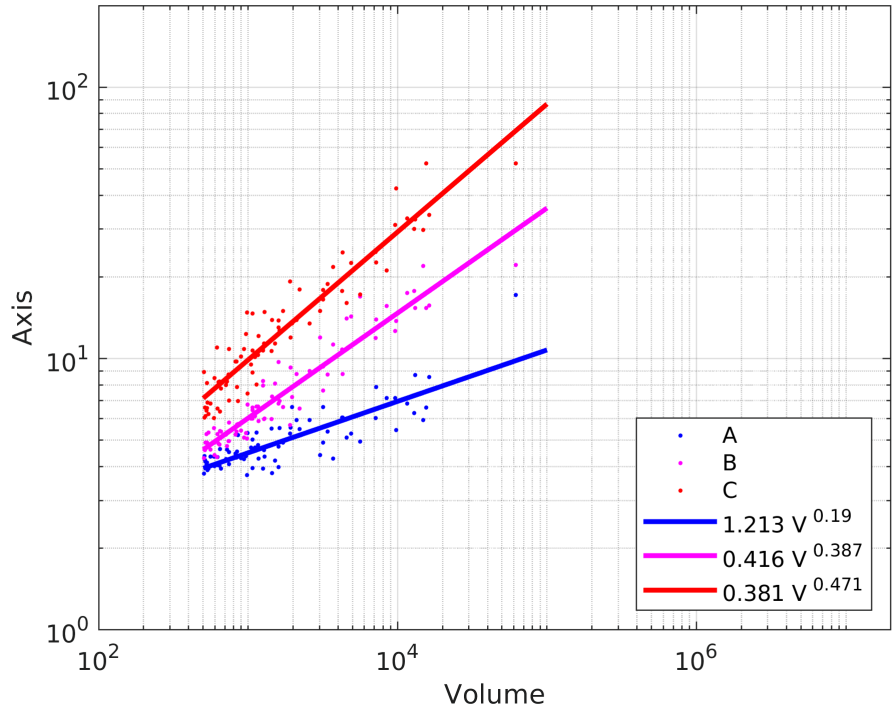



FIGURE 5.36 – Demi-axes en fonction du volume des macros bulles de l'échantillon à l'état final.

## 5.5 Modèle conceptuel morphologique - PEM/PSM

Nous proposons ici un modèle conceptuel pour rendre compte de la géométrie des matériaux, inspirée par les observations géométriques de ce chapitre et par certaines considération physico-chimiques qui seront présentées en section 6.2. Ce modèle conceptuel présentera de grands avantages pratiques pour la poursuite de la modélisation dans les chapitres suivants. Cette représentation est basée sur deux modèles booléens : PSM ("Penetrable sphere model") pour les mésopores, et PEM ("Penetrable ellipsoid model") pour les macropores. Ces pores sont supposés aléatoirement distribués dans l'espace, selon un processus poissonien, ce qui sous-entend sans exclusion stérique. Le modèle fait usage de plusieurs hypothèse simplificatrices fortes.

- En premier lieu, le caractère poissonien du modèle, où l'on considère que les deux types de porosité résultent du positionnement aléatoire d'objets sphériques ou ellipsoïdaux, en autorisant leur recouvrement (modèle PSM et PEM), semble peu naturel pour représenter des bulles. Toutefois, il a été montré que certaines inclusions résultent effectivement de l'assemblage par recouvrement partiel d'objets géométriques élémentaires (figure 5.34). En outre, les fonctions de corrélation spatiales mesurées ne présentent pas d'anticorrélations (valeurs négatives) significatives, qui seraient la signature d'une exclusion stérique.
- On suppose une distribution bimodale de la population des inclusions. On l'a vu à plusieurs reprises, même si cette vision est visuellement suggérée par les figures 5.13 et 5.14, on n'a pas détecté de transition franche entre deux populations bien séparées. Cette simplification se justifie donc principalement

par des raisons de commodité. Il faut noter du reste qu'elle n'est pas essentielle. Une modélisation prenant en compte une distribution continue de la taille et de la forme des pores telles que celles mesurées et représentées dans les figures 5.32, 5.35 et 5.36 serait possible, au prix d'une certaine complexification, y compris dans les dernières étapes aboutissant à un modèle pour la conductivité (chapitre 8). Ceci pourrait faire l'objet de développements ultérieurs.

- Les mésopores sont représentés par des sphères monodisperses, de rayon $R = R_{c,s} = 3$ taille de voxel $= 30\mu$m. Leur caractère sphérique est justifié par plusieurs observations, telle que l'isotropie des corrélations mesurées sur la mésoporosité, ou la convergence des fits vers des demi-axes tous égaux signalée plus haut à propos des figures 5.35 et 5.36. En revanche, leur taille est en réalité distribuée entre $R$=10$\mu$m (résolution de la tomographie) et 30$\mu$m (seuil au-delà duquel on les considère comme macropores), comme le montre la figure 5.32. Il est même probable que la microporosité dans le solide apparent se situe en fait dans le prolongement à une échelle inférieure de la loi puissance tracée en figure 5.32, puisque le seuil de 10$\mu$m n'est pas physique mais métrologique. Cette microporosité n'est pas prise en compte ici où on décrit ce que montrent les tomographies, elle sera intégrée plus loin dans la modélisation du solide apparent (chapitre 7). Par ailleurs, les plus grosses bulles de la plage $R$ =10$\sim$30$\mu$m dominent largement en terme de volume. Par exemple, dans l'état intermédiaire, environ 50% du volume de pore avec $R_c \leq 3$ se situe en fait dans l'intervalle $2.7 \leq R_c \leq 3$. Il n'est donc pas déraisonnable de retenir $R_{c,s}$ comme taille typique. Enfin, le choix de la taille exacte n'aura en fin de compte pas d'incidence dans le modèle final de conductivité (cf. section 8.2.3 et argument associé).
- Les macropores sont représentés par des ellipsoïdes monodisperses, biaxiaux oblate, parallèles entre eux. Concernant le dernier point, il est justifié par la distribution des vecteurs propres des ellipsoïdes d'inertie mesurés sur les inclusions individuelles (figure 5.33), qui font apparaître nettement des orientations communes privilégiées. Le caractère monodisperse n'est justifié que par une recherche de simplification, comme expliqué plus haut à propos du caractère bimodal, et une généralisation à une distribution continue serait envisageable dans une extension de ce travail. En outre, utiliser une distribution de tailles d'ellipsoïdes polydisperse ne causerait qu'une correction au second ordre par rapport au cas monodisperse dans le modèle de conductivité (8.3) et donc (8.7). On choisit donc comme pour les mésopores d'utiliser une taille unique typique, qui correspond ici à une valeur moyenne en pondération volumique. Le caractère biaxial possède une justification d'une autre nature, discutée ci-dessous.

Concernant l'état intermédiaire, l'échantillon représenté par tomographie est demeuré intact dans son creuset. De par sa configuration lors de sa préparation, on s'attend à observer une symétrie cylindrique, et en effet les fonctions de corrélation mesurées révèlent une forte disparité entre la direction $z$, axe du creuset et direction dans laquelle l'intumescence a pu se développer, et le plan orthogonal. Une anisotropie existe aussi dans le plan $xy$, mais beaucoup moins marquée. Elle ne peut résulter que d'une instabilité ou d'une asymétrie lors de la préparation de l'échan-

tillon, et il est peu judicieux d'intégrer cette caractéristique liée à un cas particulier dans un modèle à vocation générale. Nous choisissons donc de conserver la symétrie cylindrique en représentant les macropores par des ellipsoïdes biaxiaux oblate de demi-axes $A \times \eta A \times \eta A$, ($\eta$>1). Nous appliquons le même raisonnement pour l'état final. Dans ce cas, seul un débris de ce matériau très friable a pu être observé par tomographie, et son orientation par rapport à l'axe du creuset n'est pas connue. Nous faisons l'hypothèse que la direction du développement de l'intumescence correspond comme dans l'état intermédiaire à la direction des corrélations minimales.

Il reste donc à déterminer les paramètres $A$ et $\eta$, qui caractérisent la taille et la forme des ellipsoïdes. Un rapport d'aspect typique est défini par prise de moyenne des rapports d'aspect relevés sur les inclusions individuelles, pondérée par leur volume,

$$\eta \;=\; \frac{\displaystyle\sum_{j=1}^{N} \mathcal{V}_j \frac{B_j \;+\; C_j}{2A_j}}{\displaystyle\sum_{j=1}^{N} \mathcal{V}_j} \tag{5.8}$$

où $N$ est le nombre des pores, $\mathcal{V}_j$ le volume du pore $j$, et ($A_j$,$B_j$,$C_j$) les demi-axes déduit de son tenseur d'inertie. La longueur $A$ est ensuite fixée de façon à respecter le volume moyen $\overline{\mathcal{V}}$ des macro-pores $\mathcal{V}_j$ dans la tomographie,

$$A \;=\; \sqrt[3]{\frac{3\overline{\mathcal{V}}}{4\pi\eta^2}}, \qquad C \;=\; \eta A \tag{5.9}$$

Les paramètres géométriques du modèle PEM/PSM pour les deux échantillons caractérisés par la tomographie sont résumé en table 5.5.
La quantité d'objets (sphères et ellipsoïdes) à insérer est déduite des méso et macroporosité à reproduire, $\Phi_m$ et $\Phi_M$. La densité $n_E$ d'ellipsoïdes est liée à leur volume $\mathcal{V}_E$ et à leur fraction volumique $\Phi_M$ par

$$\Phi_M = 1 - \mathrm{e}^{-n_E \;\mathcal{V}_E} \tag{5.10}$$

Une relation similaire s'applique pour la densité $n_S$ de sphères représentant les mésobulles, mais il faut prendre en compte leur fraction volumique $\Phi_m/(1-\Phi_M)$ dans le solide mésoporeux,

$$\frac{\Phi_m}{1-\Phi_M} = 1 - \mathrm{e}^{-n_S \;\mathcal{V}_S} \tag{5.11}$$

Dans la pratique, quand un échantillon numérique doit être engendré stochastiquement par ce modèle, des solides méso et macroporeux sont d'abord produits séparément, avec des fonctions de phase $Z_m$ et $Z_M$. Le milieu bimodal est obtenu en les superposant par un opérateur "ou" logique, $Z = Z_m|Z_M$. Pour les applications du chapitre 8 où la conductivité thermique effective est déterminée par la résolution directe du problème local, les échantillons engendrés sont spatialement périodiques (une sphère ou un ellipsoïde à cheval sur une frontière apparaît pour partie des deux côtés opposés de l'échantillon).

Une illustration visuelle est proposée en figure 5.37, où sont comparés l'image tomographique et un échantillon issu du modèle PEM/PSM, pour l'état intermédiaire. Visuellement, la structure du modèle conceptuel PEM/PSM est en bon accord avec celle issue de la tomographie 3D. De plus, des vérifications plus quantitatives par la comparaison des fonctions de corrélation expérimentales mesurées dans les directions principales des échantillons à celles mesurées sur les reconstructions PEM/PSM sont fournies en figures 5.38 et 5.39. La forme des macropores ellipsoïdaux dans le modèle PEM/PSM impose que ses fonctions de corrélation dans les deux directions de demi-axe $C$ soient identiques. Rappelons que cette direction est celle considérée dans le modèle numérique 1D pour la simulation de la pyrolyse.

Dans les deux états du matériau, la corrélation du modèle PEM/PSM dans la direction du demi-axe $A$ est en excellent accord avec celle des échantillons dans la direction minimale. Dans les directions présentant des corrélations à plus grandes distances, le modèle PEM/PSM conduit dans la figure 5.38 pour l'état intermédiaire à une corrélation comprise entre celles des directions médiane et maximale du matériau réel. Ceci résulte directement de la représentation des macropores par des ellipsoïdes biaxiaux, discutée et justifié plus haut. L'accord est moins bon pour l'état final (figure 5.39). Cela peut résulter en grande partie d'une fiabilité douteuse de la mesure des corrélations à grande distance dans cet échantillon, du fait de sa plus petite taille. Son volume est bien plus faible (cf. table 5.1), et ses dimensions n'excèdent pas très largement celles des éléments structuraux (macrobulles, cf. figure 5.10).

De plus, des comparaisons entre les tenseurs de conductivité de PEM/PSM et de la géométrie réelle présentées dans chapitre 8 montrent que le modèle conceptuel est parfaitement capable de reproduire les propriétés effectives, tel que la conductivité effective, de notre matériau EVA-ATH.

Il faut en dernier lieu signaler que d'autres façons de calibrer les ellipsoïdes du PEM sont envisageables, et ont été considérées. On peut d'une part tenter d'ajuster directement les fonctions de corrélations mesurées, puisque la fonction de corrélation spatiale attendue dans les modèles booléens est connue analytiquement. On peut également envisager d'ajuster les aires interfaciales projetées sur les directions principales, qui sont également connues pour les modèles booléens. Au vu de 5.4(équation pour $l_{c,0}$), ceci revient à caler les pentes initiales de ces corrélations. Ces deux approches présentent des inconvénients importants. A grande distance, les fonctions de corrélation sont assez bruitées, du fait de la taille insuffisante des échantillons. A faible distance, et a fortiori pour les pentes initiales, elles sont fortement influencées par des effets de discrétisation. L'aire interfaciale est surestimée dans une image constituée de voxels cubique, d'une façon très difficile à corriger quand on considère sa correction dans des directions obliques par rapport aux axes de coordonnées.

Mais plus important encore, ces approches reposent sur une mesure globale de la corrélation. Même si on considère $R_Z$ seulement à l'échelle des macropores, la séparation effectuée par seuillage n'est pas parfaite et la forme de la corrélation aux courtes distances reste affectée par une part de mésoporosité. A l'opposé, les corrélations aux

grandes distances sont fortement influencées par de gros objets tels que ceux illustrés dans la figure 5.34, qui n'entrent pas dans le cadre du modèle conceptuel visé (bien qu'il apparaisse des objets composite de ce type dans le PEM, par superposition d'objets élémentaires). La procédure adoptée permet de filtrer ces deux effets, en ajustant la population d'inclusions retenue pour les mesures, éliminant les bulles trop petites et les objets composites, comme décrit section 5.4.4. On concentre ainsi les mesures sur les macropores représentatifs des éléments constitutifs individuels du modèle conceptuel.

TABLE 5.5 – Paramètres géométriques du PEM utilisés dans la reconstruction

| Echantillon | Micro porosité | Méso pore rayon | Macro porosité | Macro pore demi-axe A | Macro pore $\eta$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Intermédiaire | 0.0715 | 30 $\mu$m | 0.1855 | 70 $\mu$m | 5.5 |
| Final | 0.1782 | 30 $\mu$m | 0.3408 | 47 $\mu$m | 2.9 |

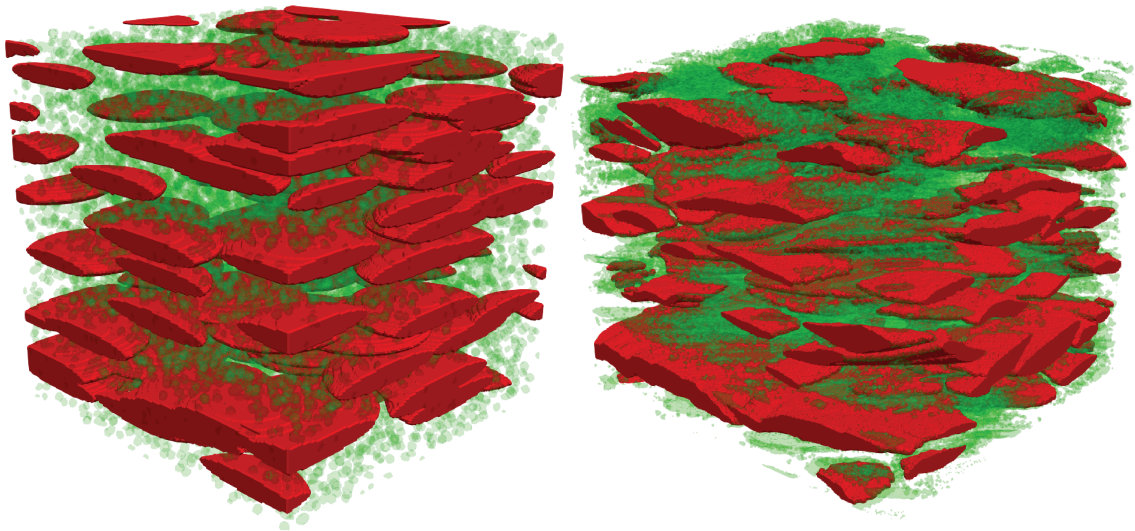


FIGURE 5.37 – Illustration 3D de la reconstruction PEM à double échelles (gauche) et la tomographie (droite) du matériau EVA-ATH à l'état intermédiaire de sa pyrolyse. Sur les deux figures, les zones vertes sont les mésopores, les zones rouges sont les macropores

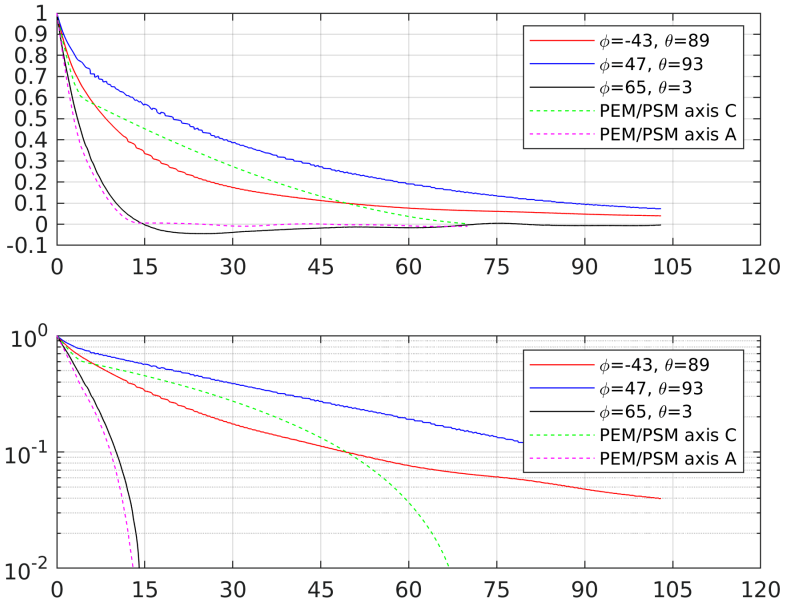



FIGURE 5.38 – Comparaison entre les fonctions de corrélation dans les directions principales de l'échantillon à l'état intermédiaire et du modèle PEM/PSM, en fonction de la distance exprimée en voxels.

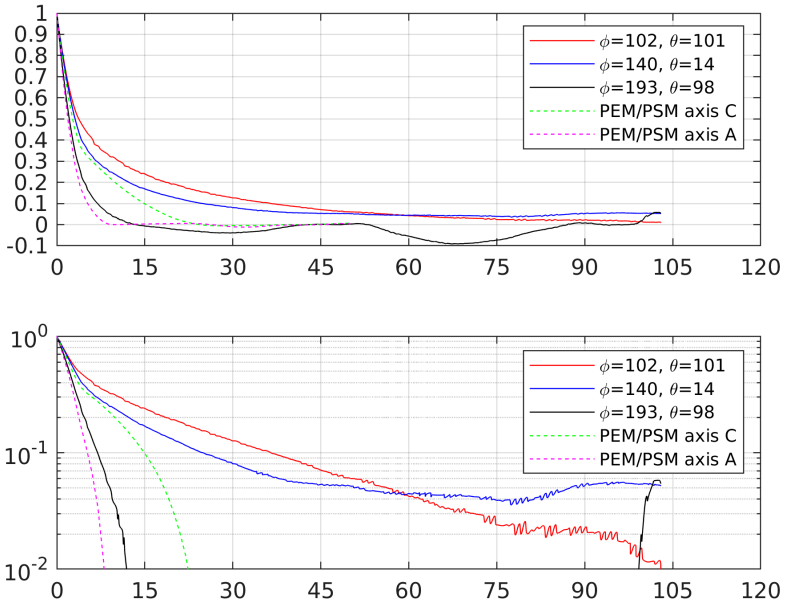



FIGURE 5.39 – Comparaison entre les fonctions de corrélation dans les directions principales de l'échantillon à l'état final et du modèle PEM/PSM, en fonction de la distance exprimée en voxels

# Chapitre 6

# Modélisation de l'évolution de la porosité du mélange EVA-ATH au cours de sa dégradation

Comme expliqué au chapitre précédent, les morphologies du mélange EVA-ATH (dont l'état initial est noté "$^{(1)}$") obtenus après la déshydratation de l'ATH (i.e. échantillon à l'état intermédiaire, noté "$^{(2)}$") et après la décomposition complète du polymère EVA (i.e échantillon à l'état final, noté "$^{(3)}$") sont caractérisées par micro-tomographie aux rayons X. Un modèle conceptuel géométrique est proposé en section 5.5 pour reproduire la morphologie visible à la tomographie de ces deux échantillons. Dans ce chapitre, nous allons :

1. montrer que le solide apparent dans la tomographie est lui-même poreux
2. proposer un scénario d'évolution de la morphologie entre les instants caractérisés

De plus, le facteur d'intumescence, la nano porosité à l'intérieur des grains minéraux et la micro porosité du solide apparent sont déterminés. Une loi d'évolution du rapport d'aspect $\eta$ des macros pores est également proposée à la fin du chapitre pour enrichir le modèle PEM. Ces évolutions des porosités et du rapport d'aspect seront ensuite implémentées dans le modèle conceptuel afin de décrire l'évolution de la conductivité du mélange EVA-ATH (chapitres 7 et 8).

## 6.1 Caractérisation du mélange EVA-ATH dans les états correspondant aux tomographies

Pendant la décomposition du mélange EVA-ATH, le matériau développe une structure à plusieurs échelles. L'imagerie par tomographie révèle l'apparition de mésopores et de macro-pores (quelques dizaines à quelques centaines de $\mu$m), dans un solide apparemment continu. Ce solide apparent est en réalité un mélange de plusieurs éléments, indiscernables avec la résolution (10 $\mu$m) de la tomographie : d'une part la matrice polymère (EVA, dans ses états successifs de dégradation) pouvant présenter une micro porosité ; d'autre part, les grains de charge minérale (initialement ATH, de taille 2 $\mu$m).

Sur la base d'observations MEB, on peut supposer que le volume des grains d'ATH ne varie pas au cours de sa déshydratation (section 5.2). Comme la dégradation de l'ATH comporte une perte de masse (eau) et que l'espèce solide produite (alumine, $Al_2O_3$) est plus dense que l'ATH, il s'ensuit nécessairement que les grains dans les états dégradés présentent une nano-porosité. Celle-ci est évaluée en section 6.1.2. Toutefois, l'intégrité mécanique est préservée tout au long du processus, puisque le résidu final ne s'effondre pas. La phase $Al_2O_3$ demeure donc connectée à l'intérieur des grains, bien que sa fraction volumique diminue considérablement. Pour la même raison, les grains eux-mêmes sont connectés entre eux dans l'échantillon à l'état final.

### 6.1.1 Détermination du facteur d'intumescence du mélange EVA-ATH

L'intumescence du mélange EVA-ATH se développe dans les premiers instants du processus de dégradation, du fait du piégeage des gaz dégagés dans l'EVA fondu, jusqu'au moment où ceux-ci parviennent à s'échapper. Il est raisonnable d'admettre que le gonflement cesse lorsque le développement de la porosité conduit à l'apparition d'un chemin continu. Tous les gaz produits sont alors évacués, à l'exception d'une petite quantité demeurant dans la nano-porosité croissante des grains de charge minérale, sans incidence sur leur volume. Une fois cette porosité créée, le volume global de l'échantillon n'évolue plus. L'observation visuelle lors d'essais sous cône calorimètre confirme ce scénario, et montre également qu'aucun affaissement ne se produit dans la phase finale.
On peut donc mesurer le facteur d'intumescence dans ce régime établi à l'aide de la tomographie pour l'état intermédiaire. L'échantillon, d'une épaisseur initiale 3 mm et placé dans un creuset cylindrique assurant que l'intumescence est unidimensionnelle, présente alors une épaisseur de 4.2 mm. On en déduit le facteur d'intumescence $\beta_{EVA-ATH}$ atteint dans le régime établi,

$$\beta_{EVA-ATH} = \mathcal{V}^{(2)} \,/\, \mathcal{V}^{(1)} = 4.2 \,/\, 3 = 1.4 \tag{6.1}$$

Notons que cette mesure n'est pas d'une grande précision, du fait d'une certaine irrégularité de la surface de l'échantillon. Une étude de sensibilité de la modélisation par rapport à $\beta_{EVA-ATH}$ est donc présentée dans la section 7.3.

### 6.1.2 Détermination de la nano-porosité à l'intérieur d'un grain d'ATH après sa déshydratation

Selon les caractérisations effectuées à l'IMT Mines Alès [22,24], on sait que le matériau EVA-ATH étudié pendant ce travail contient, à l'état initial $M_1$, $Y_{ATH,M_1} = 60\%$ en masse de grains d'ATH. En prenant en compte la densité intrinsèque du polymère EVA $\rho_{EVA} = 900$ Kg/m$^3$ et la densité intrinsèque de l'ATH $\rho_{ATH} = 2400$ Kg/m$^3$, la fraction volumique des grains d'ATH $X_{grain,M_1} = X_{ATH,M_1}$ dans notre mélange EVA-ATH à l'état intitial est :

$$X^{(1)}_{grain} = \frac{m_{ATH}}{\rho_{ATH}} \frac{\rho_{EVA-ATH}}{m_{EVA-ATH}} = \frac{Y^{(1)}_{ATH}}{\rho_{ATH}} \frac{1}{\dfrac{Y^{(1)}_{EVA}}{\rho_{EVA}} + \dfrac{Y^{(1)}_{ATH}}{\rho_{ATH}}} = 0.375 \tag{6.2}$$

Notons qu'après la phase d'intumescence, cette fraction volumique devient :

$$X^{(2)}_{grain} = \frac{X^{(1)}_{grain}}{\beta_{EVA-ATH}} = 0.268 \tag{6.3}$$

Comme expliqué auparavant, la dégradation de l'ATH comporte une perte de masse (eau) mais l'espèce solide produite (alumine, $Al_2O_3$) est plus dense que l'ATH. Il s'ensuit nécessairement que les grains à l'état dégradé présentent une nano-porosité. Cette nano-porosité $\phi_n$ rapportée au volume des grains, dans l'état ultime de déshydratation, peut être calculée à partir d'un bilan massique :

$$\phi_n = 1 - \frac{\rho_{\mathrm{ATH}}}{\rho_{\mathrm{Al_2O_3}}} \frac{W_{\mathrm{Al_2O_3}}}{W_{ATH}} = 0.6027 \tag{6.4}$$

où $W_{\mathrm{Al_2O_3}} = 102$ g/mol et $W_{ATH} = 156$ g/mol sont les masses molaires de l'alumine et de l'ATH, respectivement.

### 6.1.3 Détermination de la micro porosité du solide apparent à l'état intermédiaire

L'imagerie par tomographie révèle l'apparition d'une porosité que nous pouvons mesurer directement, dans laquelle nous distinguons une méso-porosité et une macro-porosité (section 5.4.2). Il existe par ailleurs une micro-porosité à l'intérieur de la partie solide, invisible sur la tomographie par manque de résolution spatiale. Cette micro-porosité est déterminée à partir du bilan de volume. Le processus de sa détermination des porosités est donné dans cette section. Les notations $\Phi_M$, $\Phi_m$, $\Phi_\mu$ indiquent les macro, méso et micro-porosités, respectivement. Ces porosités sont définies par rapport au volume total de l'échantillon.
A partir de la tomographie, la porosité du mélange EVA-ATH visible à l'état intermédiaire (i.e. les méso et macro porosités) est :

$$\Phi^{(2)}_{visible} = \Phi^{(2)}_M + \Phi^{(2)}_m = 0.257 \tag{6.5}$$

En prenant en compte le facteur d'intumescence, la porosité globale $\Phi^{(2)}_{visible+\mu}$ (micro + méso + macro) à l'état intermédiaire doit être :

$$\Phi^{(2)}_{visible+\mu} = \frac{\mathcal{V}^{(2)} - \mathcal{V}^{(1)}}{\mathcal{V}^{(2)}} = \frac{\beta_{EVA-ATH}\mathcal{V}^{(1)} - \mathcal{V}^{(1)}}{\beta_{EVA-ATH}\mathcal{V}^{(1)}} = \frac{\beta_{EVA-ATH} - 1}{\beta_{EVA-ATH}} = 0.286 \tag{6.6}$$

En négligeant le changement de volume du polymère EVA et des grains minéraux pendant la phase déshydratation de l'ATH, la micro porosité que nous ne pouvons pas observer par tomographie peut être déduite de la différence entre (6.5) et (6.6) :

$$\Phi^{(2)}_{\mu} = \Phi^{(2)}_{visible+\mu} - \Phi^{(2)}_{visible} = 0.029 \tag{6.7}$$

### 6.1.4 Détermination de la micro porosité du solide apparent à l'état final

De manière similaire à la section précédente, la porosité visible du mélange EVA-ATH dans tomographie à l'état final est :

$$\Phi^{(3)}_{visible} = 0.519 \tag{6.8}$$

En supposant que le volume de l'échantillon à l'état final est le même de celui de l'état intermédiaire, on peut déduire la porosité globale (micro + méso + macro) de résidu final :

$$\Phi^{(3)}_{visible+\mu} = \frac{\mathcal{V}^{(3)} - \mathcal{V}^{(3)}_{grain}}{\mathcal{V}^{(3)}} = \frac{\mathcal{V}^{(2)} - \mathcal{V}^{(2)}_{grain}}{\mathcal{V}^{(2)}} = 1 - X_{grain} = 0.732 \tag{6.9}$$

La porosité que nous ne pouvons pas observer du fait de la limite en résolution de la tomographie, c'est-à-dire la micro-porosité est :

$$\Phi^{(3)}_{\mu} = \Phi^{(3)}_{visible+\mu} - \Phi^{(3)}_{visible} = 0.213 \tag{6.10}$$

### 6.1.5 Résumé

L'ensemble des fractions volumiques des différents éléments est résumé en figure 6.1. Cette figure intègre les valeurs du facteur d'intumescence et des fractions volumiques dont la détermination est détaillée dans les sections 6.1.2, 6.1.3 et 6.1.4 ci-dessus. On rappelle que la détermination des méso-porosités et des macro-porosités, c'est-à-dire de la phase gazeuse visible à la tomographie, est détaillée en section 5.4.2.

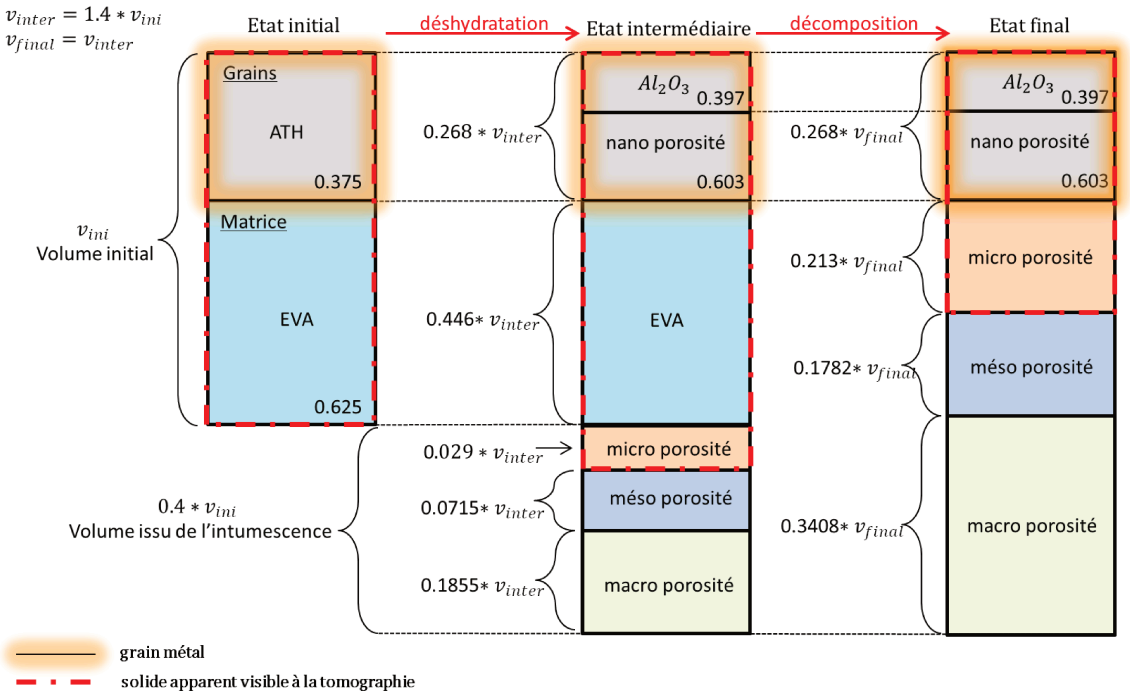



FIGURE 6.1 – Évolution de la porosité du matériau EVA-ATH

## 6.2 Modélisation de l'évolution de la porosité durant la décomposition thermique du matériau

### 6.2.1 Principe de la modélisation

La connaissance de l'état du matériau dans ses états intermédiaire et final observés par tomographie associée à des hypothèses raisonnables quant aux processus phy-

siques responsables des changements de morphologie, permet d'élaborer un scénario pour l'évolution du matériau tout au long de sa dégradation. Ce scénario peut être formulé comme suit.

La déshydratation de l'ATH conduit à une perte de masse totale de 35% sous forme de vapeur d'eau [179]. Ceci induit l'apparition continue d'une nano-porosité dans les grains tout au long de la déshydratation. Toutefois, la majeure partie de la vapeur d'eau ne peut pas demeurer dans les grains et migre à travers l'EVA fondu environnant, sous la forme de petites bulles (micro porosité). Il est à noter que la vitesse de sédimentation de ces bulles est négligeable. Notons que la viscosité de l'EVA fondu n'est pas connue précisément, et peut varier en fonction de l'état de la scission de liaisons dans la chaîne polymère, de la réticulation et du greffage à l'intérieur de l'échantillon d'EVA. Mais elle est de l'ordre de $\mu \sim$35 Pa.s à 200°C [180] (température de déshydratation de l'ATH), et peut être utilisée pour évaluer la vitesse ascensionnelle d'une bulle de rayon $R$, présentant une différence de masse volumique $\Delta\rho$ par rapport au fluide environnant, à l'aide de la formule de Stokes [181] :

$$v_{asc} = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho\ g}{\mu} R^2 \tag{6.11}$$

En supposant que la densité de l'EVA est $\Delta\rho \sim 950$ kg/m$^3$, on obtient $v_{asc} \sim 5$ nm/s si $R$=10$\mu$m et $v_{asc} \sim 0.5$ $\mu$m/s si $R$=100$\mu$m. Même dans ce dernier cas, une bulle mettrait plus d'une heure pour traverser l'épaisseur 3 mm d'un échantillon. Les microbulles demeurent donc dans l'EVA, provoquant le gonflement de l'échantillon (intumescence). Leur quantité augmentant, les bulles coalescent pour donner des bulles plus grosses dont la distribution de taille, probablement continue, est représentée sous une forme simplifiée en trois catégories, constituant les micro-, méso- et macroporosité.

Bien entendu, la taille des bulles est limitée, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, elle ne peut pas excéder l'épaisseur (3 mm dans le cas présent) de l'échantillon. Par ailleurs, les bulles de taille importante finissent par présenter une vitesse ascensionnelle relativement rapide. Par exemple, si $R \sim 1$ mm, (6.11), $v_{asc} \sim 0.05$ mm/s et une bulle de cette taille pourrait s'échapper en une minute. En outre, la porosité augmentant, un chemin continu par lequel les gaz produits (la vapeur d'eau ainsi que les gaz de de pyrolyse de l'EVA, dans une phase ultérieure) peuvent s'échapper finit par apparaître. Un régime établi, où les gaz produits dans les grains minéraux ou dans le volume du polymère peuvent migrer vers l'extérieur à travers une porosité de structure multiéchelle quasi stationnaire, finit par se mettre en place.

Compte tenu de ce vision, où les plus grosses bulles résultent nécessairement de la croissance ou de la coalescence des plus petites, on fait l'hypothèse que le matériau évolue en développant successivement les micro-porosité, méso-porosité et macro-porosité de façon séquentielle de la manière suivante.

Durant la déshydratation de l'ATH, la micro porosité se développe d'abord, jusqu'à atteindre une valeur qui n'évoluera plus (correspondant à celle observée dans l'état intermédiaire). De la même façon, la méso-porosité puis la macro-porosité

se développent ensuite successivement, jusqu'à atteindre les valeurs observées dans la tomographie à l'état intermédiaire. Jusqu'ici, toute la vapeur d'eau produite est restée piégée dans l'échantillon, et l'intumescence, résultant de la croissance de la porosité, a augmenté jusqu'à atteindre sa valeur finale de 1.4. Toutefois, seulement une faible fraction de l'ATH a été déshydraté à ce stade, et une grande quantité de vapeur d'eau reste à produire. Celle-ci sera évacuée vers l'extérieur, et la structure du matériau n'évoluera plus tant que la pyrolyse de l'EVA n'aura pas commencé. Durant toute cette phase, et indépendamment des autres évolutions, la nano-porosité se développe à l'intérieur des grains minéraux proportionnellement à la fraction d'ATH déshydraté. Ce scénario est résumé en figure 6.2. Notons que toutes les étapes de l'évolution de la micro structure correspondent à certains taux de déshydratation de l'ATH. Soit

$$\alpha_1 \;=\; \frac{m_{ATH}^{(1)} - m_{ATH}}{m_{ATH}^{(1)}}, \tag{6.12}$$

la variable d'avancement associée à la déshydratation de l'ATH, où $m_{ATH}^{(1)}$ est la masse d'ATH initiale de l'échantillon et $m_{ATH}$ la masse d'ATH au cours du temps. On choisit d'utiliser $\alpha_1$ comme variable d'avancement associée à la première phase de l'évolution morphologique.

Un modèle similaire est utilisé pour la seconde phase de la dégradation, *i.e.*, la pyrolyse de l'EVA. Celle-ci ne laisse pas de résidu solide. Puisque le volume global est inchangé (cf. section 6.1.1), la porosité augmente, en commençant par la nucléation des microbulles, mais les méso- et macro-porosités augmentent également. Dans l'état final, le solide apparent ne contient plus que des grains minéraux, eux-mêmes fortement nano-poreux. Comme pour la première étape, on fait l'hypothèse que les pores de taille identique apparaissent au même moment. Toutefois, les pores étant connectés et ouverts sur l'extérieur, on ne peut pas considérer comme au le début de la phase de déshydratation que les gaz sont piégés jusqu'à établissement d'un certain spectre de porosité. On admet donc que les trois types (micro, méso et macro) de porosités en-dehors de la nano-porosité (qui a atteint sa valeur finale et n'évolue plus) croissent successivement, en étalant cette croissance proportionnellement au taux de dégradation de l'EVA, de façon à atteindre les valeurs mesurées à l'état final quand ce taux atteint 100%. Ceci ne consomme bien sûr qu'un petite fraction des gaz de pyrolyse émis, la grande majorité restante étant évacuée à l'extérieur. Ceci conduit au scénario résumé en figure 6.3. Par analogie avec la première étape, on définit le taux d'avancement $\alpha_2$ de la dégradation de l'EVA par

$$\alpha_2 \;=\; \frac{m_{EVA}^{(1)} - m_{EVA}}{m_{EVA}^{(1)}}, \tag{6.13}$$

où $m_{EVA}^{(1)}$ est la masse d'EVA initiale de l'échantillon et $m_{\mathrm{EVA}}$ la masse d'EVA au cours du temps. On utilise $\alpha_2$ comme variable d'avancement de la deuxième phase de l'évolution de la morphologie.

### 6.2.2 Mise en œuvre du modèle d'évolution des porosités à plusieurs échelles

Dans ce qui suit, nous allons décrire le processus de détermination du modèle du changement des porosités à différentes échelles en fonction du taux de déshydratation de l'ATH et du taux de décomposition de l'EVA. Autrement dit, sachant que nous avons proposé un scénario de l'évoluation successive des porosités, nous allons montrer dans cette section les instants critiques de la déshydratation de l'ATH (par exemple quand la macro-porosité commence à apparaître) et de la décomposition de l'EVA (par exemple quand la méso-porosité ne change plus). Les calculs en détail se trouvent à l'Annexe A.4, on ne présente que les résultats ici.

Comme expliqué précédemment, les micro, méso et macro pores sont crées de manière successive. De ce point de vue, la nano-porosité résulte de la conversion chimique de l'ATH en alumine à l'intérieur des grains d'ATH ; elle est donc proportionnelle à l'avancement de la déshydratation. En revanche, la micro, la méso et la macro porosités sont proportionnelles à la quantité de gaz produits, mais sont limitées par leurs valeurs finales. De plus, les grosses bulles ne peuvent pas apparaître directement. Elles résultent nécessairement de la croissance ou coalescence de bulles plus petites. Pendant la déshydratation de l'ATH, les plus petites bulles apparaissent d'abord par nucléation. Quand leur taille et/ou nombre augmente, elles coalescent pour former des plus grosses bulles *i.e.* les méso-pores. De la même façon, une quantité suffisante de méso pores provoque l'apparition de macro pores. Quand la macro-porosité atteint l'état où elle est connectée à l'extérieur (contrairement à la micro- et méso-porosité), un régime établi est atteint. La vapeur d'eau issue par la suite de la déshydratation de l'ATH est évacuée vers l'extérieur. Les volumes de vapeur d'eau nécessaires à la constitution successive des micro, méso et macro porosités sont reliés à la valeur $\alpha_{1,M}$ de la variable d'avancement $\alpha_1$. On souligne ici que la distinction en populations distinctes de micro-, méso- et macro-pores n'est qu'une simplification d'une distribution de tailles continues, mais le même scénario peut s'appliquer en continu.

En revanche, après l'étape de la déshydratation, la nano-porosité ne change plus, le polymère EVA commence à se dégrader. Le volume total de notre échantillon ne change plus mais les micro, méso et macro porosités continuent à évoluer en fonction de l'avancement de la décomposition de l'EVA suivant des seuils $\alpha_{2,\mu}, \alpha_{2,m}$ et $\alpha_{2,M}$ correspondant à l'avancement de la dégradation de l'EVA pour lesquels les micro, méso et macro-porosités sont entièrement formées. Le volume occupé initialement par le polymère sera remplacé par des pores en suivant la même chronologie d'augmentation des micro, méso et macro-porosités et sera progressivement occupé par les volatils issus de la décomposition du polymère.

En résumé, il existe six valeurs critiques $\alpha_{1,\mu}, \alpha_{1,m}, \alpha_{1,M}, \alpha_{2,\mu}, \alpha_{2,m}$ et $\alpha_{2,M}$ des deux variables d'avancement $\alpha_1$ et $\alpha_2$ correspondant à la déshydratation de l'ATH et à la dégradation de l'EVA qui caractérisent les changements de régime de formation des micro, méso et macro-porosités. Des illustrations des évolutions des porosités et de ces valeurs critiques en fonction des deux taux de déshydratation sont données en figures 6.2 et 6.3. Les valeurs numériques correspondantes sont données en table 6.1.

Le détail de leur calcul se trouve dans l'annexe A.4.

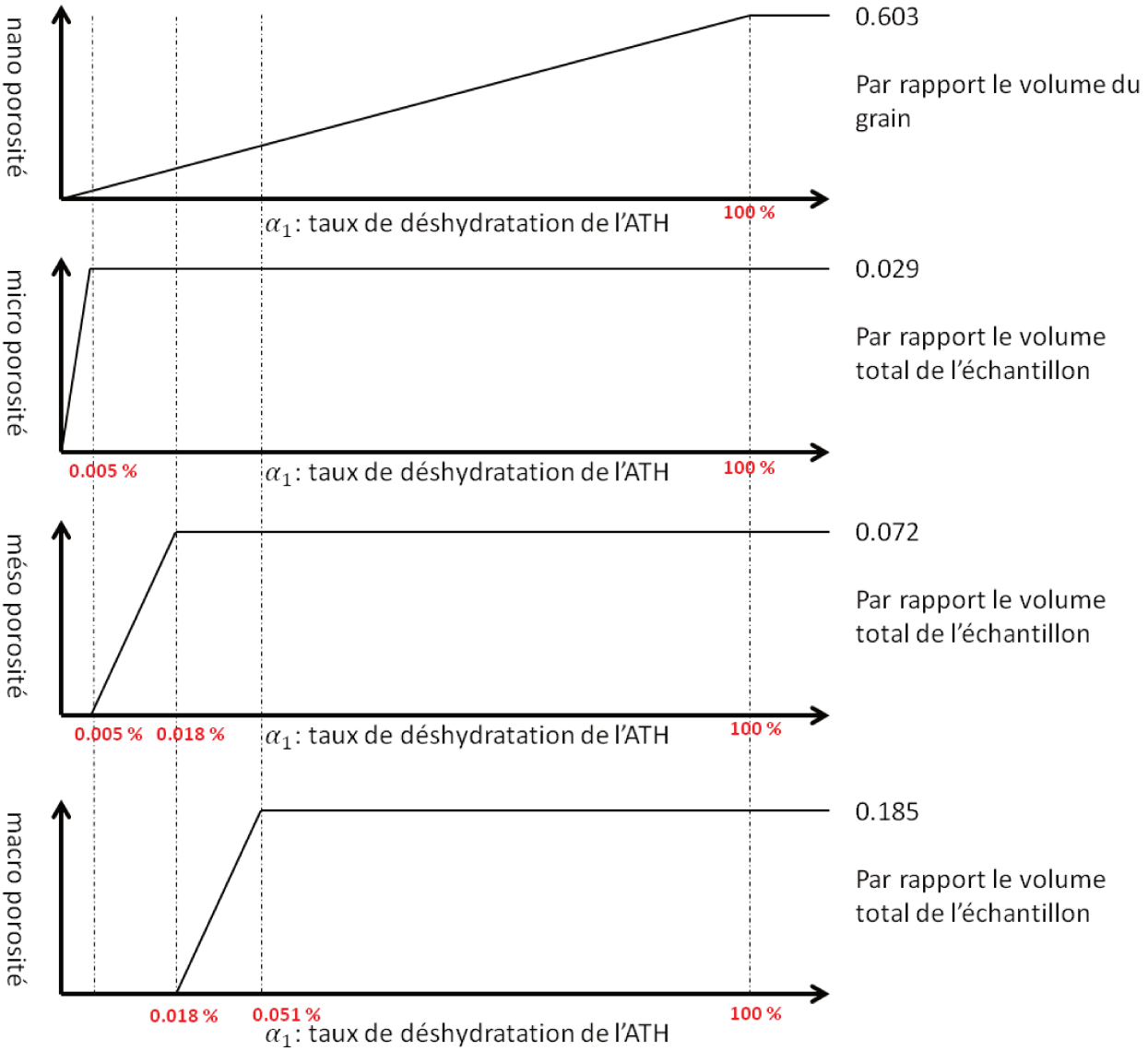



FIGURE 6.2 – Évolution de la porosité du mélange EVA-ATH pendant la déshydratation de l'ATH

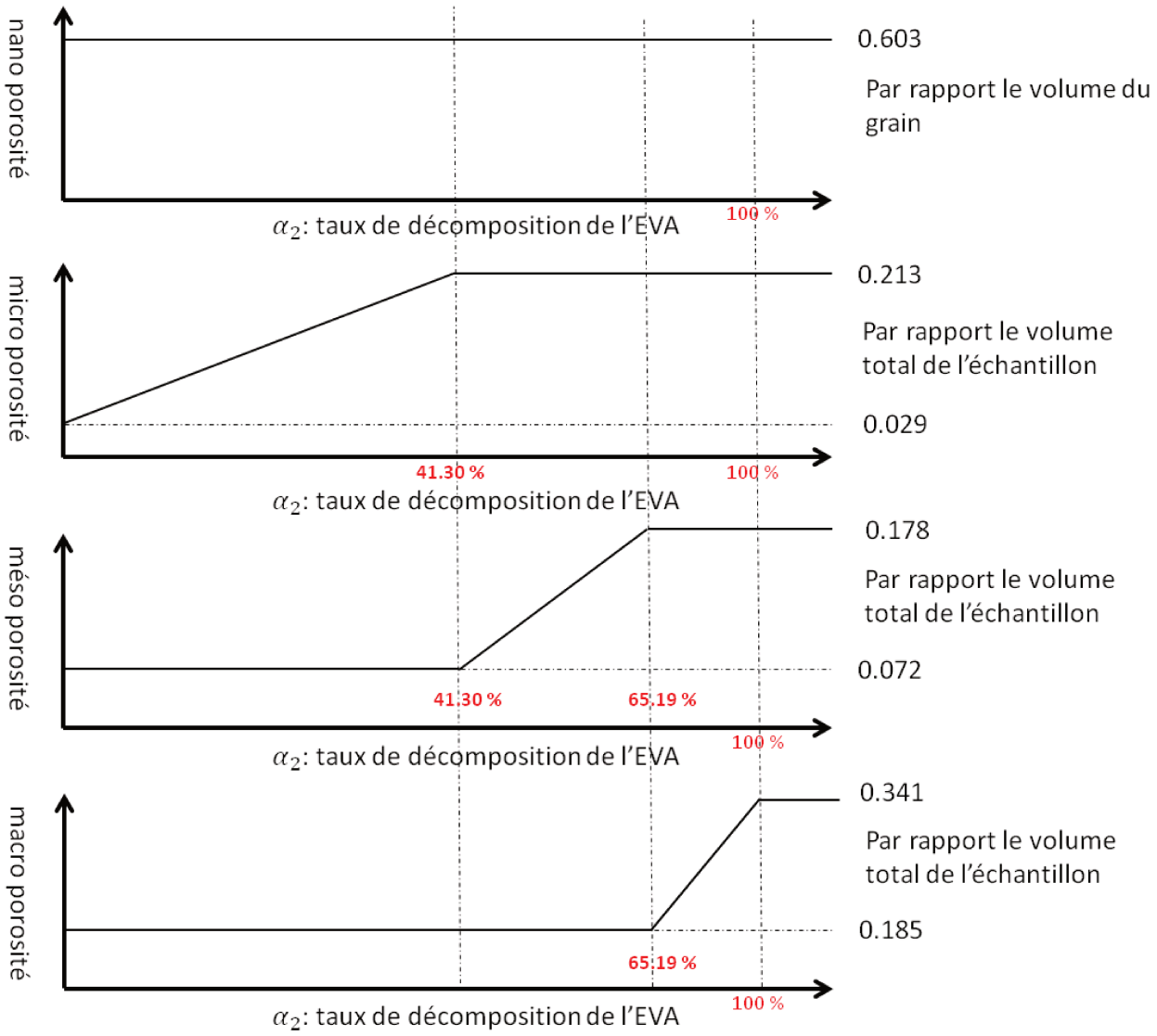



FIGURE 6.3 – Évolution de la porosité du mélange EVA-ATH pendant la décomposition du polymère EVA

TABLE 6.1 – Valeurs critiques des paramètres d'avancement pour les changements de porosité

| Réaction | Instant | Description |
|---|---|---|
| Déshydratation de l'ATH | $\alpha_{1,\mu} = 0.005\%$ | fin de la création de la micro porosité de l'échantillon intermédiaire |
| Déshydratation de l'ATH | $\alpha_{1,m} = 0.018\%$ | fin de la création de la méso porosité de l'échantillon intermédiaire |
| Déshydratation de l'ATH | $\alpha_{1,M} = 0.051\%$ | fin de la création de la macro porosité de l'échantillon intermédiaire |
| Décomposition de l'EVA | $\alpha_{2,\mu} = 41.30\%$ | établissement de la micro porosité de l'échantillon final |
| Décomposition de l'EVA | $\alpha_{2,m} = 65.19\%$ | établissement de la méso porosité de l'échantillon final |
| Décomposition de l'EVA | $\alpha_{2,M} = 100.0\%$ | établissement de la macro porosité de l'échantillon final |

### 6.2.3 Évolution du rapport d'aspect des macros pores durant la pyrolyse

Les paramètres du modèle géométrique conceptuel décrit en section 5.5 incluent les valeurs des méso et macro-porosités, le rayon $R$ des méso-bulles, le demi-axe $A$ et le rapport d'aspect $\eta$ des ellipsoïdes des macro-bulles. L'évolution des fractions volumiques a été modélisée ci-dessus. Les paramètres de taille $A$ et $R$ n'interviennent pas dans le modèle final pour la conductivité effective (cf section 8.4). Il ne reste donc qu'à décrire l'évolution du rapport d'aspect $\eta$ des macro-bulles.

En l'absence d'information explicite, le plus simple est de supposer que ce rapport d'aspect varie linéairement entre les valeurs $\eta^{(1)} = 1$, $\eta^{(2)} = 5.5$ et $\eta^{(3)} = 2.9$ correspondant aux états initial, intermédiaire et final, en fonction de la macro-porosité $\Phi_M$ qui passe de $\Phi_M^{(1)} = 0$ à $\Phi_M^{(2)} = 0.185$ puis $\Phi_M^{(3)} = 0.341$. Ainsi,

$$\eta = \eta^{(2)} + (\eta^{(2)} - \eta^{(1)}) \frac{\Phi_M}{\Phi_M^{(2)}} \quad \text{si} \quad \Phi_M \leq \Phi_M^{(2)} \tag{6.14}$$

et

$$\eta = \eta^{(2)} + (\eta^{(3)} - \eta^{(2)}) \frac{\Phi_M - \Phi_M^{(2)}}{\Phi_M^{(3)} - \Phi_M^{(2)}}, \quad \text{si} \quad \Phi_M^{(2)} \leq \Phi_M \leq \Phi_M^{(3)} \tag{6.15}$$

Cette loi d'évolution est tracée en figure 6.4

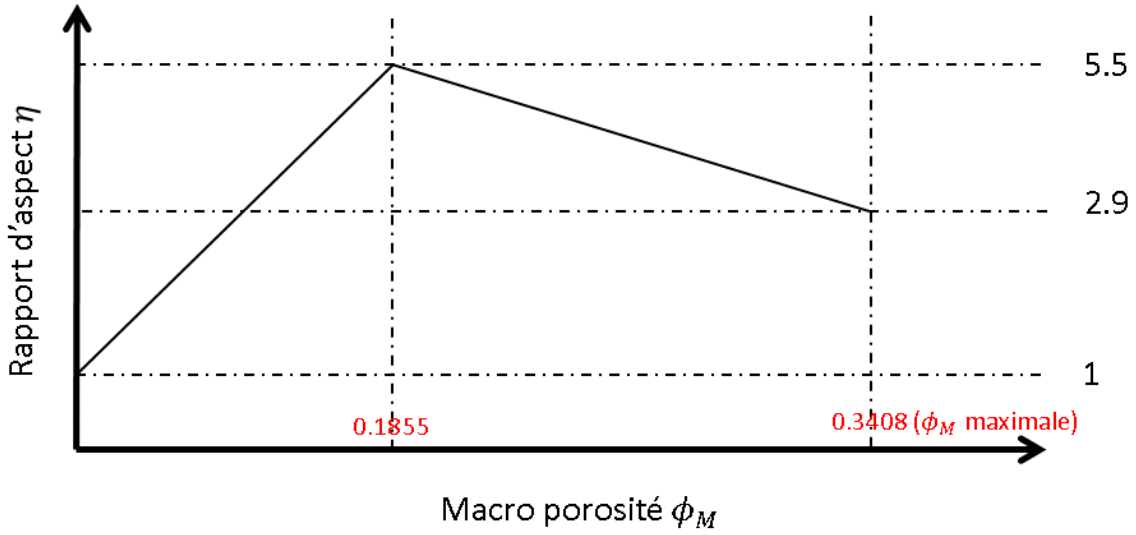



FIGURE 6.4 – Évolution du rapport d'aspect des macros pores en fonction de la macro porosité

# Chapitre 7

# Modélisation de la conductivité du solide apparent du point de vue de la tomographie

Après la caractérisation morphologique et la modélisation de l'évolution de la morphologie présentés dans les chapitres précédents, on cherche à modéliser la conductivité du mélange EVA-ATH au cours de sa dégradation. Comme expliqué dans le chapitre précèdent, la partie solide que nous pouvons visualiser dans la tomographie est en fait un solide apparent, qui contient des composants de différentes natures (grains minéraux, polymère EVA et éventuellement micro porosités déterminées en section 6.1.3). Dans ce chapitre est présenté le processus de modélisation de la conductivité effective du solide apparent tout au long de son évolution, de l'état initial à l'état final.

## 7.1 Approche de la modélisation de conductivité

En l'absence de connaissances explicites de la morphologie d'un matériau hétérogène, par exemple les structures à l'intérieur du solide apparent dans notre application, une modélisation précise de la conductivité par un modèle conceptuel est difficile. Cependant, à partir des observations MEB, on sait qu'à l'état intermédiaire, l'ATH est présent sous la forme d'une distribution de grains sphériques de taille de 2 $\mu$m dans la matrice de polymère (EVA microporeux). La nanoporosité et la fraction volumique de ces grains sont aussi connues. De plus, la quantité de micro pores plus petits que la résolution de la tomographie dans le solide apparent est déduite par un bilan de volume (section 6.1.3). De même, on sait que les micro-pores sont auto-connectés pour que la vapeur d'eau issue de la déshydratation de l'ATH puisse être évacuée vers l'extérieur. En prenant en compte ces arguments physiques, divers modèles conceptuels généraux, par exemple de milieu stratifié (Wiener), de milieu d'inclusions sans interaction (Maxwell, DEM, SSC, ...), de milieu d'inclusions poissonniennes (PSM,...), peuvent être considérés pour déterminer la conductivité de ce solide apparent.

### 7.1.1 Solide apparent dans les tomographies

Deux exemples de tomographies sont donnés en figure 7.1, pour les échantillons à l'état intermédiaire et à l'état final de la pyrolyse. Comme son nom l'indique, le "solide apparent" dont on parle ici est la partie solide que l'on peut visualiser dans les tomographie (zone noire en figure 7.1), par opposition à la partie gazeuse (zone grise). En outre, selon la formule chimique et les observations MEB, on sait que les grains minéraux à la base du trihydrate d'aluminium et de l'aluminium de 2 $\mu$m de diamètre existent dans ce solide, ainsi que le polymère EVA. De plus, en section 6.1.3, on montre que la micro-porosité est déterminée quantitativement par un bilan de volume et de masse, dans l'état intermédiaire et final. Ces trois éléments ne peuvent pas être distingués par la tomographie à cause des limites de la résolution de l'appareil. Pour cette raison, ils sont regroupés dans le solide apparent dans les tomographies.

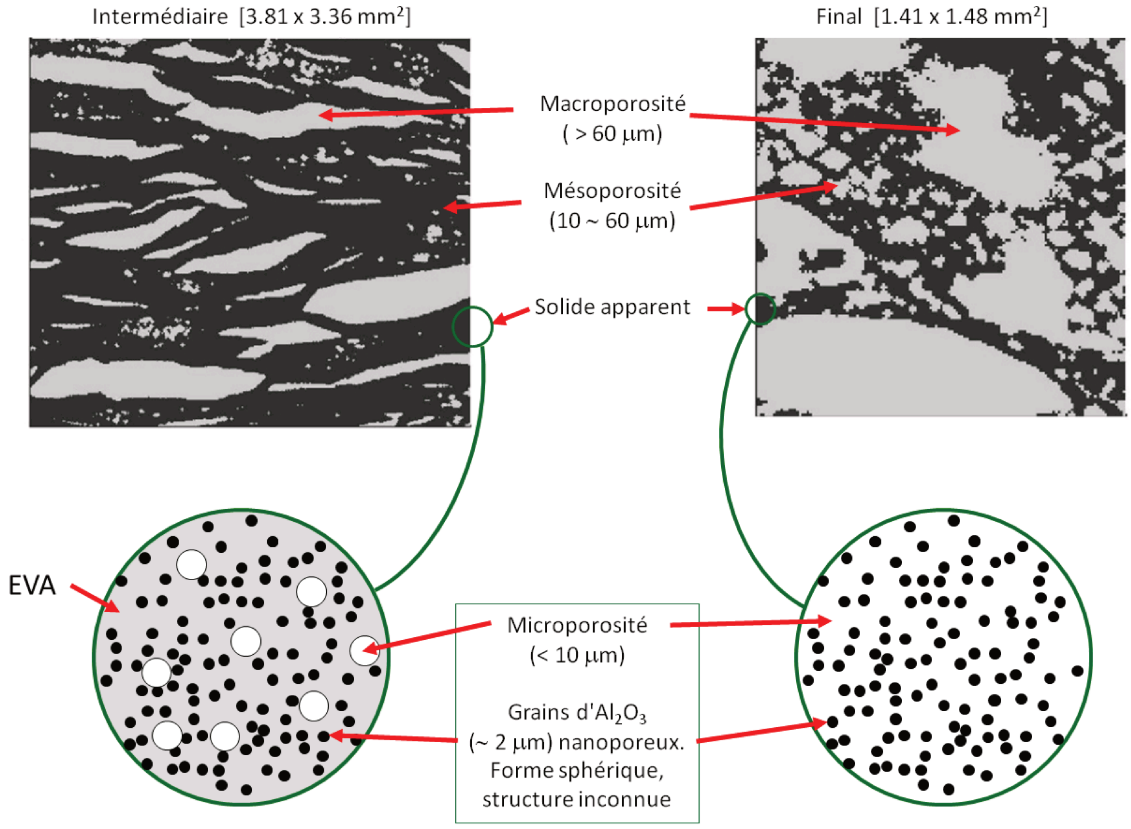



FIGURE 7.1 – Illustration des éléments constitiutifs du mélange EVA-ATH à l'état intermédiaire de sa décomposition

Plus généralement, sans se limiter aux deux états intermédiaire et final, l'évolution de ce solide durant la pyrolyse du mélange EVA-ATH est montrée en figure 7.2. A l'état initial, ce solide apparent ne contient que le polymère EVA et les grains de l'ATH de la taille 2 $\mu$m. Ensuite, au cours de la déshydratation de l'ATH, les nano-pores et l'alumine commencent à apparaître dans les grains (section 6.1.2). Le solide apparent contient essentiellement trois composants : des grains minéraux poreux d'ATH et d'alumine, le polymère EVA et les micro pores. À partir de l'état intermédiaire, la déshydratation de l'ATH est terminée. Ce solide apparent ne contient que des grains

d'alumine nano-poreux, les micro-pores et le polymère EVA. Ensuite, le volume du polymère EVA diminue à cause de sa décomposition jusqu'à la fin de la pyrolyse, mais les grains d'alumine poreux restent inchangés. Finalement, après pyrolyse complète de la gaine EVA-ATH, un résidu minéral est formé, tout le polymère est dégradé. À ce stade le solide apparent ne continent que les grains d'alumine nano-poreux et les micro-pores.

### 7.1.2 Modèles de conductivité généraux existants pour un milieu hétérogène

La prédiction de la conductivité thermique de milieux hétérogènes a donné lieu à une très vaste littérature. Un panorama très complet est fourni par le livre de Torquato [182], qui couvre notamment l'essentiel des modèles utilisés dans la suite. Sans prétendre à l'exhaustivité, d'autres revues peuvent être mentionnées, qui peuvent éclairer de nouveaux aspects parce qu'elles sont plus récentes [183, 184], ou parce qu'elles abordent des points particuliers (aspects expérimentaux et la prise en compte d'effets radiatifs [185, 186], prise en compte de résistances interfaciales [187]). Parmi les modèles de la littérature, on s'appuiera dans ce qui suit sur deux jeux de bornes variationnelles, complètement générales (Wiener) ou plus resserrées mais ne s'appliquant qu'aux milieux isotropes (Hashin-Shtrikman), ainsi que trois modèles : deux d'entre eux (Maxwell et DEM) concernent des matériaux où l'une des phases est dispersée sous la forme d'inclusions dans une matrice continue ; le troisième (SSC) ne fait pas cette distinction et traite les phases de manière symétrique. À l'exception des bornes de Wiener, tous ces modèles concernent des milieux isotropes. L'extension de certains d'entre eux pour des matériaux anisotropes est présentée au chapitre 8.

Il est à noter qu'aucune contribution radiative dans les transferts thermiques n'est prise en compte dans tout ce qui suit. Ceci est justifié par la très petite taille des pores. En effet, il existe un très grand rapport d'échelles entre l'échelle macroscopique (millimétrique) et la taille typique $l_p$ des pores (micronique). Dans ces conditions, la conductivité radiative modélisée par l'approximation de Rosseland serait de l'ordre de $4\sigma T^3 l_p$, à un coefficient géométrique d'ordre 1 près. Avec la constante de Stefan-Boltzmann $\sigma$=5.67×10$^{-8}$Wm$^{-2}$K$^{-4}$ et une température $T$=1000K, cette conductivité radiative serait de l'ordre de 2×10$^{-3}$ Wm$^{-1}$K$^{-1}$, ce qui est négligeable devant l'ordre de grandeur de 1 Wm$^{-1}$K$^{-1}$ de la conductivité de notre matériau et devant les autres sources d'erreur intervenant dans sa prédiction. La contribution radiative ne peut devenir significative que quand la taille des cavités approche du millimètre.

Détaillons donc maintenant les différents modèles de conductivité effective dont nous allons nous servir pour décrire un milieu à $N$ phases de conductivités $(\lambda_j)_{j=1...N}$ et de fractions volumiques $(X_j)_{j=1...N}$. $d$ désigne le nombre de dimensions de l'espace.

1. **Bornes de Wiener**
   En 1912, Wiener [174] a établit des bornes générales par application de principes variationnels pour un composite macroscopiquement anisotrope constitué de phases isotropes. La conductivité effective est délimitée par les moyennes arithmétiques et harmonique des conductivités de ses différents composants. La limite supérieure de Wiener donne la conductivité effective d'un milieu qui

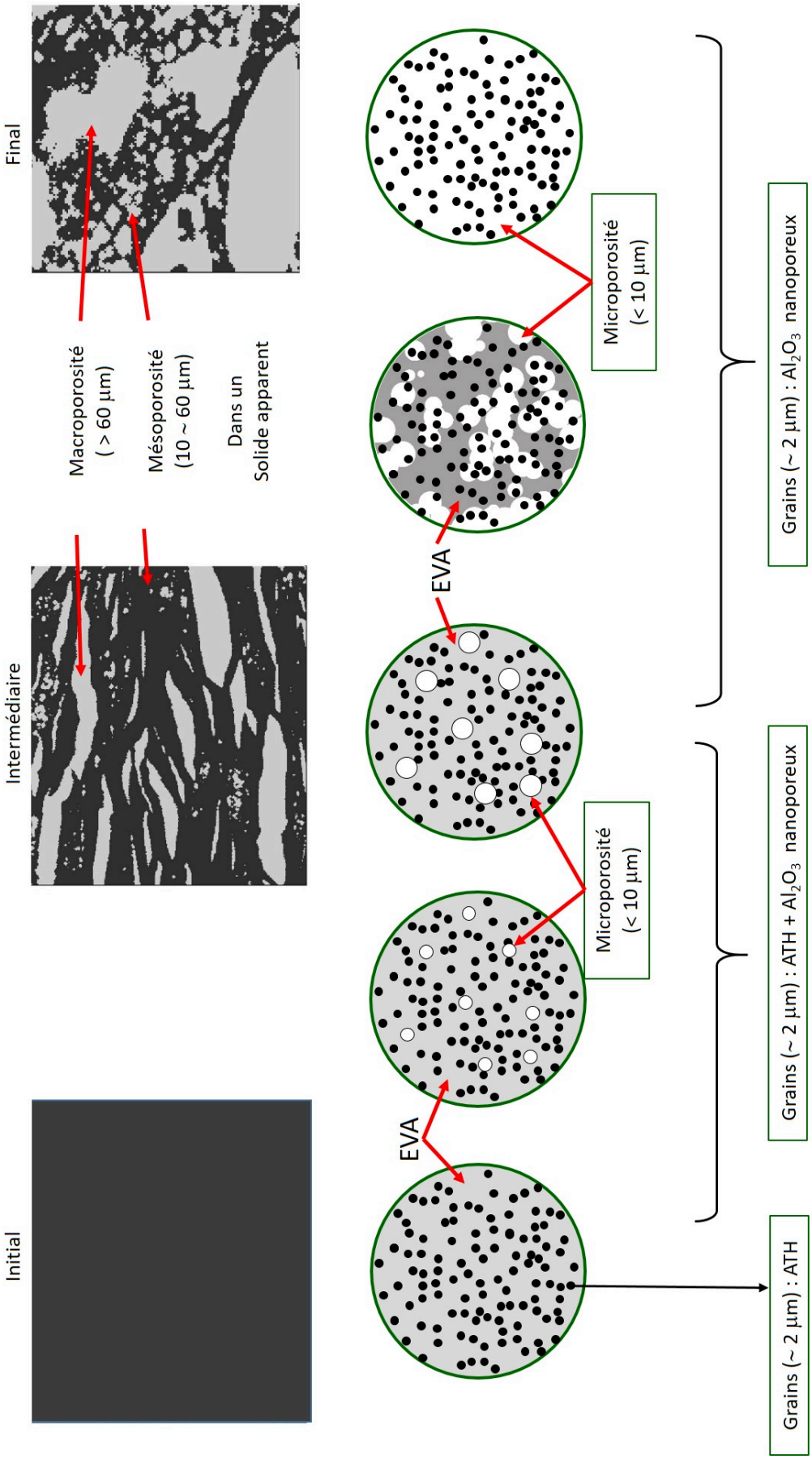



FIGURE 7.2 – Illustration de l'évolution du solide apparent

contient des couches parallèles disposées parallèlement au flux de chaleur. La limite inférieure de Wiener donne la conductivité effective d'un milieu qui contient des couches parallèles disposées perpendiculairement au flux de chaleur. Pour cette raison, les bornes de Wiener sont également connues sous les noms de borne parallèle et de borne perpendiculaire. Cet intervalle est le meilleur encadrement possible, étant donné les conductivités $\lambda_j$ et les fractions volumiques $X_j$ des composants d'un milieu hétérogène, en l'absence d'autres informations morphologiques.

$$\left(\sum_{j=1}^{N}\frac{X_j}{\lambda_j}\right)^{-1} \leqslant \Lambda_{\text{eff}} \leqslant \sum_{j=1}^{N} X_j\lambda_j \tag{7.1}$$

2. **Bornes de Hashin-Shtrikman**
Z. Hashin et S. Shtrikman [188] ont établi les meilleurs bornes possibles de la conductivité effective d'un milieu isotrope à deux phases, en considérant simplement la fraction volumique de chaque phase. Supposons que la conductivité $\lambda_1$ et $\lambda_2$ de deux phases de fractions volumiques $X_1$ et $X_2$ satisfassent $\lambda_1 \leq \lambda_2$, les limites anisotropes de Hashin-Shtrikman s'écrivent comme :

$$\Lambda_{Lower} < \Lambda_{eff} < \Lambda_{Upper} \tag{7.2}$$

avec

$$\Lambda_{Lower} = \langle\lambda\rangle - \frac{X_1X_2(\lambda_1-\lambda_2)^2}{(X_1\lambda_2+X_2\lambda_1)+(d+1)\lambda_1} \tag{7.3}$$

et

$$\Lambda_{Upper} = \langle\lambda\rangle - \frac{X_1X_2(\lambda_1-\lambda_2)^2}{(X_1\lambda_2+X_2\lambda_1)+(d+1)\lambda_2} \tag{7.4}$$

$\langle\lambda\rangle$ est la moyenne de $\lambda_1$ et $\lambda_2$ pondéré par les fractions volumiques $X_1$ et $X_2$. En 1981, ces limites sont généralisées pour un milieu isotrope à $N$ phases par Milton [189]. Les expressions mathématiques des bornes de Hashin-Shtrikman à $N$ phases s'écrivent de la manière suivante :

$$\left(\sum_{j=1}^{N} X_j(\lambda^*_{\max}+\lambda_j)^{-1}\right)^{-1} - \lambda^*_{\max} \leqslant \Lambda_{\text{eff}} \leqslant \left(\sum_{j=1}^{n} X_j(\lambda^*_{\min}+\lambda_j)^{-1}\right)^{-1} - \lambda^*_{\min}$$

avec

$$\lambda^*_{\max} = (d-1)\max_j(\lambda_j) \quad et \quad \lambda^*_{\min} = (d-1)\min_j(\lambda_j) \tag{7.5}$$

3. **Modèle de Maxwell**
Maxwell [190] a été le premier à donner une expression analytique pour la conductivité effective d'un milieu hétérogène dans son célèbre ouvrage sur l'électricité et le magnétisme. Il a considéré le problème d'une dispersion diluée de particules sphériques dans une matrice continue. La perturbation induite par la présence d'une particule dans une matrice infinie peut être calculée analytiquement, en ignorant ses interactions avec celles induites par les autres particules. La superposition des effets des perturbations de toutes

les particules permet d'évaluer la conductivité effective, donnée par la formule de Maxwell :

$$\frac{\Lambda_{\text{eff}} - \lambda_1}{\Lambda_{\text{eff}} + (d-1)\lambda_1} = X_2 \left( \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2 + (d-1)\lambda_1} \right) \tag{7.6}$$

Ici, $\lambda_1$ est la conductivité de la matrice (phase continue), et $\lambda_2$ et $X_2$ sont la conductivité et la fraction volumique des inclusions. Divers travaux ont proposé des extensions au modèle de Maxwell. Par exemple, plusieurs populations de particules de conductivités différentes peuvent être prise en compte [182]. D'autres formes de particules ont aussi été considérées, le plus souvent par des approches numériques [191, 192], et analytiquement dans le cas d'ellipsoïdes (cf. chapitre 8).

4. **Modèle DEM (Differential Effective-Medium Approximations)**
Ignorer les interactions entre les particules confine la validité du modèle de Maxwell à de très faibles concentrations d'inclusions. Cette limite a été repoussée par la prise en compte d'interactions entre paires de particules, pour des sphères monodisperses [193] ou polydisperses [194], mais son champ d'application reste limité. Pour aller plus loin, Bruggeman [195] a développé une approche différentielle (modèle DEM). La prise en compte des inclusions est effectuée de façon incrémentale. Considérons un état où le matériau contient déjà une fraction volumique $X_2$ de particules et présente une conductivité $\Lambda_{\text{eff}}(X_2)$. Un petit incrément $\delta X_2$, *i.e.* l'insertion d'une petite quantité supplémentaire de particules (qui satisfait donc le critère de dilution), va modifier la conductivité effective en $\Lambda_{\text{eff}}(X_2 + \delta X_2)$, qui peut être évalué en substituant $\Lambda_{eff}(X_2)$ à $\lambda_1$ dans (7.6). Il en résulte une équation différentielle, dont l'intégration à partir de $X_2$=0 aboutit à :

$$\left( \frac{\lambda_2 - \Lambda_{\text{eff}}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) \left( \frac{\lambda_1}{\Lambda_{\text{eff}}} \right)^{1/d} = 1 - X_2 \tag{7.7}$$

Cette équation transcendente pour $\Lambda_{\text{eff}}$ n'a pas de solution analytique mais peut aisément se résoudre numériquement.

5. **Modèle SSC (Symmetric Self-Consistent Approximations)**
Ce modèle a été initialement proposé par Bruggeman [195] et Landauer [196]. Contrairement aux deux précédents, le modèle SSC ne présuppose pas que l'un des composants se présente sous la forme d'inclusions dans une matrice continue. Toutes les phases sont traitées de façon symétrique, et toutes peuvent constituer des chemins continus, bien que le résultat final prédise l'existence de seuils de percolation. Le modèle fait de nouveau usage de la solution pour la perturbation induite par une sphère dans un milieu de nature différente, et repose sur un argument d'auto-consistence : toutes les perturbations évaluées pour des sphères des divers matériaux en présence noyées dans le matériau effectif (dont la conductivité est à déterminer) doivent se compenser en moyenne. Il en résulte l'équation suivante :

$$\sum_{j=1}^{N} X_j \frac{\lambda_j - \Lambda_{\text{eff}}}{\lambda_j + (d-1)\Lambda_{\text{eff}}} = 0 \tag{7.8}$$

Cette équation pour $\Lambda_{\text{eff}}$ possède une solution analytique explicite pour le cas $N = 2$ mais doit être résolue numériquement quand $N \geq 3$.

Un exemple de la conductivité effective d'un milieu à deux phases issue des modèles présentés ci-dessus est donné en figure 7.3 en fonction de la porosité. Les conductivités intrinsèques de la phase solide et la phase gazeuse sont fixées à 1 w/m/K et 0.1 w/m/K, en supposant que la phase gazeuse est la phase dispersée dans le cas des modèles DEM et Maxwell. Notons que le modèle de Maxwell n'a de sens qu'en dispersion diluée (faible porosité).

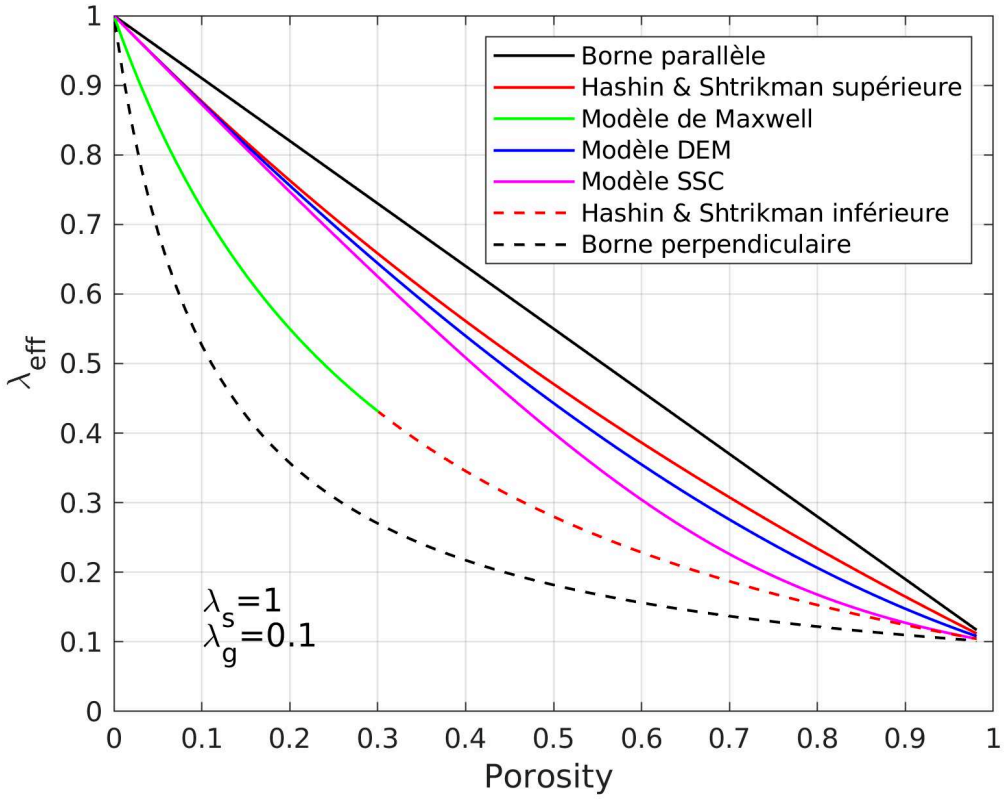



FIGURE 7.3 – Conductivité effective d'un milieu à deux phases issue des différents modèles généraux, en fonction de la porosité (fraction volumique de la phase gazeuse). La phase gazeuse est la phase dispersée pour DEM.

## 7.2 Modélisation de la conductivité du solide apparent par upscaling

Dans cette section, on cherche à modéliser la conductivité thermique du solide apparent du mélange EVA-ATH dans la tomographie, en fonction de l'avancement de la pyrolyse. Cet avancement est exprimé par le taux $\alpha_1$ de déshydratation de l'ATH et le taux $\alpha_2$ de décomposition de l'EVA. Dans ce qui suit, les exposants (12) et (23) désignent la propriété correspondant au matériau entre l'état initial (1) et l'état intermédiaire (2) (i.e. au cours de la première réaction), et entre l'état intermédiaire (2) et l'état final (3) (i.e. au cours de la deuxième réaction), respectivement.

### 7.2.1 Évolution des conductivités effectives du solide apparent entre l'état initial et l'état intermédiaire

Dans notre approche, la conductivité apparente de matériau est modélisée par plusieurs étapes d'homogénéisation à différentes échelles. Chaque étape d'homogénéisation fournit la conductivité des composants pour l'homogénéisation de l'étape suivante. Ici, trois upscalings successifs sont appliqués afin de déterminer la conductivité du mélange EVA-ATH entre l'état initial et l'état intermédiaire (après la déshydratation de l'ATH) :

a) évaluer la conductivité des grains, de taille de l'ordre de 2 $\mu$m, et qui contiennent de l'ATH, de l'alumine et des nano pores, taille de l'ordre de 2 $\mu$m ;

b) évaluer la conductivité du polymère EVA poreux (mélange du polymère EVA et micros pores)

c) évaluer la conductivité du solide apparent (polymère EVA poreux contenant des grains)

**Premier upscaling : calcul de la conductivité d'une particule minérale nano-poreuse**

Dans notre modélisation, on considère que dans un élément de volume (10 microns, la taille d'un voxel des tomographies), tous les grains sont dans un même état. La déshydratation progressive de tous les grains est prise en compte par l'état de déshydratation fournie par le bilan massique de la pyrolyse. Cela dit, trois espèces peuvent coexistent dans un grain : l'ATH, l'alumine issue de la déshydratation de l'ATH et la vapeur d'eau issue de la déshydratation contenue dans les nano-pores. De plus, les trois espèces dans un grain sont probablement toutes connectées (les solides parce qu'il y a intégrité mécanique, les pores parce que la vapeur s'échappe nécessairement du milieu). Aucune des phases n'est sous forme d'inclusions isolées. La conductivité des grains $\lambda^{(12)}_{grain}$ est donc calculée au cours de la déshydratation par le modèle SSC (Symmetric Self-Consistent Approximations) qui prend en compte

ces trois espèces symétriquement :

$$\phi_n^{(12)} \left( \frac{\lambda_{\mathrm{H_2O}} - \lambda_{grain}^{(12)}}{\lambda_{\mathrm{H_2O}} + 2\lambda_{grain}^{(12)}} \right) + X_{\mathrm{Al_2O_3}}^{(12)} \left( \frac{\lambda_{\mathrm{H_2O}} - \lambda_{\mathrm{Al_2O_3}}}{\lambda_{\mathrm{H_2O}} + 2\lambda_{\mathrm{Al_2O_3}}} \right) + X_{ATH}^{(1)} \left( \frac{\lambda_{\mathrm{H_2O}} - \lambda_{ATH}}{\lambda_{\mathrm{H_2O}} + 2\lambda_{ATH}} \right) = 0 \quad (7.9)$$

Ici, $\phi_n^{(12)}$ désigne la nano-porosité à l'intérieur des grains, donc la fraction volumique des pores par rapport au volume du grain. $X_{\mathrm{Al_2O_3}}^{(12)}$ et $X_{ATH}^{(12)}$ sont les fractions volumiques des espèces solides, respectivement alumine et ATH, par rapport au volume du grain. Ces trois fractions volumiques exprimées en fonction du taux de déshydratation de l'ATH $\alpha_1$ s'écrivent comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{rcl} \phi_n^{(12)} & = & \alpha_1 \phi_n^{(2)} \\ X_{ATH}^{(12)} & = & 1 - \alpha_1 \\ X_{\mathrm{Al_2O_3}}^{(12)} & = & 1 - X_{ATH}^{(12)} - \phi_n^{(12)} \end{array} \right. \quad (7.10)$$

où $\phi_n^{(2)} = 0.6027$ est la nano-porosité finale des grains minéraux après déshydratation complète une fois l'état intermédiaire atteint (section 6.1.2).

**Deuxième upscaling : calcul de la conductivité du polymère poreux entre l'état initial et l'état intermédiaire**

Pendant la pyrolyse des grains, le polymère contient des micro-pores et correspond bien à un milieu (polymère) à bulles (micropores). Les pores très minoritaires (au maximum 6.1% en volume) sont des inclusions dans la matrice polymère et *a priori* mal connectés. Pour cette géométrie, on peut appliquer le modèle DEM en considérant le polymère EVA comme la matrice où se trouvent les inclusions micros pores pour calculer la conductivité effective. La conductivité $\lambda_{\mu EVA}^{(12)}$ de ce milieu est déterminée par la relation :

$$\left( \frac{\lambda_{\mathrm{H_2O}} - \lambda_{\mu EVA}^{(12)}}{\lambda_{\mathrm{H_2O}} - \lambda_{EVA}} \right) \left( \frac{\lambda_{EVA}}{\lambda_{\mu EVA}^{(12)}} \right)^{\frac{1}{3}} = 1 - \phi_\mu^{(12)} \quad (7.11)$$

où $\phi_\mu^{(12)}$ est la fraction volumique des micro-pores par rapport au volume de la matrice polymère EVA, différente de la micro-porosité $\Phi_\mu$ relative au volume total de l'échantillon et caractérisée en section 6.1.3, qui est la fraction volumique des micropores par rapport au volume de l'échantillon. On peut évaluer $\phi_\mu^{(12)}$ à partir du taux $\alpha_1$ de déshydratation de l'ATH :

$$\phi_\mu^{(12)} = \left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{\alpha_1}{\alpha_{1,\mu}} \phi_\mu^{(2)} & \text{si} \quad \alpha_1 < \alpha_{1,\mu} \\ \phi_\mu^{(2)}, & \text{si} \quad \alpha_1 > \alpha_{1,\mu} \end{array} \right. \quad (7.12)$$

Ici, $\alpha_{1,\mu} = 0.00005$ est la valeur de $\alpha_1$ nécessaire pour créer tous les micros pores (cf. section 6.2.2), $\phi_\mu^{(2)} = 0.061$ est la fraction volumique maximale de micro-pores dans la matrice EVA micro-poreuse à l'état intermédiaire, calculée à partir du volume total représenté par la matrice EVA et les micro-pores à l'état intermédiaire.

$$\phi_\mu^{(2)} = \frac{\Phi_\mu^{(2)}}{\Phi_\mu^{(2)} + X_{EVA}^{(2)}}, \quad X_{EVA}^{(2)} = \frac{X_{EVA}^{(1)}}{\beta_{EVA-ATH}} \quad (7.13)$$

**Troisième upscaling : calcul de la conductivité effective du solide apparent entre l'état initial et l'état intermédiaire**

Comme dit précédemment, la partie solide de la tomographie est en fait un solide apparent, qui contient des inclusions (grains minéraux contenant de l'ATH, alumine et nanopores) suspendues dans une matrice (polymère EVA et micropores). Les fractions volumiques dans le solide apparent à l'état initial et à l'état intermédiaire de la pyrolyse, déterminées à partir des données dans les cadres rouges de la figure 6.1, sont données en table 7.1.

TABLE 7.1 – Fractions volumiques des composants du solide apparent à l'état initial et intermédiaire

| Solide apparent | Grains | Matrice | Matrice : polymère + micro bulle |
|---|---|---|---|
| État initial | $X^{(1)}_{grain} = 37.5$ % | $X^{(1)}_{EVA} = 62.5$ % | 100 v% polymère + 0 v% bulle |
| État intermédiaire | $X^{(2)}_{grain,SA} = 36.07\%$ | $X^{(2)}_{\mu EVA,SA} =$ 63.93% v% | 93.9 v% polymère + 6.1 v% bulle |

Dans ce tableau, $X^{(1)}_{grain}$ et $X^{(1)}_{EVA}$ sont la fraction volumique respectivement des grains et de la matrice EVA dans le matériau à l'état initial, $X^{(2)}_{grain,SA}$ est la fraction volumique des grains par rapport au volume de solide apparent (indice $SA$) à l'état intermédiaire de la pyrolyse et donnée par la relation

$$X^{(2)}_{grain,SA} = \frac{X^{(2)}_{grain}}{X^{(2)}_{grain} + \Phi^{(2)}_{\mu} + X^{(2)}_{EVA}}, \tag{7.14}$$

$X^{(2)}_{EVA}$ étant toujours la fraction volumique d'EVA dans le matériau à l'état intermédiaire calculée en tenant compte de l'intumescence ($X^{(2)}_{EVA} = X^{(1)}_{EVA}/\beta_{EVA-ATH}$) ; $X^{(2)}_{\mu EVA,SA} = 1 - X^{(2)}_{grain,SA}$ désigne le la fraction volumique de la matrice EVA microporeuse ramenée au volume du solide apparent. Sachant que les grains de conductivité apparente $\lambda^{(12)}_{grain}$ sont noyés dans le polymère micro-poreux dont on a caractérisé la conductivité effective $\lambda^{(12)}_{\mu EVA}$ à l'étape précédente, le modèle DEM est tout indiqué pour évaluer la conductivité effective $\Lambda^{(12)}_{SA}$ du milieu entre l'état initial et l'état intermédiaire :

$$\left(\frac{\lambda^{(12)}_{grain} - \Lambda^{(12)}_{SA}}{\lambda^{(12)}_{grain} - \lambda^{(12)}_{\mu EVA}}\right)\left(\frac{\lambda^{(12)}_{\mu EVA}}{\Lambda^{(12)}_{SA}}\right)^{\frac{1}{3}} = 1 - X^{(12)}_{grain,SA} \tag{7.15}$$

où $X^{(12)}_{grain,SA}$ est la fraction volumique des grains par rapport au volume du solide apparent évoluant au cours de la déshydratation de l'ATH en fonction du taux d'avancement $\alpha_1$ :

$$X^{(12)}_{grain,SA} = \begin{cases} X^{(1)}_{grain} + \dfrac{\alpha_1}{\alpha_{1,\mu}}(X^{(2)}_{grain,SA} - X^{(1)}_{grain}) & \text{si} \quad \alpha_1 < \alpha_{1,\mu} \\ X^{(2)}_{grain,SA} & \text{si} \quad \alpha_1 > \alpha_{1,\mu} \end{cases} \tag{7.16}$$

### 7.2.2 Evolution des conductivités effectives du solide apparent entre l'état intermédiaire et l'état final

On applique maintenant la même approche d'homogénéisation pour évaluer la conductivité du solide apparent entre l'état intermédiaire et l'état final pendant sa pyrolyse. Comme dans la section précédente, on a toujours trois étapes d'homogénéisation :

a) évaluer la conductivité des grains (grain d'alumine nano poreuse, taille de l'ordre de 2 $\mu$m)

b) évaluer la conductivité du polymère EVA poreux (à cause de la décomposition du polymère, la fraction volumique d'EVA tend vers zéro à la fin de la pyrolyse)

c) évaluer la conductivité du solide apparent (mélange du polymère EVA poreux et des grains)

**Premier upscaling : calcul de la conductivité des grains alumine nanoporeux**

A ce stade, la déshydratation de l'ATH est terminée. La nano porosité $\phi_n^{(23)}$ à l'intérieur des grains ne change plus durant le processus de la décomposition du polymère et reste fixée à la valeur

$$\phi_n^{(3)} = 1 - \frac{\rho_{\mathrm{ATH}}}{\rho_{\mathrm{Al_2O_3}}} \frac{W_{\mathrm{Al_2O_3}}}{W_{ATH}} = 0.6027 \tag{7.17}$$

Le changement de la conductivité des grains entre le début et à la fin de la décomposition du polymère ne résulte que du changement de la température qui entraîne un changement de la conductivité des espèces gazeuses $\lambda_{\mathrm{gaz}}^{(23)}$ qui remplissent les nanopores à l'intérieur des grains. Comme dans la première étape de la section précédente, on va appliquer le modèle SSC pour prendre en compte le fait que la phase solide et la phase gazeuse sont connectées. Comme il n'y a plus que deux phases en présence, une solution explicite de 7.8 est possible :

$$\lambda_{grain}^{(23)} = \frac{A + \sqrt{A^2 + 8\lambda_{\mathrm{Al_2O_3}}\lambda_{\mathrm{gaz}}^{(23)}}}{4}, \tag{7.18}$$

$$A = \lambda_{\mathrm{Al_2O_3}}\left(3\phi_n^{(3)} - 1\right) + \lambda_{\mathrm{gaz}}^{(23)}\left(3\left(1 - \phi_n^{(3)}\right) - 1\right). \tag{7.19}$$

avec $X_{\mathrm{Al_2O_3}}^{(3)}$ la fraction volumique d'alumine, égale à $1 - \phi_n^{(3)}$.

**Deuxième upscaling : calcul de la conductivité homogène du polymère poreux entre l'état intermédiaire et l'état final**

Cette étape d'homogénéisation est plus compliquée que celle décrite en section 7.2.1. Au cours de la décomposition du polymère, la matrice est dans un premier temps un milieu à bulles dont le polymère représente la matrice et dont les micropores représente les bulles. Les inclusions, c'est-à-dire les bulles, sont alors non connectées : dans ce cas l'utilisation du modèle DEM est pertinente. Mais plus tard, la quantité de polymère résiduel devient suffisamment faible pour que les micro-pores deviennent connectés. Il y a donc une transition, de pores déconnectés (bulles) à

pores continus (chemin ouvert), à partir de laquelle on doit abandonner le modèle DEM initial, et se tourner vers modèle SSC. On peut aussi se poser la question de l'existence d'une seconde transition, où le polymère passe de continu à déconnecté. Ne pouvant être suspendu dans les gaz, le polymère se trouve nécessairement autour des grains. Les étapes d'homogénéisation deux et trois pourraient être combinées vers des modèles à 3 phases dans lequel le polymère résiduel enroberait les grains d'alumine. Mais du fait du faible contraste de la conductivité du polymère et du gaz à la température de la pyrolyse, tous les modèles donneront des conductivités très semblables pour la "matrice" du solide apparent que l'on considérera à l'étape suivante. On conserve donc dans notre approche une homogénéisation du mélange polymère/micropores (deuxième upscaling) suivie de l'homogénéisation des grains dans la matrice polymère poreuse (troisième upscaling).

Comme expliqué auparavant, la transition de pores isolées à des pores connectées (donc de DEM à SSC) est indispensable pour la modélisation de la conductivité du polymère poreux pendant la décomposition de l'EVA. La transition du modèle est contrôlée par un seuil arbitraire $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$ de la micro-porosité $\phi_{\mu}^{(23)}$ relative à la matrice EVA micro-poreuse, à partir de laquelle la micro-porosité est ouverte.

La fraction volumique $\phi_{\mu}^{(23)}$ des micro-pores par rapport au volume du polymère EVA poreux (la partie dans le cadre rouge de la figure 6.1), peut être exprimée en fonction du taux $\alpha_2$ de décomposition de l'EVA :

$$\phi_{\mu}^{(23)} = \phi_{\mu}^{(2)} + \alpha_2 \left(\phi_{\mu}^{(3)} - \phi_{\mu}^{(2)}\right) \tag{7.20}$$

où $\phi_{\mu}^{(2)} = 0.061$ et $\phi_{\mu}^{(3)} = 1$ sont respectivement les fractions volumiques des micro-pores par rapport au volume du solide apparent à l'état initial et à l'état final. Notons que $\phi_{\mu}^{(23)}$ peut aller jusqu'à 1, puisque on n'a plus de polymère EVA à la fin de la pyrolyse. Pour modéliser la conductivité de ce polymère poreux, on va appliquer le modèle DEM en considérant que les pores dans la matrice polymère ne sont pas connectées quand $\phi_{\mu}^{(23)}$ est inférieure ou égale à $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$ :

$$\left(\frac{\lambda_{\text{gaz}}^{(23)} - \lambda_{\mu EVA}^{(23)}}{\lambda_{\text{gaz}}^{(23)} - \lambda_{EVA}}\right)\left(\frac{\lambda_{EVA}}{\lambda_{\mu EVA}^{(23)}}\right)^{\frac{1}{3}} = 1 - \phi_{\mu}^{(23)} \quad \text{si} \quad \phi_{\mu}^{(23)} \leq \phi_{\mu,t1}^{(23)} \tag{7.21}$$

Par ailleurs, on suppose que les pores sont connectées quand $\phi_{\mu}^{(23)}$ est supérieur à $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$. Aucune des phases n'est alors sous forme d'inclusion, on applique donc le modèle SSC pour prendre en compte le polymère et le gaz de manière symétrique dans la modélisation de la conductivité :

$$\begin{aligned} \lambda_{\mu EVA}^{(23)} &= \frac{A + \sqrt{A^2 + 8\lambda_{EVA}\lambda_{\text{gaz}}}^{(2)}}{4} \\ A &= \lambda_{\text{gaz}}\left(3\phi_{\mu}^{(23)} - 1\right) + \lambda_{EVA}\left(3(1 - \phi_{\mu}^{(23)}) - 1\right) \end{aligned} \quad \text{si} \quad \phi_{\mu}^{(23)} < \phi_{\mu,t1}^{(23)} \tag{7.22}$$

En l'absence de connaissances précises sur la morphologie, faire un choix *a priori* pour $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$ n'est pas évident. Mais en prenant en compte le faible contraste de la conductivité du polymère et du gaz à la température de la pyrolyse, tous les modèles

donneront des conductivités similaires. Dans ce travail, on prendra la valeur médiane $\phi^{(23)}_{\mu,t1} = 0.5$, proche de la moyenne $(0.061 + 1)/2$ de la plus grande et la plus petite valeur possible de $\phi^{(23)}_{\mu,t1}$. Un test de sensibilité sur l'influence du seuil $\phi^{(23)}_{\mu,t1}$ présenté en section 7.3 montre que son influence sur $\lambda^{(23)}_{\mu EVA}$ est relativement négligeable.

**Troisième upscaling. Calcul de la conductivité effective du solide apparent entre l'état intermédiaire et l'état final**

A partir de l'observation de la tomographie, on sait que le volume du solide apparent diminue fortement de 74.3% à 48.1% entre l'état d'intermédiaire et l'état final (voir les valeurs des fractions volumiques exprimées par rapport au volume total contenues dans les cadres rouge en figure 6.1). Sachant que les grains sont en principe uniformément répartis dans ce solide, cette diminution du volume implique que les grains se rapprochent les uns des autres. De plus, cette diminution du volume explique aussi que les grains forment un squelette qui reste cohésif à la fin de la décomposition du polymère, alors qu'initialement on suppose les grains non connectés. Le matériau poreux (polymère plus micropores) disposé uniformément dans l'espace entre les grains, évolue d'un état où il est essentiellement composé de polymère à un état où il est exclusivement composé de micros pores.

Initialement, les grains contenus dans cette matrice sont isolés, et représentent donc des inclusions. Le modèle DEM est tout indiqué dans ce cas. En revanche, ces grains sont nécessairement connectés entre eux à partir pour préserver l'intégrité mécanique de l'échantillon. Il y a donc une transition de percolation d'origine physique. Sachant que le modèle DEM est interdit quand les deux phases sont connectées, l'idée est de passer à un modèle SSC lors de cette transition. Pour ce passage de modèle, on n'est pas obligé d'assurer la continuité de l'évolution de la conductivité du solide apparent. Une transition de percolation induit naturellement une discontinuité de la conductivité lorsque la phase qui percole est très conductrice (les grains d'alumine poreux dans notre cas). On introduit un seuil $X^{(23)}_{grain,SA,t2}$ de la fraction volumique des grains dans le solide apparent à partir duquel les grains percolent et qui est utilisé pour la transition entre les modèles DEM et SSC.
De plus, la fraction volumique des grains par rapport au volume du solide apparent $X^{(23)}_{grain,SA}$ peut être exprimée en fonction de de la variable d'avancement de la dégradation de l'EVA $\alpha_2$ de la manière suivante :

$$X^{(23)}_{grain,SA} = \begin{cases} X^{(2)}_{grain,SA}, & \text{si } \alpha_2 < \alpha_{2,\mu} \\ X^{(2)}_{grain,SA} + \dfrac{\alpha_2 - \alpha_{2,\mu}}{1 - \alpha_{2,\mu}} \left( X^{(3)}_{grain,SA} - X^{(2)}_{grain,SA} \right), & \text{si } \alpha_2 > \alpha_{2,\mu} \end{cases} \tag{7.23}$$

où $X^{(2)}_{grain,SA} = 0.3607$ et $X^{(3)}_{grain,SA} = X^{(3)}_{grain}/(X^{(3)}_{grain}+\Phi^{(3)}_{\mu}) = 0.5572$ sont les fractions volumiques de grains par rapport au volume de solide apparent à l'état intermédiaire et à l'état final ; et $\alpha_{2,\mu} = 0.413$ est le taux de la décomposition de l'EVA nécessaire pour l'établissement de la micro porositée finale observée dans la tomographie (section 6.2.2).

Quand la fraction volumique de grains dans le solide apparent $X^{(23)}_{grain,SA}$ est inférieure ou égale à $X^{(23)}_{grain,SA,t2}$, le modèle DEM est mis en place pour évaluer la conductivité

du solide apparent en considérant que les grains dans la matrice polymère poreux ne sont pas connectés :

$$\left(\frac{\lambda_{grain}^{(23)}-\Lambda_{SA}^{(23)}}{\lambda_{grain}^{(23)}-\lambda_{\mu EVA}^{(23)}}\right)\left(\frac{\lambda_{\mu EVA}^{(23)}}{\Lambda_{SA}^{(23)}}\right)^{\frac{1}{3}}=1-X_{grain,SA}^{(23)} \quad \text{si} \quad X_{grain,SA}^{(23)} \leq X_{grain,SA,t2}^{(23)} \tag{7.24}$$

Quand $X_{grain,SA}^{(23)}$ est supérieur et égal à $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$, les grains sont connectés, aucune des phases n'est sous forme d'inclusion, le modèle SSC peut être utilisé :

$$\begin{aligned} \Lambda_{SA}^{(23)} &= \frac{A+\sqrt{A^2+8\lambda_{\mu EVA}^{(32)}\lambda_{grain}^{(23)}}}{4} \\ A &= \lambda_{grain}\left(3X_{grain,SA}^{(23)}-1\right)+\lambda_{\mu EVA}^{(32)}\left(3(1-X_{grain,SA}^{(23)})-1\right) \\ & \qquad \text{si} \quad X_{grain,SA}^{(23)} > X_{grain,SA,t2}^{(23)} \end{aligned} \tag{7.25}$$

Comme pour l'étape trois de la section précédente, en l'absence d'information précise sur la morphologie, on prendra la valeur moyenne de $X_{grain,SA,t2}^{(23)} = (X_{grain,SA}^{(2)} + X_{grain,SA}^{(3)})/2 = 0.459$. La sensibilité de $\Lambda_{SA}^{(23)}$ par rapport au seuil $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$ est plus importante que celle de $\lambda_{\mu EVA}^{(23)}$ par rapport au $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$, à cause du très grand contraste entre $\lambda_{grain}$ et $\lambda_{\mu EVA}^{(23)}$. On observera une discontinuité de la conductivité lors de la transition de percolation (la phase très conductrice passe de non-connectée à connectée). Une étude de sensibilité du choix de seuil $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$ est donnée en section 7.3.

### 7.2.3 Résultats relatifs à la conductivité du solide apparent de la gaine EVA-ATH

Dans notre modélisation, les conductivités intrinsèques de chaque substance, c'est-à-dire l'EVA [171], l'alumine [173], la vapeur d'eau [170] et les gaz combustibles [170], sont prises dans la littérature. La conductivité de l'ATH est déterminée par inversion du modèle DEM sur la base des mesures de Horai et al. [172] (cf. section A.5). En outre, la conductivité d'un mélange de gaz est calculée par la formule proposée en Réf. [197], qui fournit une précision raisonnable :

$$\lambda_{\text{gaz}} = \frac{1}{2}\Big(\sum_k (x_{G_k}\lambda_{G_k}) + (\sum_k \frac{x_{G_k}}{\lambda_{G_k}})^{-1}\Big) \tag{7.26}$$

où $x_{G_k}$ et $\lambda_{G_k}$ sont les fractions molaires et la conductivité de l'espèce gazeuse $G_k$. Des formules plus complexes peuvent être trouvées en Réf. [198]. Nous avons évité de les utiliser, car $\lambda_{\text{gaz}}$ ne sera utilisé que pour estimer la conductivité effective du mélange solide-gaz où le rôle principal est joué par les conductivités des espèces condensées. En supposant que les gaz éjectés pendant la pyrolyse de l'EVA-ATH contiennent exclusivement de la vapeur d'eau, de l'acétone, de l'acide acétique, du méthane, de l'éthylène et du propane (mesures de Girardin et al. [27]), la fraction molaire $x_{G_k}$ de chaque gaz dans leur mélange peut être retrouvée et ensuite injectée dans la formule 7.26 afin de déterminer la conductivité $\lambda_{\text{gaz}}$. Les conductivités intrinsèques des espèces qui interviennent dans notre modélisation sont tracées en fonction de la température en figure 7.4.

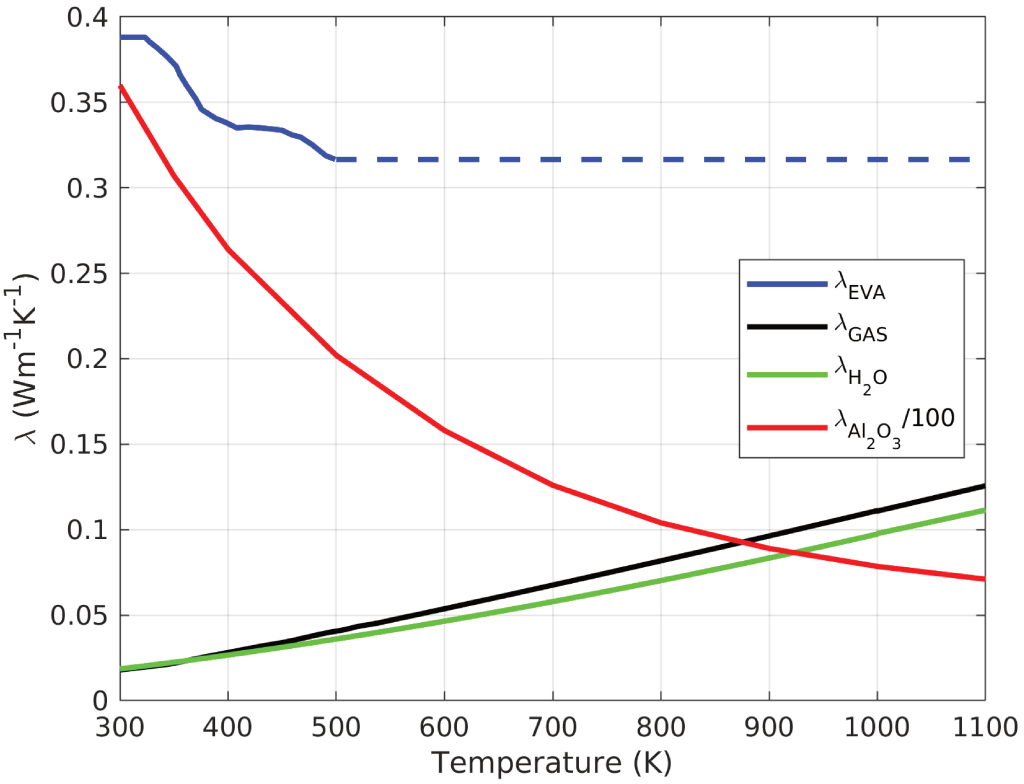



FIGURE 7.4 – Conductivité intrinsèque des compositions du solide apparent.

En prenant en compte ces conductivités intrinsèques, une illustration de la conductivité du solide apparent en fonction de $\alpha_1$ et $\alpha_2$ est donnée en figure 7.5, à des températures 400 K, 500 K, 600 K et 800 K. Le modèle est capable de prendre en compte l'évolution de l'avancement et de la température simultanément, mais leurs évolutions conjointes dépendent du scénario de la dégradation, qui relève de la simulation globale du processus de pyrolyse. Dans cette illustration, on présente la réponse du modèle pour un seul taux d'avancement variable, l'autre étant fixé.

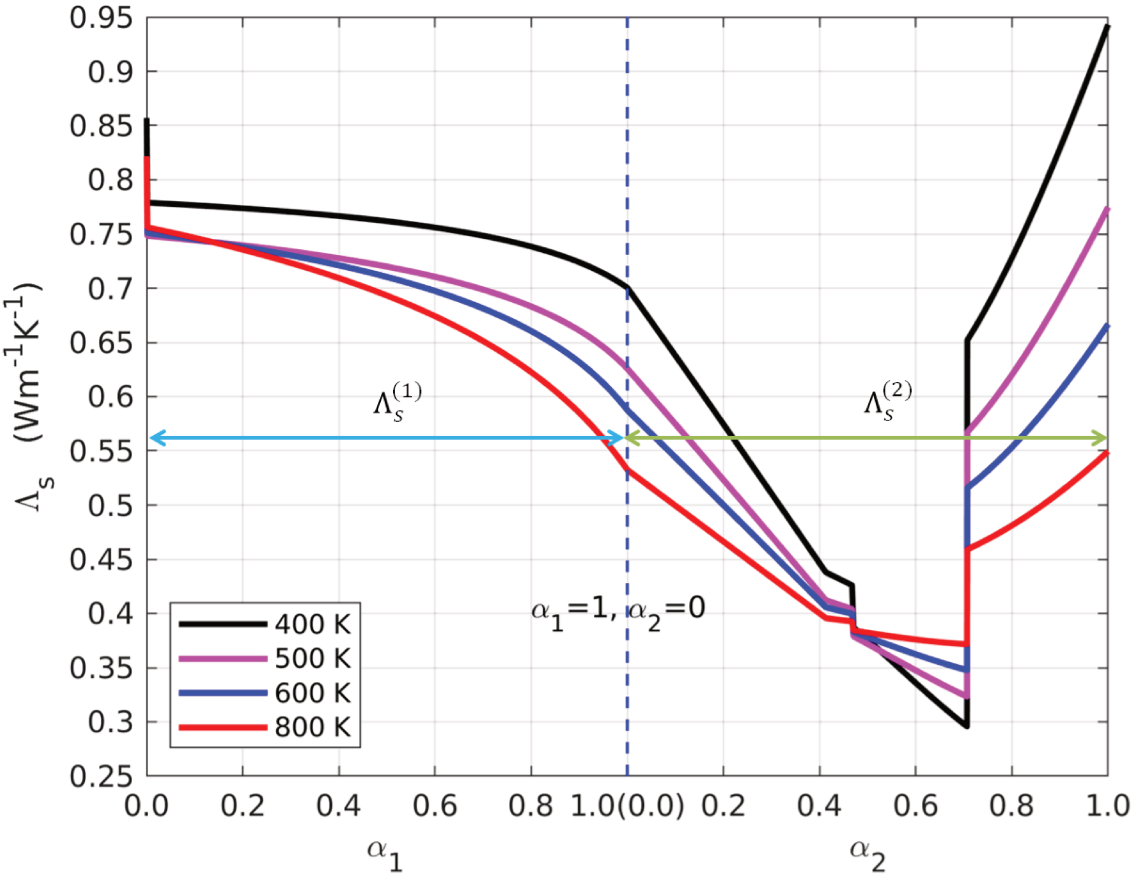



FIGURE 7.5 – Évolution de la conductivité du solide apparent en fonction du taux de déshydratation de l'ATH ($\alpha_1$) et taux de décomposition de l'EVA ($\alpha_2$), pour différentes températures.

Dans les scénarios les plus courants où la température augmente de façon monotone, conjointement avec les taux d'avancement, les courbes de la figure 7.5 pour $T = 400$ K à $T = 600$ K sont représentatives de la phase de déshydratation de l'ATH, tandis que la courbe pour $T = 800$ K correspond aux conditions durant la pyrolyse de l'EVA.

Notons la brusque chute initiale de la conductivité qui correspond à l'établissement de la micro-porosité, qui ne nécessite que la déshydratation d'une très faible fraction de l'ATH (0.005%, cf. section 6.2). La décroissance plus douce qui suit jusqu'à $\alpha_1$=1 résulte du développement de la nano-porosité des grains minéraux (cf. Fig. 6.2).

En outre, la deuxième phase ($\alpha_1$=1, $\alpha_2 > 0$) présente plusieurs événements singu-

liers. Tout d'abord, le changement de pente de $\Lambda_{SA}$ en ($\alpha_1$=1, $\alpha_2$=0) correspond à la reprise de l'augmentation de la microporosité (qui n'évoluait plus depuis la brusque chute initiale, cf. figures 6.2 et 6.3). La conductivité décroît régulièrement jusqu'à $\alpha_2$=0.413, moment où la micropososité atteint sa valeur finale. À partir de cet instant, la mésoporosité se développe, ce qui provoque la réduction du volume de solide apparent et donc l'augmentation de la fraction volumique des grains minéraux dans celui-ci. Il en résulte une rupture de pente. Notons qu'on pourrait s'attendre à une rupture similaire en $\alpha_2 = 0.652$, quand la mésoporosité se stabilise et que la macroporosité commence à augmenter. Toutefois, il se trouve que les taux de variations $\mathrm{d}\epsilon_m/\mathrm{d}\alpha_2$ et $\mathrm{d}\epsilon_M/\mathrm{d}\alpha_2$ de part et d'autre de ce point sont très proches. Cette seconde rupture de pente est donc imperceptible.

En revanche, deux discontinuités sont visibles, pour $\alpha_2$ correspondant à $\phi_\mu^{(23)} = \phi_{\mu,t1}^{(23)}$ et à $X_{grain,SA}^{(23)} = X_{grain,SA,t2}^{(23)}$, c'est-à-diret aux transitions entre une micro-porosité fermée et une micro-porosité ouverte, et entre des grains isolés et des grains connectés, et aux changements de modèle associés (passage de DEM à SSC). Rappelons que ces discontinuités ont une origine physique puisqu'elles résultent de transitions de percolation et ne sont pas des artefacts (même si leur position exacte est liée au choix en partie arbitraire des seuils $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$ et $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$).

$\Lambda_{SA}^{(23)}$ décroît de manière continue tout au long de son évolution jusqu'au seuil $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$, à partir duquel il commence à augmenter. En effet, on rappelle que le solide apparent contient deux composantes, l'EVA microporeux et les grains minéraux. Dans la phase pour laquelle $0 \leq \alpha_2 < 0.413$, $\Lambda_{SA}^{(23)}$ décroît car la conductivité de l'EVA microporeux décroît du fait de l'augmentation de la microporosité. Dans la phase $0.413 \leq \alpha_2 \leq 1$, la fraction volumique des grains minéraux dans le solide apparent augmente mais la conductivité de l'EVA diminue. Avant le seuil $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$, les grains minéraux sont considérés comme les inclusions isolées dans la matrice EVA microporeuse (modèle DEM). L'influence sur la conductivité du solide apparent de l'augmentation de la fraction volumique des **inclusions** minérales (de $X_{grain,SA}^{(2)} = 0.3607$ à $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$) est moins forte que celle de la diminution de la conductivité de la **matrice** EVA microporeuse, qui diminue de 0.19 à 0.13 pour les exemples $T = 500$ K, $T = 600$ K et $T = 800$ K données en figure 7.5. La conductivité du solide apparent décroît en combinant ces deux effets. En revanche, une fois passé le seuil $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$, les grains minéraux et l'EVA microporeux sont supposés tous connectés. L'importance comparative des grains minéraux et de l'EVA microporeux est inversée car la conductivité apparente des grains est beaucoup plus importante que celle de la matrice EVA micro-poreuse : $\lambda_{grain}^{(23)} \approx 30\lambda_{\mu EVA}^{(23)}$. L'effet de l'augmentation de la fraction volumique de ces grains minéraux très conducteurs surmonte l'effet de la décroissance de la conductivité de l'EVA microporeux. La conductivité du solide apparent augmente donc en combinant ces deux contributions.

## 7.3 Sensibilité de la conductivité apparente modélisée par rapport aux paramètres d'entrée

Dans cette section, on teste la sensibilité du modèle à différents paramètres : des paramètres comportant des incertitudes de mesure comme le facteur d'intumescence et les fractions volumiques initiales des différents constituants et des paramètres liés à la modélisation et fixés avec une part d'arbitraire.

### 7.3.1 Sensibilité au facteur d'intumescence

La mesure du facteur d'intumescence à partir de la tomographie dans la section 6.1.1 n'est pas très précise, pour deux raisons : d'une part le contour de l'échantillon n'est pas uniforme, et d'autre part l'échantillon peut éventuellement s'affaisser au cours de son refroidissement par rapport à son état à chaud. En vue de quantifier la sensibilité de la conductivité du solide apparent vis-à-vis du facteur d'intumescence, les calculs de la section précédente ont été répétés en prenant le facteur d'intumescence $\beta_{EVA-ATH}$=1.346, 1.4, 1.5 et 1.6, respectivement.

Notons que la porosité mesurée dans les tomographies (équation 6.5 et 6.8) n'est pas affectée par l'incertitude sur les contours mais peut l'être par l'incertitude sur un éventuel affaissement du matériau lors de son refroidissement. Ces effets ne sont de toute façon pas pris en compte ici. Une erreur de mesure de $\beta_{EVA-ATH}$ se reporte donc uniquement sur la valeur de la microporosité, via les formules (6.6,6.7) ou (6.9, 6.10).

L'évolution du $\Lambda_{SA}$ avec ces variations imposées sur l'intumescence $\beta_{EVA-ATH}$ est donnée en figure 7.6, à des températures typiques pour la déshydratation de l'ATH et la pyrolyse de l'EVA. Le changement de microporosité impacte directement le saut initial de la conductivité, dont l'amplitude prend des valeurs très différentes comparé à la conductivité tracée en figure 7.5. En particulier, ce saut disparaît pour la valeur de $\beta_{EVA-ATH}$ pour laquelle la microporosité s'annule. La suite de la décroissance de $\Lambda_{SA}$ résulte de la nano-porosité qui se développe dans les grains minéraux. Celle-ci est indépendante de l'intumescence. Toutefois, la fraction volumique des grains dans le solide apparent est inversement proportionnelle à $\beta_{EVA-ATH}$, ce qui modifie leur contribution dans la formule (7.15). Les modifications des bilans volumiques ont également des effets au cours de la phase de pyrolyse de l'EVA ($\alpha_2 > 1$), mais d'une amplitude sensiblement moindre.

### 7.3.2 Incertitude sur la fraction volumique des composantes à l'état initial

Les fractions volumiques de grains d'ATH et du polymère EVA dans notre échantillon sont déterminées par un bilan de masse en tenant compte de leur densité (section 6.1.2). Une incertitude de la fraction volumique des composants de notre matériau à l'état initial est donc associée à l'incertitude des fractions massiques. Contrairement au mélange synthétique de [27, 199], on ne connaît pas *a priori* les quantités d'ATH et de polymère EVA dans nos échantillons prélevés sur des câbles

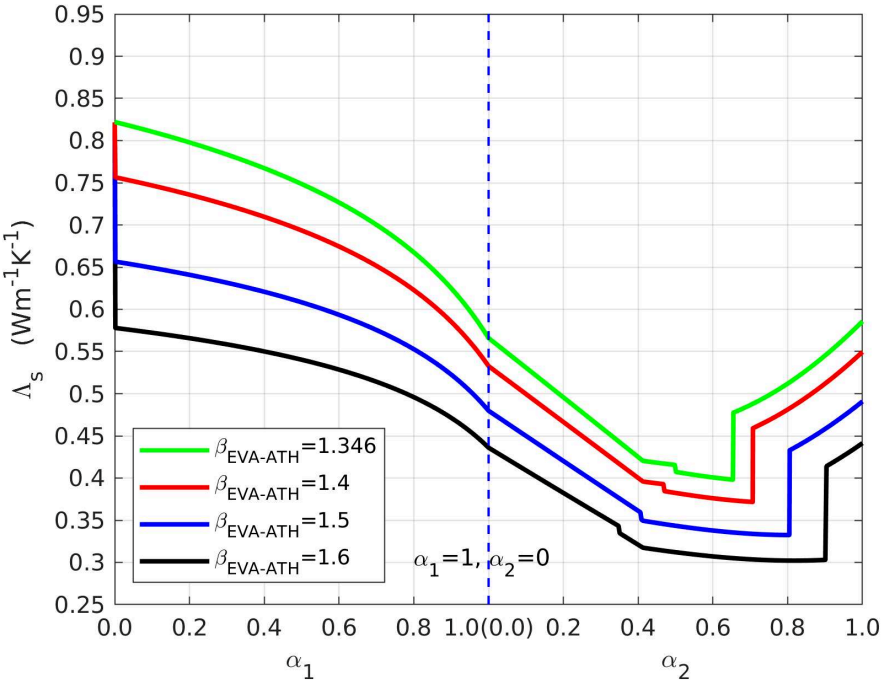



FIGURE 7.6 – Tracé de l'évolution de la conductivité du solide apparent durant la pyrolyse du matériau EVA-ATH pour plusieurs valeurs du facteur d'intumescence.

industriels. Elles sont déterminées approximativement à partir de la masse du résidu récupéré lors d'essais sous ATG comparée à la masse initiale de l'échantillon, en supposant que le résidu contient exclusivement de l'alumine. En supposant que notre matériau contient 65% en masse d'ATH (au lieu de 60%), on peut refaire les calculs du chapitre 6 et des sections précédentes en vue de déterminer à nouveau les diverses porosités et les valeurs critiques de $\alpha_1$ et $\alpha_2$ présentées dans le tableau 6.1.

Une comparaison de l'évolution de $\Lambda_{SA}$ avec 60% ou 65% en masse de grains d'ATH dans l'échantillon à l'état initial est donnée en figure 7.7. Sachant que l'ATH, ainsi que l'alumine issue de sa déshydratation, sont très conducteurs, il n'est pas surprenant que $\Lambda_{SA}$ soit plus grand pour un mélange contenant initialement 65% en masse de grains d'ATH. Cette fraction volumique est donc un paramètre sensible pour la modélisation de $\Lambda_{SA}$, et sa détermination doit être soigneuse.

### 7.3.3 Incertitude sur les seuils de percolation dans le modèle de conductivité

Dans notre modélisation de $\Lambda_{SA}^{(23)}$, deux seuils arbitraires $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$ et $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$ sont considérés pour fixer respectivement le seuil à partir duquel la micro-porosité de la matrice d'EVA micro-poreuse devient ouverte et la fraction volumique des grains d'alumine à partir de laquelle ceux-ci percolent. Ces seuils gouvernent les basculements entre le modèle de DEM et le modèle SSC pour le calcul de la conductivité apparente de l'EVA micro-poreuse $\lambda_{\mu EVA}^{(23)}$ et de la conductivité apparente $\Lambda_{SA}^{(23)}$ de la phase solide des tomographies au cours de la dégradation de l'EVA. Or, des dis-

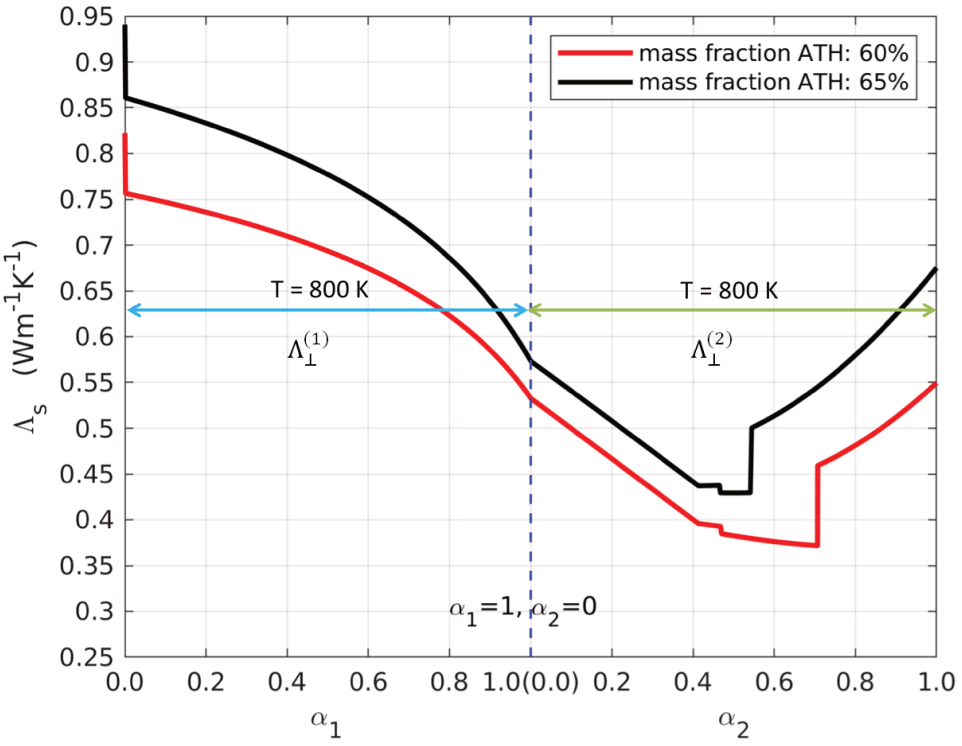



FIGURE 7.7 – Tracé de l'évolution de la conductivité du solide apparent durant la pyrolyse du matériau EVA-ATH pour deux valeurs différentes de la fraction massique de grains d'ATH dans l'échantillon à l'état initial.

continuités de $\Lambda_{SA}^{(23)}$ sont visibles au niveau des deux seuils. La sensibilité du modèle par rapport au choix des deux seuils doivent être testée et discutée.

On rappelle que $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$ et $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$ ne sont pas directement liés au taux $\alpha_2$ de décomposition de l'EVA. $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$ est une valeur seuil de la fraction volumique $\phi_\mu^{(23)}$ des micropores dans le polymère EVA qui varie entre $\phi_\mu^{(2)} = 0.061$ et $\phi_\mu^{(3)} = 1$ (formule 7.20). $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$ est une valeur seuil de la fraction volumique des grains minéraux par rapport au volume du solide apparent $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$ qui varie entre ($X_{grain,SA}^{(2)} = 0.3607$ et $X_{grain,SA}^{(3)} = 0.5572$). Ces deux seuils pilotent le moment à partir duquel les micropores ou les grains minéraux, considérés comme des inclusions dans le modèle DEM, deviennent une phase continue, ce qui justifie le passage au modèle SSC. En l'absence de connaissance directe sur cette transition de la connectivité, faire un choix *a priori* pour $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$ et $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$ est difficile. Pour cette raison, nous allons tester les limites théoriques des ces seuils dans le modèle de conductivité pour mesurer leur influence.

Sachant que ces seuils n'ont aucun impact sur la phase déshydratation de l'ATH ($0 \leq \alpha_1 \leq 1$, $\alpha_2$=0), les évolutions de $\Lambda_{SA}$ dans la phase ($\alpha_1$=1, $0 \leq \alpha_2 \leq 1$) sont données en figure 7.8 à $T = 800$ K, en appliquant les valeurs maximales (1 et 0.5572), médianes (0.5 et 0.459) et minimales (0.061 et 0.3607) possibles de $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$ et $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$. On observe que le choix des seuils, en déplaçant les positions des

discontinuités, peut affecter significativement la prédiction de $\Lambda_{SA}$ pour des taux d'avancement de la pyrolyse de l'EVA dans une plage $0.4 \lesssim \alpha_2 \lesssim 0.8$.

Les écarts maximaux sont de l'ordre de 10% quand $\alpha_2 \approx 0.4$ et de 25% quand $\alpha_2 \approx 0.8$. Il faut noter toutefois que ces écarts n'existent que dans un intervalle limité mais de 3% au plus en-dehors de cet intervalle (par exemple entre les courbes bleue (valeurs médianes des seuils, utilisées dans ce travail) et rouge (valeurs maximales et pas réalistes)).

Les répercussions de ces différences concernant $\Lambda_s$ sur la prédiction de la conductivité effective globale du matériau sont examinées dans la sections 8.4.3.

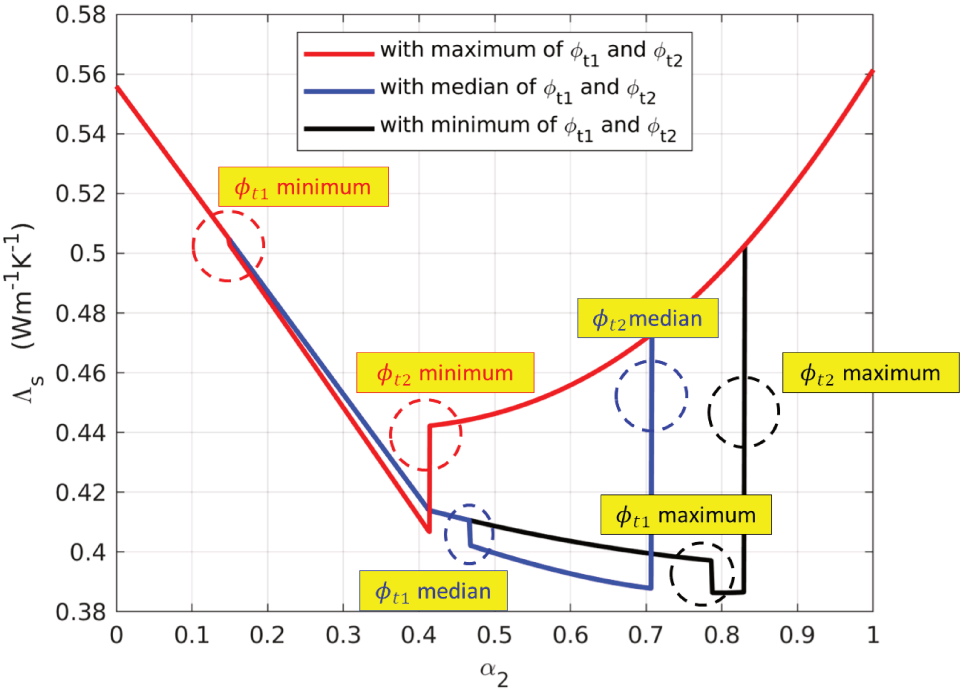



FIGURE 7.8 – Illustration de la sensibilité la conductivité du solide apparent durant la décomposition de l'EVA vis-à-vis les seuils de percolation $\phi^{(23)}_{\mu,t1}$ et $X^{(23)}_{grain,SA,t2}$.

# Chapitre 8

# Évolution de la conductivité du mélange EVA-ATH à l'échelle de la tomographie

On cherche dans ce chapitre à déterminer le tenseur de conductivité effective $\Lambda_{\text{eff}}$ du matériau EVA-ATH, sur la base de la morphologie observée à l'échelle des tomographies. Dans un premier temps, $\Lambda_{\text{eff}}$ est déterminé dans les états intermédiaire et final, par résolution numérique directe des équations locales de problèmes thermiques dans la géométrie fournie par les tomographies (section 8.1). Une autre approche est ensuite appliquée (section 8.2), où l'on combine des modèles classiques avec le modèle géométrique conceptuel introduit dans la section 5.5. Dans les deux cas, $\Lambda_{\text{eff}}$ est exprimé en fonction de la conductivité $\lambda_{\text{gaz}}$ de la phase gazeuse et de celle $\Lambda_{SA}$ du solide apparent (cf. chapitre 7). Le modèle conceptuel est validé dans la section 8.3 par une comparaison de ses prédictions pour les états intermédiaire et final avec les résultats du calcul direct. La formulation générale du modèle en fonction de $\Lambda_{SA}$ et des paramètres géométriques et des variables d'avancement de la pyrolyse est ensuite présentée en section 8.4, sous une forme plus commode pour une utilisation dans le code CALIF$^3$S-ISIS, en utilisant les lois d'évolutions établies dans les chapitres 6 pour la géométrie et 7 pour $\Lambda_{SA}$.

## 8.1 Upscaling numérique direct à partir des images tomographiques

La première approche envisagée est l'upscaling numérique, basée sur la résolution des équations locales d'un problème de conduction dans des milieux dont la géométrie est fournie par les tomographies. On attribue aux phases (gaz et solide apparent) les conductivités $\lambda_{\text{gaz}}$ et $\Lambda_{SA}$. Comme celles-ci varient selon l'état du matériau (cf. Chapitre 7 pour le solide apparent) et avec la température, on explorera une plage étendue du ratio $\Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}}$ pour pouvoir faire face à toutes les situations. La plage étudiée excède largement celle attendue dans les situations d'application pratique. Au vu des figures 7.4 et 7.5, celle-ci correspond à $1< \Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}} \leq 20$, dans la plage de température $T \geq 500$ K où la déshydratation cause l'apparition de la porosité (figure 5.9).

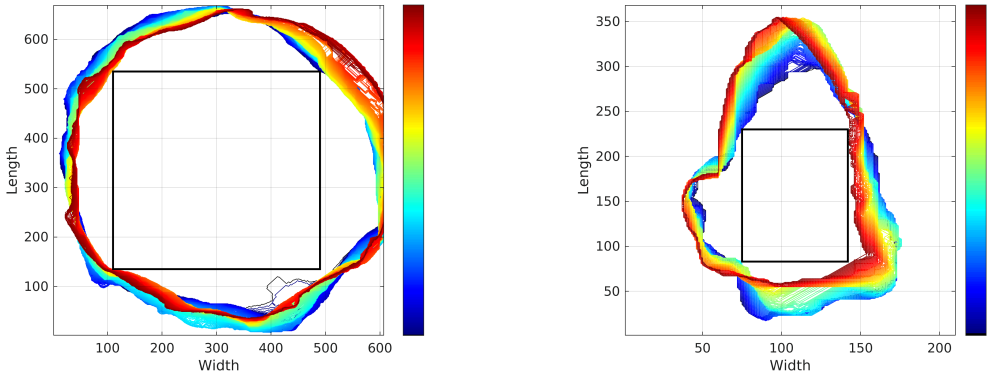



FIGURE 8.1 – Projections des contours (lignes de couleur, les différentes couleurs donnent les hauteurs croissantes des différents contours) et zone choisie (rectangle noir) pour l'échantillon à l'état intermédiaire (gauche) et l'échantillon à l'état final (droite).

On utilise pour cela le solver BOX, décrit dans la section 3.2.1. Comme celui-ci ne peut opérer que dans un domaine parallélépipédique $\Omega$, il est nécessaire d'extraire des blocs parallélépipédiques à l'intérieur des échantillons dont la forme est à peu près cylindrique (état intermédiaire) ou très irrégulière (état final). La recherche d'un bloc de taille maximale est illustrée en figure 8.1. Les courbes en couleurs représentent les contours de l'échantillon dans tous les plans de coupe perpendiculaires à l'axe $z$, et le cadre noir est le plus grand rectangle contenu dans l'ensemble de ces contours. L'examen de figures similaires pour les directions $y$ et $z$ permet, avec quelques tâtonnements, d'identifier une zone optimale maximisant le volume tout en restant le plus proche possible d'une forme cubique. On obtient ainsi des blocs $\Omega$ de taille [381×401×267] voxels pour l'échantillon à l'état intermédiaire et [68×141×148] voxels pour l'échantillon à l'état final.

La procédure d'homogénéisation nécessite d'opérer sur un échantillon réputé représentatif, ce qui implique *a minima* que ses dimensions excèdent largement la ou les échelles associées à la microstructure. Nous disposons de deux types d'échelles caractéristiques. D'une part, nous avons mesuré la fonction de corrélation spatiale $R_Z$ de la fonction de phase (figure 5.15 et 5.16). On peut en déduire des longueurs de corrélation intégrales $l_c = \int_0^\infty R_Z(u)\mathrm{d}u$, par direction puisque les matériaux sont anisotropes, qui valent $[l_{c,x}, l_{c,y}, l_{c,z}] \approx [\ 22, 22, 5]$ et $[3.6, 11, 9]$ tailles de voxel, pour les états intermédiaire et final respectivement. Les dimensions des blocs valent donc en ces termes

$$[\ 381 \times 401 \times 267\ ] \approx \quad [\ 17\ l_{c,x} \times 18\ l_{c,y} \times 53\ l_{c,z}\ ] \qquad \text{(intermédiaire)} \quad (8.1a)$$

$$[\ 68 \times 141 \times 148\ ] \approx \quad [\ 19\ l_{c,x} \times 13\ l_{c,y} \times 16\ l_{c,z}\ ] \qquad \text{(final)} \quad (8.1b)$$

ce qui est satisfaisant pour l'état intermédiaire (volume de l'échantillon $\approx 17000\ l_{c,x}l_{c,y}l_{c,z}$), mais probablement trop petit pour l'état final (volume de l'échantillon $\approx 4000\ l_{c,x}l_{c,y}l_{c,z}$). D'un autre côté, nous avons mesuré (section 5.5) les dimensions caractéristiques des macros bulles, quantifiées par les demi-axes ($A$, $C$, $C$) des ellipsoïdes oblate par lesquels nous les modélisons, avec $A$=6.2, $C$=42.4 (intermédiaire)

ou $A$=5.2, $C$=14.4 (final). Dans l'état intermédiaire, l'axe de symétrie des ellipsoïdes est très proche de la direction $z$, et on peut donc comparer directement les dimensions de $\Omega$ à $A$ et $C$. L'alignement est moins bon dans l'état final, mais l'axe correspondant à $A$ est assez proche de l'axe $x$, ce qui conduit à

$$[\ 381 \times 401 \times 267\ ] \approx \quad [\ 9.0\ C \times 9.5\ C \times 43.1\ A\ ] \qquad \text{(intermédiaire)} \tag{8.2a}$$

$$[\ 68 \times 141 \times 148\ ] \approx \quad [\ 13.1\ A \times 9.8\ C \times 10.3\ C\ ] \qquad \text{(final)} \tag{8.2b}$$

La résolution du problème (3.19) nécessite de prescrire des conditions aux frontières $\partial\Omega$ du domaine de calcul. Le choix de ces conditions aux limites n'est pas une évidence, et il n'est pas sans effet sur le résultat du calcul, *i.e.*, sur le tenseur effectif déduit de (3.20). Ce problème pratique de méthodologie se présente dans toutes les situations où un upscaling numérique est opéré sur la base d'un échantillon réel, et pour cette raison, il semblé judicieux d'examiner ce point d'une façon générale, allant bien au delà des besoins pour l'étude présente et pouvant bénéficier à une large communauté. Ce travail est décrit dans l'annexe A.6. On mentionnera simplement ici la conclusion à retenir pour notre cas : dans la plage pratique de contraste pour nos applications, $1 \leq \Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}} \leq 20$, les prédictions basées sur les conditions de périodicité que nous avons appliquées pour les résultats présentés dans la suite ne peuvent pas différer de plus de 2.4% de celles qui résulteraient d'un autre choix raisonnable de condition aux limites (concernant la plus petite valeur propre de la conductivité effective, qui est celle qui nous intéresse principalement) pour le matériau à l'état intermédiaire de sa pyrolyse. En revanche, cette différence peut aller jusqu'à 8% pour le matériau à l'état final à cause de son plus petit volume par rapport à la taille caractéristique de sa morphologie.

Les matériaux étudiés étant anisotropes, de même que les tenseurs de conductivité obtenus, il est naturel d'analyser les résultats en considérant leurs directions et valeurs propres. Les directions propres découlent de la morphologie et sont extrêmement peu sensibles au contraste de $\lambda_s$ et $\lambda_{\text{gaz}}$ tandis que les valeurs propres ainsi que leurs ratios (anisotropie) en dépendent fortement. Notons que les différences mentionnées ci-dessus de 2.4% et 8% selon les conditions aux limites utilisées concernent la valeur propre minimale du tenseur de conductivité. Les autres valeurs propres ou leur moyenne présentent des disparités bien moindres.

Dans l'état intermédiaire, la conductivité minimale est observée dans la direction $\mathbf{d}_{min}$=(0.037, 0.045, 0.999), très proche de l'axe $z$. Les deux autres directions propres se situent dans le plan orthogonal, à environ $\pm 45°$ des axes $x$ et $y$, $\mathbf{d}_{mid}$=(0.744, -0.668, 0.003) et $\mathbf{d}_{max}$=(0.681, 0.730, -0.056). Comme la corrélation spatiale reflète l'organisation géométrique et respecte ses symétries, ces directions propres sont naturellement en bon accord aussi avec les directions principales de la corrélation qui ont été identifiées (section 5.3.3). Les directions $\mathbf{d}_{mid}$ et $\mathbf{d}_{max}$ sont indiquées dans les figures 5.17 et 5.18, et sont bien situées dans le plan équatorial, à la position d'un maximum et d'un point selle de la corrélation. La direction $\mathbf{d}_{min}$ se situe proche du pole, et correspond bien à un minimum de la corrélation.

Les valeurs propres $\Lambda_{mid}$ et $\Lambda_{max}$ étant très voisines, l'orientation de $\mathbf{d}_{mid}$ et $\mathbf{d}_{max}$ dans le plan orthogonal à $\mathbf{d}_{min}$ est en réalité quasiment indifférente. On est très proche d'une symétrie cylindrique autour de l'axe $z$, ce qui est naturel puisque c'est l'axe du creuset qui contenait l'échantillon pendant sa dégradation et donc la direction dans laquelle l'intumescence a pu se développer unidimensionnellement. Dans la pratique, on confondra $\Lambda_{mid}$ et $\Lambda_{max}$, ne retenant que leur moyenne (ce qui n'affecte pas la trace de $\mathbf{\Lambda}$). Du reste, pour l'implémentation dans le modèle numérique CALIF$^3$S-ISIS (1D, dans la direction de l'exposition au feu, de l'intumescence et donc ici de l'axe $z$), seule la valeur $\Lambda_{min}$ sera utilisée.

Dans l'état final, les directions propres sont $\mathbf{d}_{min} = (-0.963, -0.226, -0.147)$, $\mathbf{d}_{mid} = (-0.184, 0.154, 0.971)$ et $\mathbf{d}_{max} = (-0.197, 0.962, -0.190)$. Elles sont donc obliques, mais assez proches des axes $x$, $z$ et $y$, respectivement. Ici encore, ces directions sont cohérentes avec les directions principales relevées pour la corrélation (figures 5.17 et 5.18) : $\mathbf{d}_{min}$ et $\mathbf{d}_{max}$ correspondent aux minima et maxima de la corrélation, proches de l'équateur, et $\mathbf{d}_{mid}$ à un point selle peu discernable car proche du pôle.

A nouveau, $\Lambda_{mid}$ et $\Lambda_{max}$ sont assez similaires et on utilisera par la suite l'approximation d'une symétrie cylindrique, qu'on s'attend à trouver du fait de la configuration utilisée lors de la dégradation thermique. Toutefois, l'orientation de l'échantillon recueilli (un débris, car le matériau est très friable) par rapport à l'axe du creuset n'est pas connue. On fera l'hypothèse que la direction de corrélation et conductivité minimales (l'axe de symétrie) correspond comme dans l'état intermédiaire à la direction de l'intumescence.

Les valeurs propres $\lambda$ sont tracées en fonction du ratio $\lambda_{SA} \,/\, \lambda_{\text{gaz}}$ dans les figures 8.2 et 8.3. Pour faciliter les comparaisons, les données sont normées par la moyenne volumique des conductivités des constituants, $< \lambda >= \Phi\lambda_{\text{gaz}} + (1 - \Phi)\lambda_{SA}$, où $\Phi$ est la porosité apparente totale ($\Phi = \Phi_m + \Phi_M$). Dans les deux cas, une anisotropie importante est observée quand le contraste augmente, avec $\Lambda_{min}$ inférieur à $(\Lambda_{mid} + \Lambda_{max})/2$ par un facteur de l'ordre de $1/2$ quand $\Lambda_{SA} \,/\, \lambda_{\text{gaz}} \sim$10.

Ces résultats pour les deux états connus après complétion des réactions de déshydratation de l'ATH puis de pyrolyse de l'EVA, associés à la conductivité du matériau initial, peuvent se prêter à une mise en oeuvre dans un modèle numérique, en interpolant les valeurs de la conductivité entre les états initial, intermédiaire et final en fonction du taux d'avancement des deux réactions successives. Toutefois, la conductivité effective évolue principalement du fait des changements de morphologie, et rien ne dit que ceux-ci sont des fonctions linéaires des taux d'avancement. Bien au contraire, l'intumescence se développe assez rapidement et atteint sa pleine expansion bien avant l'achèvement de la déshydratation (chapitre 6). Nous développons donc dans la suite une approche différente, où la conductivité est déduite de la morphologie, dont l'évolution est modélisée en se basant d'une part sur la connaissance géométrique de certains états et d'autre part sur des hypothèses raisonnées quant aux processus qui interviennent dans son évolution.

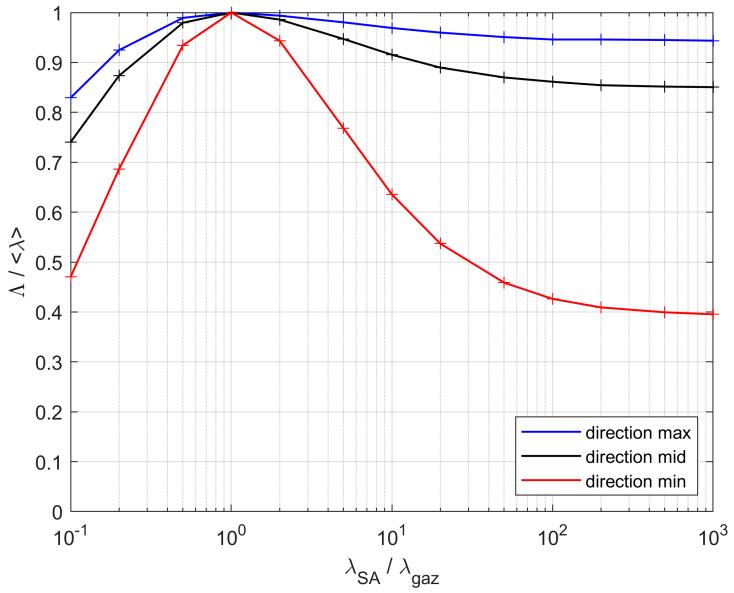



FIGURE 8.2 – Valeurs propres de la conductivité effective pour l'échantillon à l'état **intermédiaire**. Les conductivités effectives sont exprimées en fonction du contraste de la conductivité de la phase solide et la conductivité de la phase gazeuse. $< \lambda >$ est la conductivité moyenne volumique, donnée par $< \lambda >= \Phi\lambda_{\text{gaz}} + (1 - \Phi)\lambda_{SA}$. Les courbes entre les symboles '+' sont issues d'une interpolation.

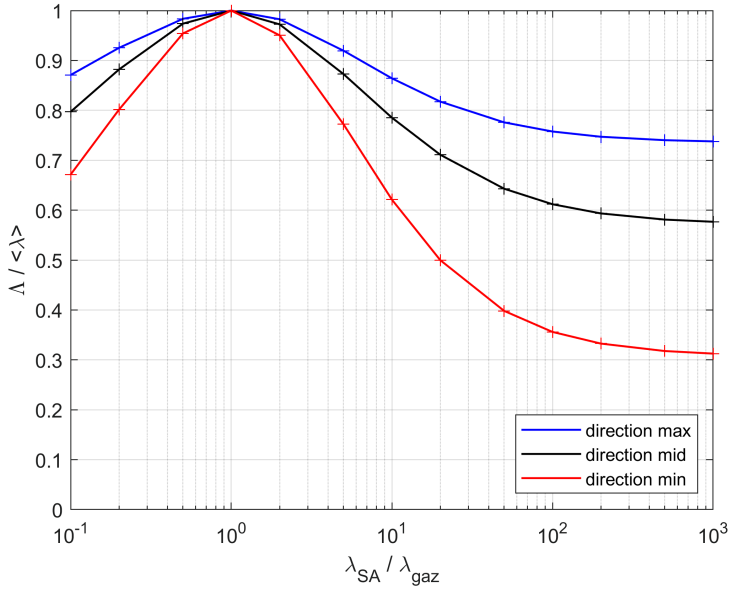



FIGURE 8.3 – Valeurs propres de la conductivité effective pour l'échantillon à l'état **final**. Les conductivités effectives sont exprimées en fonction du contraste de la conductivité de la phase solide et la conductivité de la phase gazeuse. $< \lambda >$ est la conductivité moyenne volumique, donnée par $< \lambda >= \Phi\lambda_{\text{gaz}} + (1 - \Phi)\lambda_{SA}$. Les courbes entre les symboles '+' sont issues d'une interpolation.

## 8.2 Evaluation de la conductivité a partir du modèle géométrique

En prenant en compte le modèle conceptuel géométrique PEM/PSM que l'on a présenté dans la section 5.5, on cherche dans cette section à reproduire la conductivité effective de l'échantillon en vue d'établir finalement un modèle d'évolution de la conductivité du mélange EVA-ATH pendant sa pyrolyse .

### 8.2.1 Considérations générales

Comme on l'a dit précédemment, le modèle PEM à double-échelle, dont les mésopores sont sphériques et les macros pores sont ellipsoïdaux, fait intervenir cinq paramètres géométriques : les deux demi-axes A et C des macro-pores ellipsoïdaux (avec C=$\eta$A), le rayon R des mésos pores sphériques, la macro porosité $\Phi_M$ et la méso porosité $\Phi_m$. De plus, sa morphologie présente une anisotropie qui induit une conductivité effective anisotrope, avec des valeurs propres $\Lambda^{\parallel}$ et $\Lambda^{\perp}$, respectivement dans le plan contenant les deux grands axes des macropores et dans la direction orthogonale. Compte tenu de la liste des paramètres du modèle, on peut écrire :

$$\begin{cases} \Lambda^{\parallel} = \Lambda_{SA}\Psi^{\parallel}\Big(\dfrac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{SA}},\, \Phi_M,\, \Phi_m,\, A,\, C,\, R\Big) \\ \Lambda^{\perp} = \Lambda_{SA}\Psi^{\perp}\Big(\dfrac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{SA}},\, \Phi_M,\, \Phi_m,\, A,\, C,\, R\Big) \end{cases} \tag{8.3}$$

Le fait que $R \ll A, C$ permet de proposer une simplification en considérant que le solide mésoporeux se comporte comme un matériau homogène vis-à-vis des macropores. L'échelle $R$ n'intervient alors plus, et seul le ratio $\eta$ de A et C a une importance, puisque la conductivité est invariante par changement d'échelle. Par conséquence, la formule (8.3) se réduit à :

$$\begin{cases} \Lambda^{\parallel} = \Lambda_{SA}\Psi^{\parallel}\Big(\dfrac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{SA}},\, \Phi_M,\, \Phi_m,\, \eta\Big) \\ \Lambda^{\perp} = \Lambda_{SA}\Psi^{\perp}\Big(\dfrac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{SA}},\, \Phi_M,\, \Phi_m,\, \eta\Big) \end{cases} \tag{8.4}$$

Considérons un milieu uni-modal, contenant des ellipsoïdes ($\lambda_{\text{gaz}}$, $\eta$, $\Phi_m$) dans une matrice isotrope ($\Lambda_{iso}$) correspond au matériau mésoporeux, sa conductivité anisotrope donnée par 8.4 peut s'écrire :

$$\begin{cases} \Lambda^{\parallel} = \Lambda_{iso}\Psi^{\parallel}\Big(\dfrac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{iso}},\, \Phi_M,\, \eta\Big) \\ \Lambda^{\perp} = \Lambda_{iso}\Psi^{\perp}\Big(\dfrac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{iso}},\, \Phi_M,\, \eta\Big) \end{cases} \tag{8.5}$$

La même expression peut s'appliquer au solide mésoporeux dont la porosité intrinsèque vaut $\Phi_m/(1-\Phi_M)$ et le rapport d'aspect $\eta$=1. Ceci conduit à une conductivité isotrope, on peut donc supprimer les indices $\parallel$ et $\perp$ :

$$\Lambda_{iso} = \Lambda_{SA}\Psi\Big(\frac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{SA}},\, \frac{\Phi_m}{1-\Phi_M}\Big) \tag{8.6}$$

En injectant 8.5 dans 8.6, on a :

$$\begin{cases} \Lambda^{\parallel} = \Lambda_{SA}\Psi\left(\dfrac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{SA}}, \dfrac{\Phi_m}{1-\Phi_M}\right)\Psi^{\parallel}\left(\dfrac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{SA}\Psi\left(\dfrac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{SA}}, \dfrac{\Phi_m}{1-\Phi_M}\right)}, \Phi_M, \eta\right) \\ \Lambda^{\perp} = \Lambda_{SA}\Psi\left(\dfrac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{SA}}, \dfrac{\Phi_m}{1-\Phi_M}\right)\Psi^{\perp}\left(\dfrac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{SA}\Psi\left(\dfrac{\lambda_{\text{gaz}}}{\Lambda_{SA}}, \dfrac{\Phi_m}{1-\Phi_M}\right)}, \Phi_M, \eta\right) \end{cases} \tag{8.7}$$

Dans ce cadre, il est donc suffisant de déterminer par la suite les fonctions $\Psi$, $\Psi^{\parallel}$ et $\Psi^{\perp}$ en fonction de quatre paramètres : les porosités $\Phi_M$, $\Phi_m$, le rapport d'aspect $\eta$ et le ratio des conductivités $\lambda_{\text{gaz}}$ et $\Lambda_{SA}$ qui prend en compte implicitement l'influence de la température sur les conductivités intrinsèques des composants. En pratique, $\lambda_{\text{gaz}}$ est ici la conductivité du mélange des gaz qui remplissent les pores pendant la pyrolyse de l'EVA-ATH. $\Lambda_{SA}$ est la conductivité d'un solide apparent dont l'évolution en fonction des paramètres d'avancement est modélisée dans chapitre 7.

### 8.2.2 Généralisation des modèles classiques pour des matériaux anisotropes

En vue de formuler les fonctions $\Psi^{\parallel}$ et $\Psi^{\perp}$ qui interviennent dans la conductivité effective du mélange EVA-ATH, on se rapporte à la littérature et aux modèles de conductivité anisotrope existants. Les modèles que nous avons présentés en section 7.1.2 peuvent être généralisés pour les configurations anisotropes.

Dans le cas des inclusions ellipsoïdales, un tenseur symétrique de dépolarisation $\mathsf{A}^*$ apparaît dans les équations de la conductivité effective [182]. Les composantes diagonales et valeurs propres (notées $A_i^*$, i = 1, ..., $d$, avec $d$ le nombre de dimensions de l'espace) sont données par les intégrales elliptiques :

$$A_i^* = \left(\prod_{j=1}^{d}\frac{a_j}{2}\right)\int_0^{\infty}\frac{dt}{\left(t+a_i^2\right)\sqrt{\prod_{i=j}^{d}\left(t+a_j^2\right)}}, \quad i = 1, \ldots, d \tag{8.8}$$

où $a_i$ est le demi-axe de l'ellipsoïde dans la direction de l'axe $x_i$. Bien entendu, les valeurs propres $A_i^*$, appelées facteurs de dépolarisation, sont positives. La trace de ce tenseur de dépolarisation est unitaire :

$$\text{Tr}\mathsf{A}^* = \sum_{i=1}^{d} A_i^* = 1 \tag{8.9}$$

Dans le cas d'inclusions ellipsoïdales biaxiales dont l'axe de symétrie est aligné le long de l'axe $x_3$, et de rayons $a_1 = a_2 = \eta a_3$, (8.8) donne :

$$\mathsf{A}^* = \begin{bmatrix} Q & 0 & 0 \\ 0 & Q & 0 \\ 0 & 0 & 1-2Q \end{bmatrix} \tag{8.10}$$

où

$$Q = \frac{1}{2}\left\{1 + \frac{\eta^2}{1-\eta^2}\left[1 - \frac{1}{2\chi_A} ln\left(\frac{1+\chi_A}{1-\chi_A}\right)\right]\right\}, \quad \eta \leq 1 \tag{8.11}$$

pour les sphéroïdes prolates, et

$$Q = \frac{1}{2}\left\{1 + \frac{\eta^2}{1-\eta^2}\left[1 - \frac{1}{2\chi_C}\tan^{-1}(\chi_C)\right]\right\}, \quad \eta \geq 1 \tag{8.12}$$

pour les sphéroïdes aplatis. Les $\chi_C$ et $\chi_A$ peuvent être calculés à partir de :

$$\chi_C^2 = -\chi_A^2 = \eta^2 - 1 \tag{8.13}$$

1. **Bornes de Hashin-Shtrikman généralisés à milieu anisotropie**
   Willis [200] a généralisé les bornes de Hashin-Shtrikman (7.5) pour un milieu anisotrope. Supposons que la conductivité $\lambda_1$ et $\lambda_2$ de deux phases de fractions volumiques $X_1$ et $X_2$ satisfassent $\lambda_1 \leq \lambda_2$, les limites anisotropes de Hashin-Shtrikman anisotropie s'écrivent de la manière suivante :

$$\Lambda_{Lower} < \Lambda_{eff} < \Lambda_{Upper} \tag{8.14}$$

   avec

$$\Lambda_{Lower} = \langle\lambda\rangle + (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \cdot \mathsf{a} \cdot \left[\lambda_1 \mathsf{I} + \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{X_2} \cdot \mathsf{a}\right]^{-1} \tag{8.15}$$

   et

$$\Lambda_{Upper} = \langle\lambda\rangle + (\lambda_2 - \lambda_1)^2 \cdot \mathsf{a} \cdot \left[\lambda_2 \mathsf{I} + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{X_1} \cdot \mathsf{a}\right]^{-1} \tag{8.16}$$

   $\langle\lambda\rangle$ est la moyenne de $\lambda_1$ et $\lambda_2$ pondéré par leurs fractions volumiques. De plus, dans le cas des structures statistiquement anisotropes du type d'inclusion ellipsoïdale, le tenseur $\mathsf{a}$ peut être exprimé en fonction du tenseur dépolarisation $\mathsf{A}^*$ [182] :

$$\mathsf{a} = -X_1 X_2 \mathsf{A}^* \tag{8.17}$$

   En combinant les équations (8.15), (8.16) et (8.17), les limites de Hashin-Shtrikman anisotrope s'écrivent comme :

$$\Lambda_{Lower} = \langle\lambda\rangle - X_1 X_2 (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \left[\lambda_1 \mathsf{A}^{*-1} - X_1(\lambda_1 - \lambda_2)\mathsf{I}\right]^{-1} \tag{8.18}$$

   et

$$\Lambda_{Upper} = \langle\lambda\rangle - X_1 X_2 (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \left[\lambda_2 \mathsf{A}^{*-1} + X_2(\lambda_1 - \lambda_2)\mathsf{I}\right]^{-1} \tag{8.19}$$

   On peut en donner une forme plus explicite dans le repère propre où $\mathsf{A}^*$ est diagonal (8.10) :

$$\Lambda_{Upper} = \langle\lambda\rangle - X_1 X_2 (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \begin{bmatrix} \frac{1}{\langle\widetilde{\lambda}\rangle + \left(\frac{1}{Q} - 1\right)\lambda_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\langle\widetilde{\lambda}\rangle + \left(\frac{1}{Q} - 1\right)\lambda_1} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\langle\widetilde{\lambda}\rangle + \left(\frac{1}{1-2Q} - 1\right)\lambda_1} \end{bmatrix} \tag{8.20}$$

et

$$\Lambda_{Lower} = \langle\lambda\rangle - X_1X_2(\lambda_1-\lambda_2)^2 \begin{bmatrix} \frac{1}{\langle\widetilde{\lambda}\rangle+\left(\frac{1}{Q}-1\right)\lambda_2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\langle\widetilde{\lambda}\rangle+\left(\frac{1}{Q}-1\right)\lambda_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\langle\widetilde{\lambda}\rangle+\left(\frac{1}{1-2Q}-1\right)\lambda_2} \end{bmatrix} \tag{8.21}$$

avec $\left\langle\widetilde{\lambda}\right\rangle = X_1\lambda_2 + X_2\lambda_1$.

2. **Modèle SSC (Symmetric Self-Consistent Approximations) anisotrope**
   Une généralisation de la formule SSC pour un milieu macroscopiquement anisotrope constitué de $N$ différents types d'inclusions ellipsoïdales isotropes alignées de manière unidirectionnelle est donnée par [182] :

$$\sum_{j=1}^{N} X_j \left(\lambda_{\mathsf{j}} - \Lambda_{\mathrm{eff}}\right) \cdot \mathsf{R}^{\mathsf{j}} = 0 \tag{8.22}$$

   avec

$$\mathsf{R}_{\mathsf{j}} = \left[\mathsf{I} + \mathsf{A}^* \cdot \lambda_{\mathrm{eff}}^{-1} \cdot \left(\lambda_{\mathsf{j}} - \Lambda_{\mathrm{eff}}\right]^{-1}\right. \tag{8.23}$$

   $\lambda_{\mathsf{j}}$ est la conductivité de l'inclusion $j$. Dans le cas de deux phases ($j$=2), la conductivité de SSC anisotrope peut être calculée dans chaque direction propre de $\mathsf{A}^*$ par :

$$\Lambda_{\mathrm{eff}} = \frac{\alpha - \sqrt{\alpha^2 - 4\left(A^* - 1\right)\lambda_1\lambda_2 A^*}}{2\left(A^* - 1\right)} \tag{8.24}$$

   en prenant en compte $A^*$, la valeur propre de $\mathsf{A}^*$, et

$$\alpha = \lambda_1\left(A^* - X_1\right) + \lambda_2\left(A^* - X_2\right) \tag{8.25}$$

3. **Modèle DEM (Differential Effective-Medium Approximations) anisotrope**
   Dans le cas d'inclusions anisotropes du type ellipsoïde, la conductivité effective déduite par DEM résulte de l'équation différentielle :

$$\left(1 - X_2\right) \cdot \frac{d\Lambda_{\mathrm{eff}}}{dX_2} = \left(\lambda_2 - \Lambda_{\mathrm{eff}}\right) \cdot \mathsf{R}_2 \tag{8.26}$$

   $\mathsf{R}_2$ donné par 8.23 en integrant à partir de $\lambda_{\mathrm{eff}}$=$\lambda_1$ quand $X_2$=0. Sachant que $\lambda_1$ et $\lambda_2$ sont isotropes, $\Lambda_{\mathrm{eff}}$ possède les mêmes symétries que $\mathsf{A}^*$, *i.e.* les même directions propres. En se plaçant dans ce repère, toutes les matrices sont diagonales et on peut écrire 3 équations indépendantes pour chaque direction propre $j$ :

$$\left(1 - X_2\right)\frac{d\Lambda_{\mathrm{eff,j}}}{dX_2} = \Lambda_{\mathrm{eff},j}\frac{\lambda_2 - \Lambda_{\mathrm{eff},j}}{\Lambda_{\mathrm{eff},j} + A_j^*\left(\lambda_2 - \Lambda_{\mathrm{eff},j}\right)} = \Lambda_{\mathrm{eff},j}\frac{\lambda_2 - \Lambda_{\mathrm{eff},j}}{\lambda_2 + \left(1/A_j^* - 1\right)\Lambda_{\mathrm{eff},j}} 1/A_j^* \tag{8.27}$$

   En injectant à partir de $\Lambda_{\mathrm{eff},j}$=$\lambda_1$ quand $X_2$=0, on obtient une equation similaire à (7.7).

$$\left(\frac{\lambda_2 - \Lambda_{\mathrm{eff},j}}{\lambda_2 - \lambda_1}\right) * \left(\frac{\lambda_1}{\Lambda_{\mathrm{eff},j}}\right)^{A_j^*} = 1 - X_2 \tag{8.28}$$

### 8.2.3 Mise en œuvre dans le modèle conceptuel

Dans cette section, la conductivité sera reconstruite par les upscalings successifs de la conductivité de la matrice mésoporeuse isotrope (formule 8.6) et de la conductivité effective globale du mélange EVA-ATH en prenant en compte l'anisotropie des macro-pores (formule 8.7).

En injectant les méso-porosités dans le modèle DEM isotrope, la conductivité effective $\Lambda_{iso}$ de la matrice mésoporeuse résulte de :

$$\left(\frac{\lambda_{gaz}-\Lambda_{iso}}{\lambda_{gaz}-\Lambda_{SA}}\right)\left(\frac{\Lambda_{SA}}{\Lambda_{iso}}\right)^{1/3} = 1-\frac{\Phi_m}{1-\Phi_M} \tag{8.29}$$

où $\lambda_{\text{gaz}}$ est la conductivité de la phase gazeuse. $\Lambda_{SA}$ est la conductivité de la phase correspondant au solide apparent que l'on voit dans les tomographies. On rappelle que la conductivité de ce solide poreux est modélisée au chapitre 7. $\dfrac{\Phi_m}{1-\Phi_M}$ est la porosité intrinsèque de la mactrice méso poreuse.

Ensuite, on va appliquer le modèle DEM anisotrope en prenant en compte la conductivité de la matrice mésoporeuse $\Lambda_{iso}$, celle de la phase gazeuse $\lambda_{\text{gaz}}$, la macro porosité $\Phi_M$ et le rapport d'aspect $\eta$ des macro-pores afin de modéliser la conductivité effective du mélange EVA-ATH. Dans ces conditions, le modèle DEM anisotrope s'écrit, pour chaque direction propre $j$ :

$$\left(\frac{\lambda_{gaz}-\Lambda_{\text{eff},j}}{\lambda_{gaz}-\Lambda_{iso}}\right) * \left(\frac{\Lambda_{iso}}{\Lambda_{\text{eff},j}}\right)^{A_j^*} = 1-\Phi_M \tag{8.30}$$

$\Lambda_{\text{eff},j}$ est ici la valeur propre du tenseur de conductivité $\mathbf{\Lambda}_{eff}$. Il peut être égale à $\Lambda_{\parallel}$ ou $\Lambda_{\perp}$ de l'équation (8.3) et (8.4), selon la direction considérée. Sachant que les macro pores dans le mélange EVA-ATH sont oblates ($\eta = \text{C/A} \geq 1$) et que la direction minimale est parallèle au petit axe, le terme $A_j^*$ peut être donné par :

$$\begin{cases} A_{\perp}^* = 1-2Q, & direction \quad minimale \\ A_{\parallel}^* = Q, & directions \quad mdiale \quad et \quad maximale \end{cases} \tag{8.31}$$

avec

$$Q = \frac{1}{2}\left\{1+\frac{1}{\eta^2-1}\left[1-\frac{1}{2\sqrt{\eta^2-1}}\tan^{-1}\left(\sqrt{\eta^2-1}\right)\right]\right\} \tag{8.32}$$

Les équations 8.29 et 8.30 donnent les formes des fonctions $\Psi$, $\Psi^{\parallel}$ et $\Psi^{\perp}$ que l'on a introduit en section 8.2.1.

## 8.3 Comparaison de la conductivité entre le matériau EVA-ATH, le modèle PEM et les prédictions des modèles généraux

Afin de valider le modèle proposé dans la section précédente, ses prédictions pour les cas $(\alpha_1, \alpha_2)$=(1,0) et (1,1), c'est-à-dire les états intermédiaire et final, sont comparées ici aux résultats des calculs directs (DNS) sur la géométrie fournie par les

tomographies présentés dans la section 8.1. Outre le résultat final, on examine aussi les différentes étapes successives de réduction de complexité, qui sont de diverses natures. On teste ainsi indépendamment, du point de vue de leur incidence sur la prédiction de la conductivité, les trois leviers de la modélisation : (i) l'adéquation des modèles PSM et PEM pour représenter la géométrie ; (ii) la validité de l'hypothèse basée sur un contraste d'échelle selon laquelle le matériau peut être assimilé à des macropores dans un milieu continu (représentant le solide apparent mésoporeux) ; (iii) la précision des modèles analytiques généraux pour la conductivité des PSM et PEM. On va donc examiner et comparer les résultats obtenus de huit façons différentes, résumées dans la table 8.1 et détaillées ci-dessous.

1. **DNS directe sur la tomographie.** Ceci nous donne le tenseur de conductivité $\Lambda_{\text{eff}}$ de référence.
2. **DNS en remplaçant les méso-pores réels par un modèle PSM (Penetrable Sphere Modelling)**, avec une fraction volumique et une taille déduite de la morphologie réelle. Cette étape permet de tester les hypotheses sous-tendant PSM point de vue 'méso-pore sphérique'
3. **DNS en remplaçant les méso-pores réels par un solide effectif dont la conductivité effective est issue d'une DNS sur une géométrie PSM.** Dans cette étape, on ne conserve que les macro-pores réels. Les mésopores sont remplacés par un solide effectif dont la conductivité du milieu méso-poreux $\Lambda_{iso}$ est donnée par une résolution numérique préliminaire sur une géométrie PSM. Cette géométrie PSM a la même porosité et la même taille taille caractéristique des méso-pores. La validation de cette étape confirmera le passage entre les formules 8.3 et 8.4.
4. **DNS en remplaçant les méso-pores réels par un solide effectif dont la conductivité effective est issue d'un modèle DEM.** La démarche est la même qu'à l'étape précédente, à la différence près que la conductivité du milieu méso-poreux $\Lambda_{iso}$ est donnée par la solution analytique du modèle DEM. Ce test porte donc sur l'expression (7.7).
5. **DNS en remplaçant les macro-pores par un milieu PEM et le milieu méso-poreux par un modèle PSM.** Dans ce cas, on reconstruit des échantillons en conservant les porosités $\Phi_M$ et $\Phi_m$, les demi-axes des macropores $A$ et $C$ et le rayon $R$ des méso-pores. Le tenseur de conductivité $\Lambda$ est ensuite donnée par la résolution numérique directe. On utilise donc ici l'ensemble du modèle PEM/PSM pour la morphologie du milieu mais pas les formules analytiques prédisant les conductivités associées.
6. **DNS en remplaçant les macro-pores par un milieu PEM et les mésopores par un solide effectif dont la conductivité effective est issue d'une DNS sur le milieu PSM.** Le principe est identique à celui de l'étape 3, maise la morphologie réelle des macro-pores est remplacée par un milieu PEM.
7. **DNS en remplaçant les macro-pores par un milieu PEM et les mésopores par un solide effectif dont la conductivité effective est issue d'un modèle DEM.** Le principe est identique à celui de l'étape 4, mais la morphologie réelle des macro-pores est remplacée par un milieu PEM.

8. **DEM à deux échelles, isotrope pour les méso-pores puis anisotrope pour les macro-pores.** Ceci est la solution analytique de notre modèle de conductivité présenté dans la section précédente.

TABLE 8.1 – Étapes de la réduction du modèle de conductivité

| | Méthode | Macropores | Solide mésoporeux |
|---|---|---|---|
| 1 | DNS | Réels | Réels |
| 2 | DNS | Réels | PSM |
| 3 | DNS + DNS | Réels | Solide effectif, $\Lambda_{PSM}$ (DNS préliminaire) |
| 4 | Analytique + DNS | Réels | Solide effectif, $\Lambda_{DEM}$ (analytique) |
| 5 | DNS | PEM | PSM |
| 6 | DNS + DNS | PEM | Solide effectif, $\Lambda_{PSM}$ (DNS préliminaire) |
| 7 | Analytique + DNS | PEM | Solide effectif, $\Lambda_{DEM}$ (analytique) |
| 8 | Analytique | DEM anisotrope | Solide effectif, $\Lambda_{DEM}$ (analytique) |

Par la suite, afin de quantifier la différence entre deux tenseurs, on utilisera une distance adimensionnelle $\mathcal{D}$ définie de la façon suivante

$$\mathcal{D}^2\left(\mathbf{\Lambda}_1, \mathbf{\Lambda}_2\right) = \frac{\text{plus grande valeur propre de } \left[\left(\mathbf{\Lambda}_2 - \mathbf{\Lambda}_1\right)^t \cdot \left(\mathbf{\Lambda}_2 - \mathbf{\Lambda}_1\right)\right]}{\overline{\Lambda_1}\,\overline{\Lambda_2}} \tag{8.33}$$

où $\overline{\Lambda} = \dfrac{1}{3}\sum_i \Lambda_{ii}$.

$\mathcal{D}\left(\mathbf{\Lambda}_1, \mathbf{\Lambda}_2\right)$ représente la plus grande différence relative possible entre les flux résultants de l'application de $\mathbf{\Lambda}_1$ ou $\mathbf{\Lambda}_2$ à un même gradient de température (voir l'article en soumission joint à l'annexe A.6 pour plus de détails).

La plus petite valeur propre $\Lambda_{min}$ de $\mathbf{\Lambda}_{\text{eff}}$ revêt une importance particulière car elle correspond à la direction de l'intumescence, et c'est elle qui intervient dans le modèle unidimensionnel de pyrolyse du code CALIF$^3$S-ISIS. On peut donc spécifiquement définir la distance relative entre ces valeurs propres minimales de deux tenseurs :

$$\mathcal{F}\left(\mathbf{\Lambda}_1, \mathbf{\Lambda}_2\right) = \left| \frac{\Lambda_{1,min} - \Lambda_{2,min}}{\dfrac{1}{2}(\Lambda_{1,min} + \Lambda_{2,min})} \right| \tag{8.34}$$

Les comparaisons portant sur la distance $\mathcal{D}$ entre les tenseurs de conductivité issus des différents upscalings sont données en figure 8.4 et 8.5, pour le matériau à l'état intermédiaire et à l'état final. Dans ces figures, $\Lambda_{iso}$ est la conductivité de la matrice effective qui inclut les méso-pores, $\Lambda_{SA}$ est la conductivité de la phase solide que l'on a caractérisée au chapitre 7, et $\lambda_{\text{gaz}}$ est la conductivité de la phase gazeuse.

Pour chaque approche, les distances entre tenseurs sont données pour quatre valeurs 0.1, 20, 100 et 1000 des contraste $\Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}}$ — toutes les approches donnent trivialement le même résultat pour un contraste $\Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}}$=1. La valeur pour le contraste 20 donne les écarts maximaux dans la plage pratique de notre application pour le mélange EVA-ATH. La valeur pour le contraste 100 correspond à une plage

étendue pour d'autres applications éventuelles. Les valeurs 0.1 et 1000 qui étendent très largement la plage sont d'un intérêt théorique, pour tester les limites du modèle.

Dans la plage pratique de notre application, le bon accord entre les approches (2,3,4) et (5,6,7) montre que remplacer les méso-pores par un solide effectif est pertinent. La distance $\mathcal{D}$ maximale entre ces tenseurs est inférieure à 0.003 pour l'échantillon à l'état intermédiaire et inférieure à 0.021 pour l'échantillon à l'état final. De plus, le bon accord entre les approches (2) et (5) montre également la pertinence du remplacement des macro-pores par un milieu PEM. Le bon accord entre les approches (1) et (8), avec une déviation maximale de 2.3% pour l'état initial et 2.8% pour l'état final, montre que le modèle de conductivité dans sa globalité respecte bien les résultats de la DNS. Cela confirme que notre modélisation de la conductivité est suffisamment représentative au moins dans les deux états connus.

Dans la plage étendue à $\Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}} \in [1, 100]$, la distance entre les approches (1) et (8) est inférieure à 0.045 pour l'état intermédiaire et inférieure à 0.092 pour l'état final. Des écarts plus importants sont observés dans la plage $[0.1, 1000]$ atteignant 0.079 et 0.151. Noter que les écarts maximums se produisent quand le gaz est plus conducteur que le solide. De plus, la relativement grande distance $\mathcal{D}$=0.151 entre le tenseur de conductivité $(\mathbf{\Lambda}_{\text{eff}})_1$ et $(\mathbf{\Lambda}_{\text{eff}})_8$ pour l'échantillon à l'état final est probablement liée à son petit volume, qui fait intervenir lui-même une incertitude dans la résolution numérique directe sur la tomographie.

La même tendance peut être observée dans la comparaison entre les valeurs propres minimales des conductivités issues des différents upscalings. La très petite différence $\mathcal{F}$ entre $(\Lambda_{\text{eff},min})_1$ et $(\Lambda_{\text{eff},min})_8$ (0.004 à l'état intermédiaire, 0.003 à l'état final) dans la plage de contraste $\Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}} \in [120]$ confirme que la modélisation de la conductivité par DEM en deux étapes est excellente.

Les comparaisons plus étendues entre les valeurs propres minimales $\Lambda_{\text{eff},min}$ issues de la DNS sur la tomographie et sur la géométrie conceptuelle PEM/PSM et de la solution analytique du DEM sont données dans les figures 8.8 et 8.9 pour l'échantillon à l'état intermédiaire et à l'état final, respectivement. On rappelle que la DNS sur la tomographie est l'approche (1), qui nous donne la référence. La DNS dans la morphologie PEM/PSM est l'approche (5), qui confirme la modélisation par les inclusions à double échelles, mésopores isotropes et macropores anisotrope. La solution analytique de modèle DEM à double échelle est l'approche (8), qui décrit notre modèle de conductivité. Dans ces figures, les valeurs propres $\Lambda_{\text{eff},min}$ sont tracées en fonction du rapport $\Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}}$ et normées par la moyenne volumique des conductivités des constituants, $\Phi\lambda_{\text{gaz}}+(1-\Phi)\Lambda_{SA}$. Dans les deux cas, le modèle de conductivité DEM à double échelles reproduit très bien la valeur propre minimale issue de la DNS sur la tomographie dans la plage [1 20] du rapport $\Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}}$. Les mêmes types de comparaisons entre les valeurs propres moyennes/maximales sont données dans les figures 8.10 à 8.13. Rappelons que seule la valeur propre minimale sera implémentée dans le modèle CALIF$^3$S-ISIS de simulation numérique la pyrolyse.

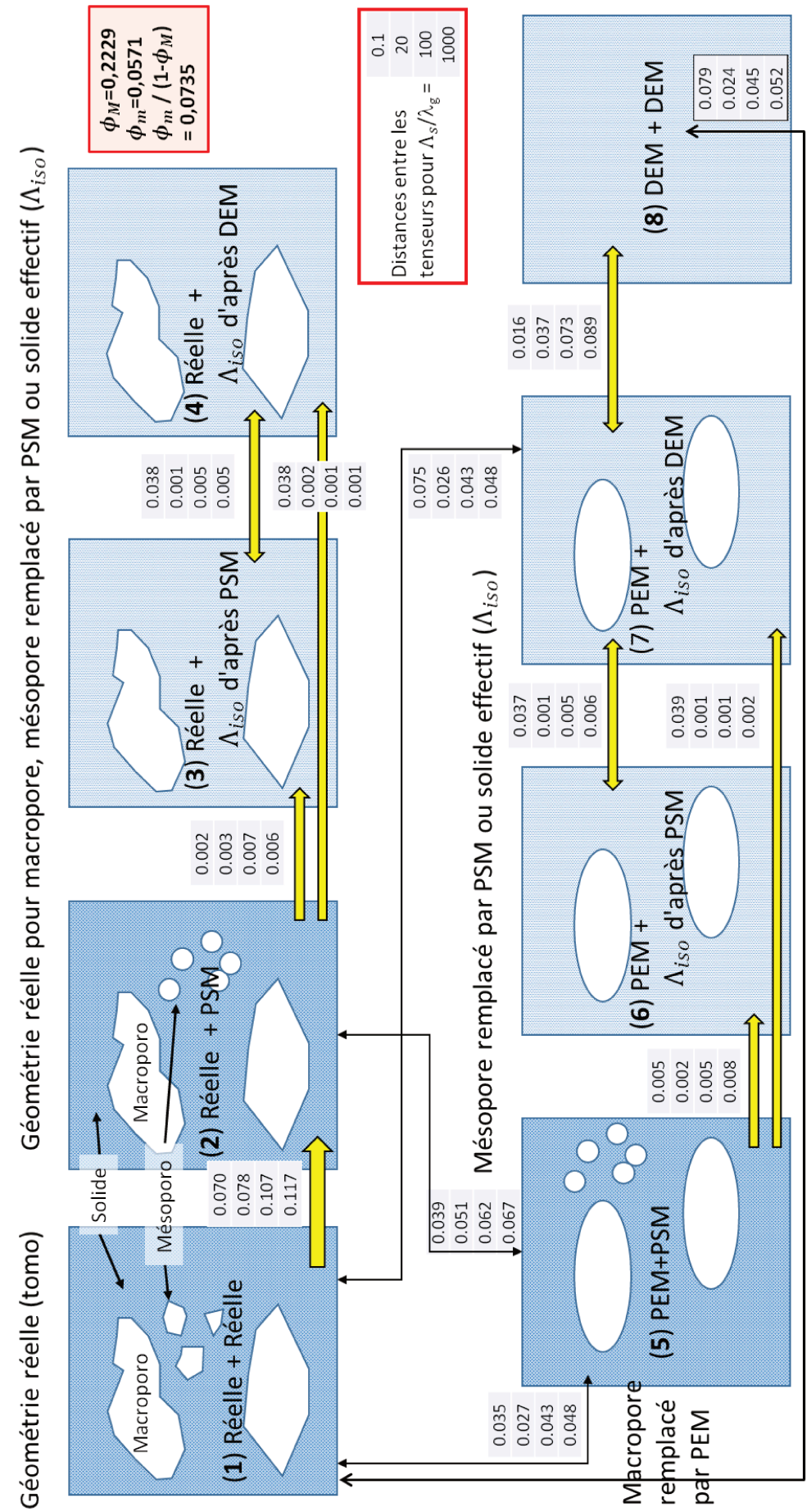



FIGURE 8.4 – Distance $\mathcal{D}$ entre les tenseurs de conductivité effective $\Lambda_{\text{eff}}$ issus des différentes approches d'upscaling. Rapports $\Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}} \in \{0.1, 20, 100, 1000\}$. Cas de l'échantillon à l'état intermédiaire.

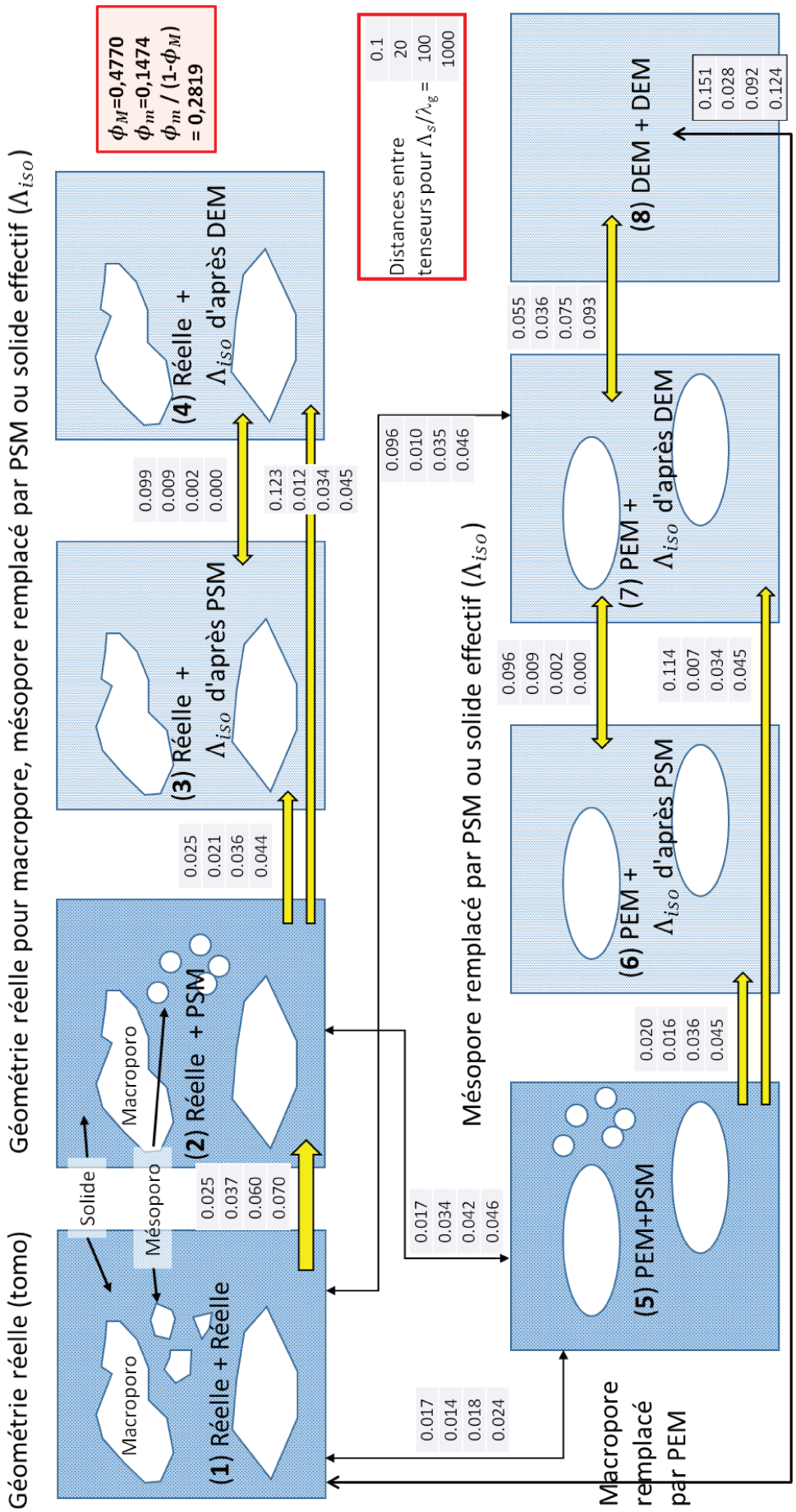



FIGURE 8.5 – Distance $\mathcal{D}$ entre les tenseurs de conductivité effective $\Lambda_{\text{eff}}$ issus des différentes approches d'upscaling. Rapports $\Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}} \in \{0.1, 20, 100, 1000\}$. Cas de l'échantillon à l'état final.

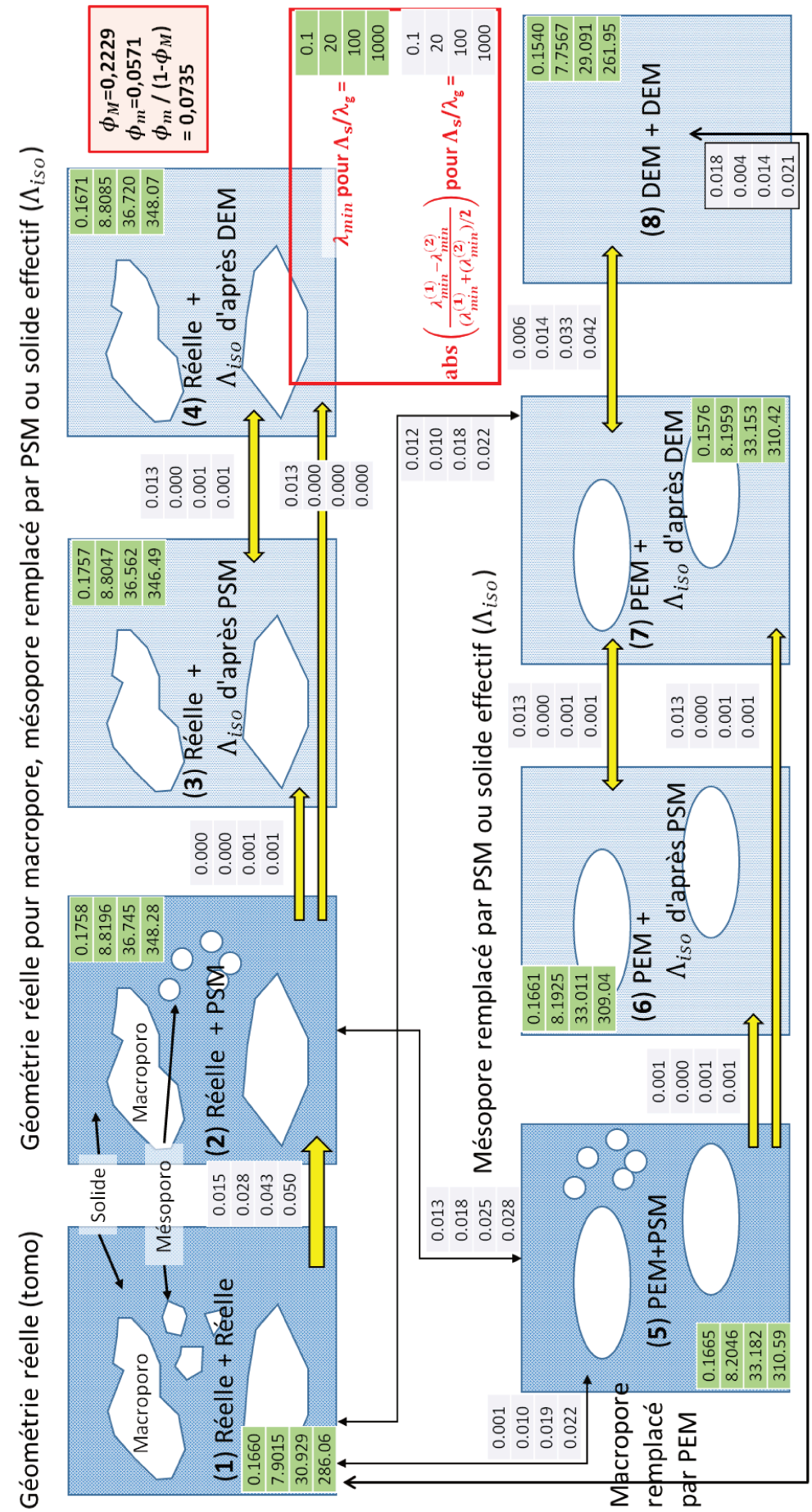



FIGURE 8.6 – Comparaison de la valeur propre minimale de $\Lambda_{\text{eff},min}$ issue des différentes approches d'upscaling. Rapports $\Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}} \in \{0.1, 20, 100, 1000\}$. Cas de l'échantillon à l'état intermédiaire

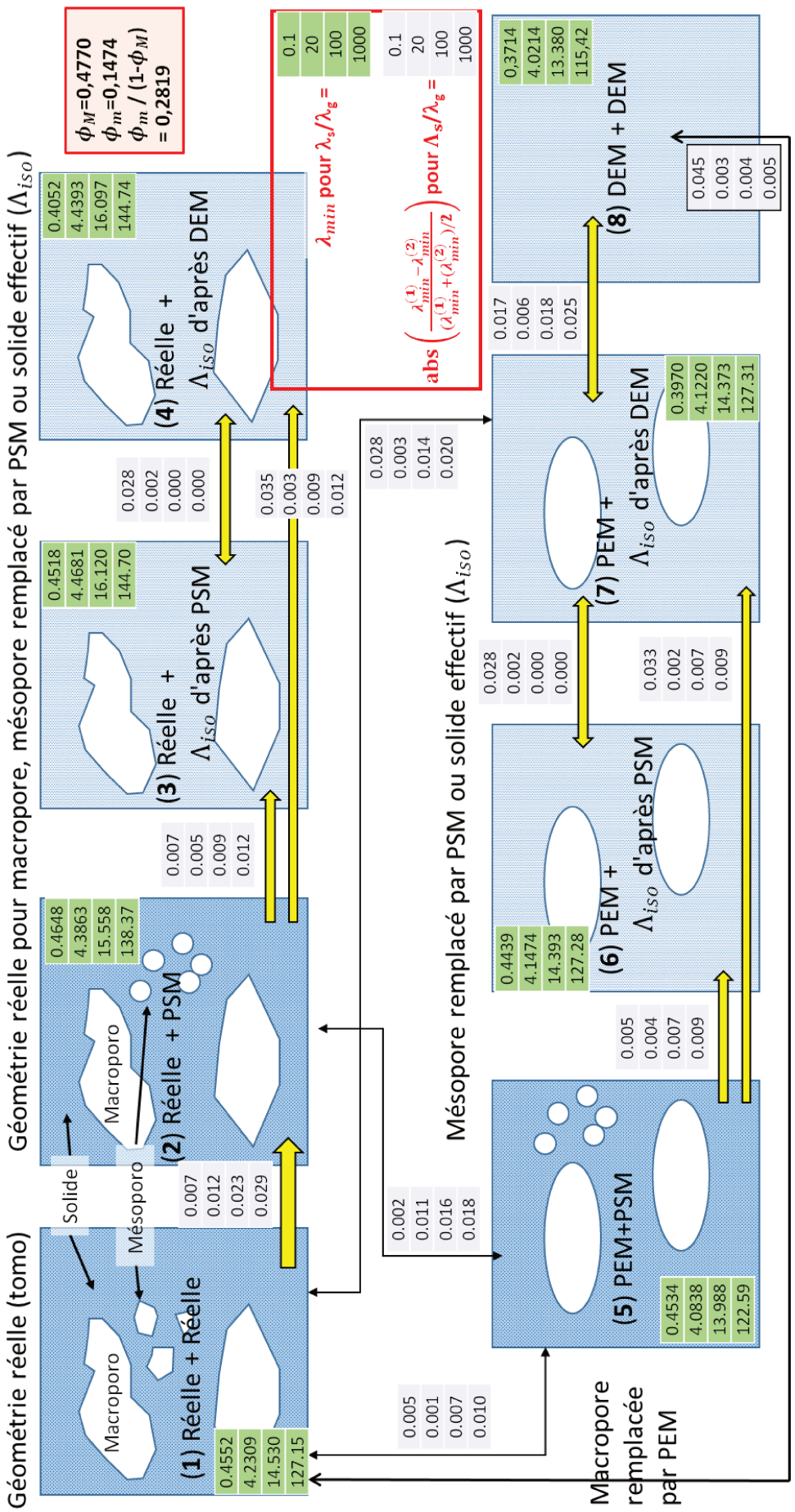



FIGURE 8.7 – Comparaison de la valeur propre minimale de $\Lambda_{\text{eff},min}$ issue des différentes approches d'upscaling. Rapports $\Lambda_{SA}/\lambda_{\text{gaz}} \in \{0.1, 20, 100, 1000\}$. Cas de l'échantillon à l'état final

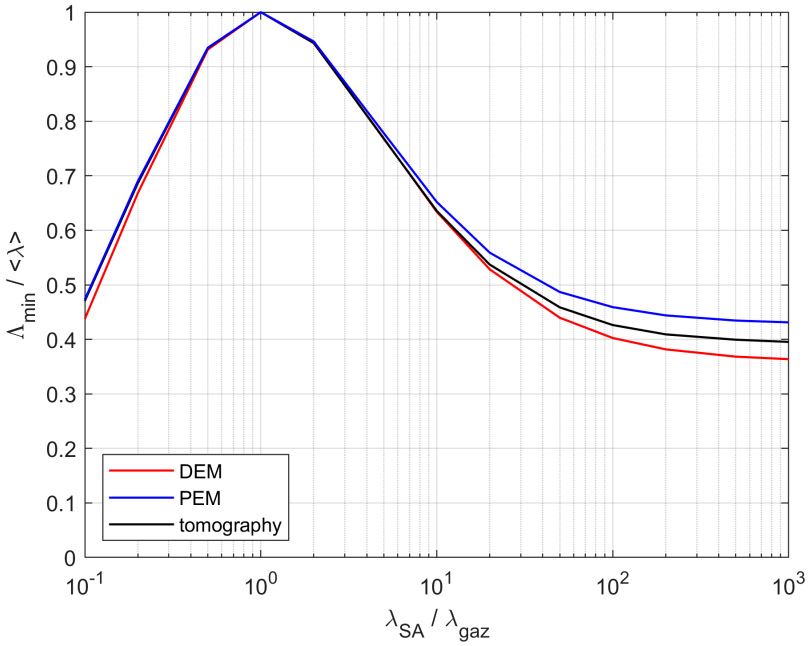



FIGURE 8.8 – Comparaison de la valeur propre minimale du tenseur de conductivité $\Lambda_{\text{eff},min}$ issue de la DNS sur la tomographie (approche 1), sur la géométrie conceptuelle PEM (approche 5) et sur la solution numérique de DEM (approche 8). Cas de l'échantillon à l'état intermédiaire.

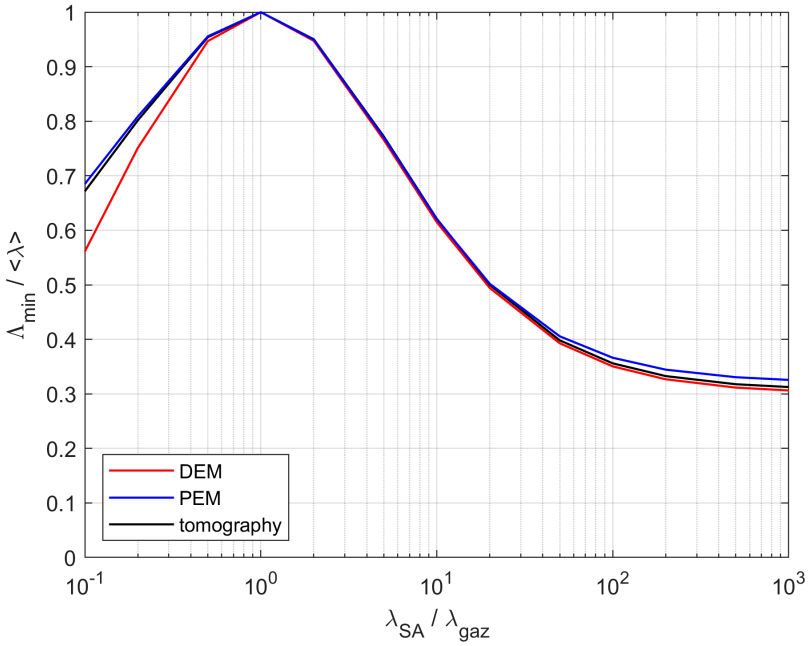



FIGURE 8.9 – Comparaison de la valeur propre minimale du tenseur de conductivité $\Lambda_{\text{eff},min}$ issue de la DNS sur la tomographie (approche 1), sur la géométrie conceptuelle PEM (approche 5) et sur la solution numérique de DEM (approche 8). Cas de l'échantillon à l'état final.

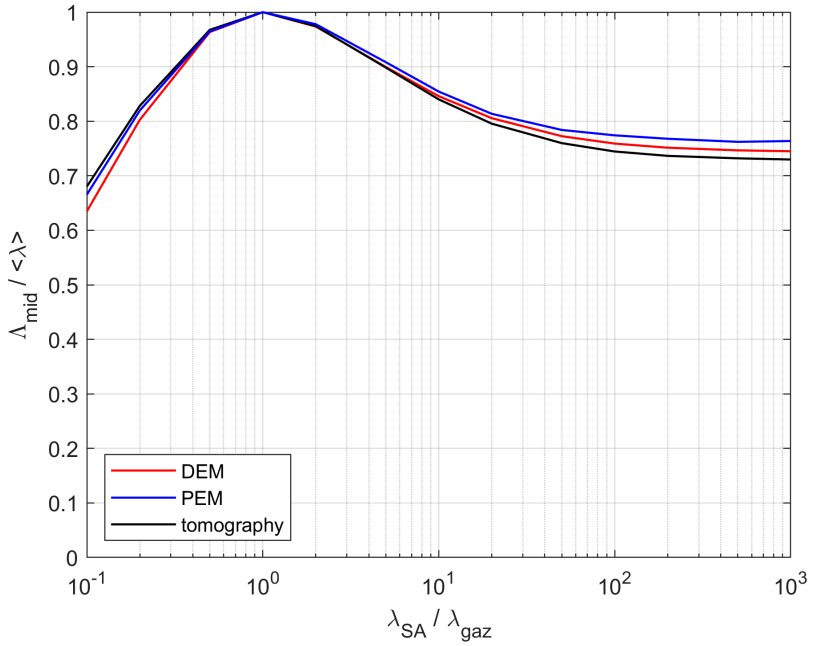



FIGURE 8.10 – Comparaison de la valeur propre médiane du tenseur de conductivité $\Lambda_{\text{eff},min}$ issue de la DNS sur la tomographie (approche 1), sur la géométrie conceptuelle PEM (approche 5) et sur la solution numérique de DEM (approche 8). Cas de l'échantillon à l'état intermédiaire.

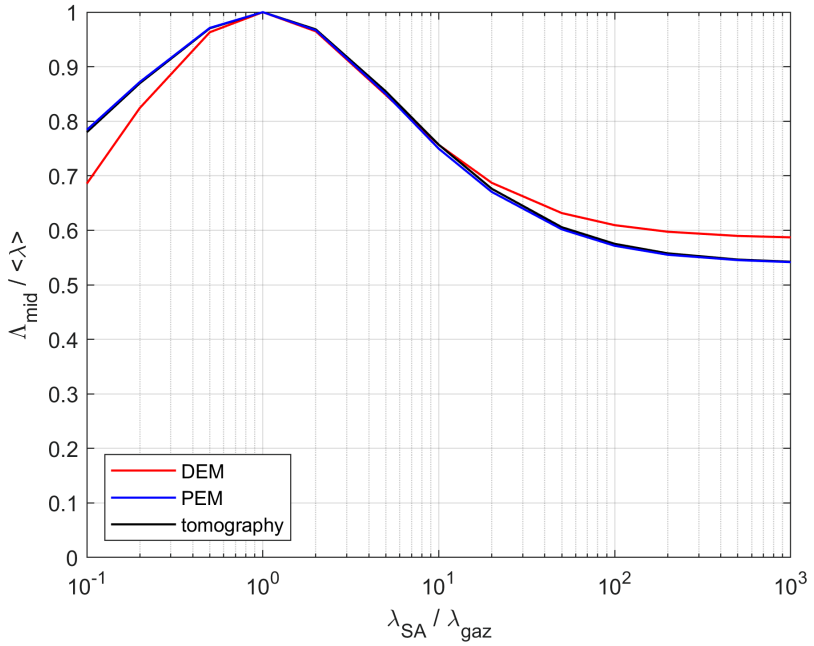



FIGURE 8.11 – Comparaison de la valeur propre médiane du tenseur de conductivité $\Lambda_{\text{eff},min}$ issue de la DNS sur la tomographie (approche 1), sur la géométrie conceptuelle PEM (approche 5) et sur la solution numérique de DEM (approche 8). Cas de l'échantillon à l'état final.

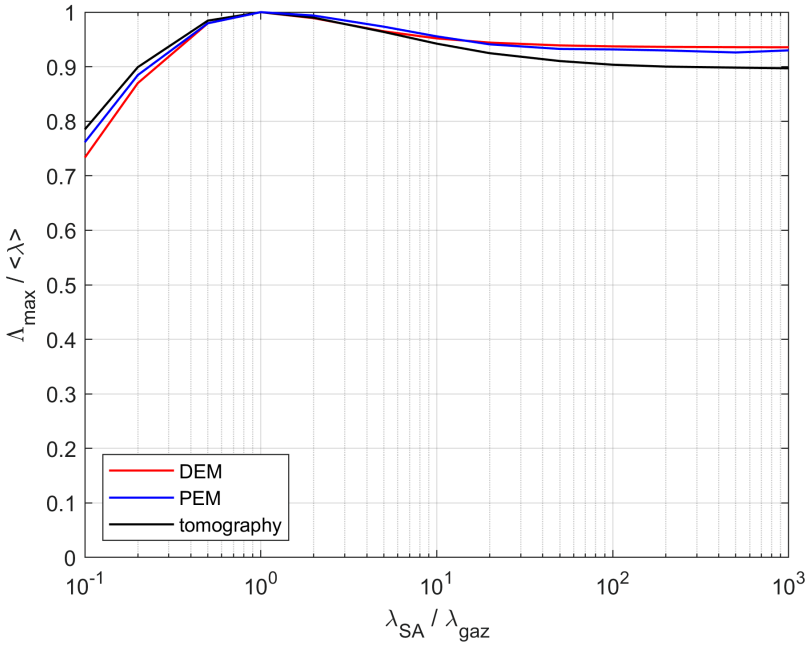



FIGURE 8.12 – Comparaison de la valeur propre maximale du tenseur de conductivité $\Lambda_{\text{eff},min}$ issue de la DNS sur la tomographie (approche 1), sur la géométrie conceptuelle PEM (approche 5) et sur la solution numérique de DEM (approche 8). Cas de l'échantillon à l'état intermédiaire.

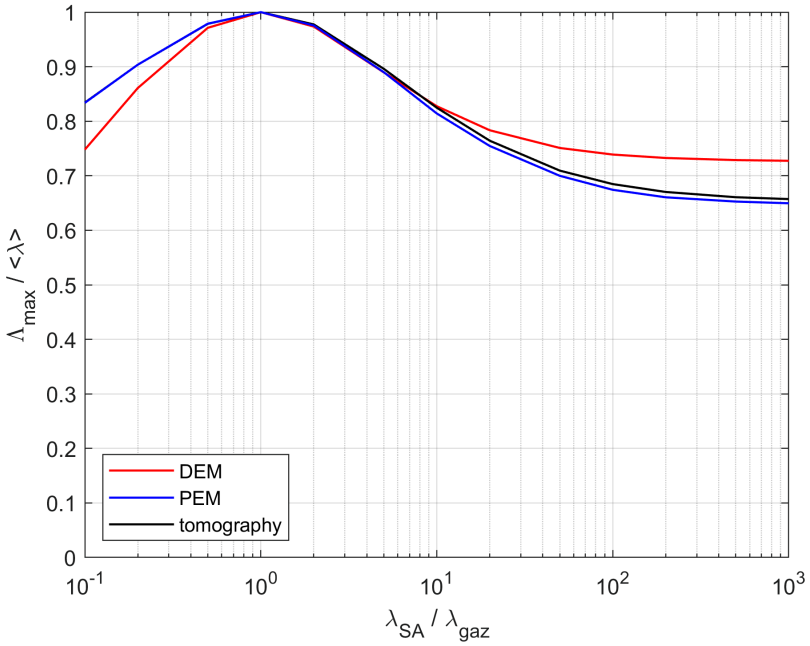



FIGURE 8.13 – Comparaison de la valeur propre maximale du tenseur de conductivité $\Lambda_{\text{eff},min}$ issue de la DNS sur la tomographie (approche 1), sur la géométrie conceptuelle PEM (approche 5) et sur la solution numérique de DEM (approche 8). Cas de l'échantillon à l'état final.

## 8.4 Modèle de conductivité effective du mélange EVA-ATH exprimé en fonction des variables d'avancement de la pyrolyse

Les comparaisons entre la conductivité effective calculée par DNS pour les deux états connus et les conductivités effectives calculées par différentes approches allant jusqu'au modèle DEM à double échelle qui est purement analytique ont démontré la pertinence de la démarche proposée. Dans ce qui suit, on convertit la formulation de ce modèle, défini par les relations (8.7, 8.29, 8.30) en termes de paramètres géométriques, en une formulation en fonction des taux d'avancement de la pyrolyse. On présente ensuite un ensemble de résultats, et on teste la sensibilité de la réponse aux incertitudes de différents paramètres.

### 8.4.1 Formulation de $\Lambda_{\text{eff}}$ en prenant en compte l'évolution de la morphologie

Le modèle conceptuel que nous considérons est décrit par les équations (8.7), (8.29) et (8.30). La conductivité effective $\Lambda_{\text{eff}}$ à laquelle il donne accès est exprimée en fonction de la méso-porosité $\Phi_m$, de la macro porosité $\Phi_M$, du rapport d'aspect des ellipsoïdes $\eta$, de la conductivité $\lambda_{\text{gaz}}$ de la phase gazeuse et de la conductivité $\Lambda_{SA}$ du solide apparent contenant le polymère, les grains nano-poreux et la micro-porosité. Il suffit donc d'injecter les lois d'évolution de ces paramètres en fonction des variables d'avancement $\alpha_1$ et $\alpha_2$ de la déshydratation de l'ATH et de la dégradation de l'EVA pour décrire l'évolution de la conductivité effective $\Lambda_{\text{eff}}$ en des termes directement utilisables dans les termes du code de simulation.

Les changements de la méso et de la macro-porosité en fonction du taux $\alpha_1$ de déshydratation de l'ATH et du taux $\alpha_2$ de décomposition de l'EVA sont modélisés dans le chapitre 6. Au cours de la déshydratation de l'ATH, les méso-porosité $\Phi_m^{(12)}$ et macro-porosités $\Phi_M^{(12)}$ s'écrivent :

$$\Phi_m^{(12)} = \begin{cases} 0, & \text{si} \quad \alpha_1 \leq \alpha_{1,\mu} \\ \dfrac{\alpha_1 - \alpha_{1,\mu}}{\alpha_{1,m} - \alpha_{1,\mu}} \Phi_m^{(2)}, & \text{si} \quad \alpha_{1,\mu} < \alpha_1 \leq \alpha_{1,m} \\ \Phi_m^{(2)} & \text{si} \quad \alpha_1 > \alpha_{1,m} \end{cases} \tag{8.35}$$

$$\Phi_M^{(12)} = \begin{cases} 0, & \text{si} \quad \alpha_1 \leq \alpha_{1,m} \\ \dfrac{\alpha_1 - \alpha_{1,m}}{\alpha_{1,M} - \alpha_{1,m}} \Phi_M^{(2)}, & \text{si} \quad \alpha_{1,m} < \alpha_1 \leq \alpha_{1,M} \\ \Phi_M^{(2)}, & \text{si} \quad \alpha_1 > \alpha_{1,M} \end{cases} \tag{8.36}$$

où

$$\alpha_{1,\mu} = 0.00005, \quad \alpha_{1,m} = 0.00018, \quad \alpha_{1,M} = 0.00051$$
$$\Phi_m^{(2)} = 0.072 \quad \Phi_M^{(2)} = 0.185$$

Au cours de la décomposition de l'EVA, les méso-porosité $\Phi_m^{(2)}$ et macro-porosité

$\Phi_M^{(2)}$ sont données par :

$$\Phi_m^{(23)} = \begin{cases} \Phi_m^{(2)}, & \text{si} \quad \alpha_2 \leq \alpha_{2,\mu} \\ \Phi_m^{(2)} + (\Phi_m^{(3)} - \Phi_m^{(2)}) \dfrac{\alpha_2 - \alpha_{2,\mu}}{\alpha_{2,m} - \alpha_{2,\mu}}, & \text{si} \quad \alpha_{2,\mu} < \alpha_1 \leq \alpha_{2,m} \\ \Phi_m^{(3)}, & \text{si} \quad \alpha_2 > \alpha_{2,m} \end{cases} \tag{8.37}$$

$$\Phi_M^{(23)} = \begin{cases} \Phi_M^{(2)}, & \text{si} \quad \alpha_2 \leq \alpha_{2,m} \\ \Phi_M^{(2)} + (\Phi_M^{(3)} - \Phi_M^{(2)}) \dfrac{\alpha_2 - \alpha_{2,m}}{\alpha_{2,M} - \alpha_{2,m}}, & \text{si} \quad \alpha_2 > 0.6519 \end{cases} \tag{8.38}$$

où

$$\alpha_{2,\mu} = 0.413, \quad \alpha_{2,m} = 0.6519, \quad \alpha_{2,M} = 1 \tag{8.39}$$

$$\Phi_m^{(3)} = 0.178 \quad \Phi_M^{(3)} = 0.341 \tag{8.40}$$

Les exposants $(1), (2)$ et $(3)$ dans les formules ci-dessus correspondent respectivement au matériau EVA-ATH à l'état initial, à l'état intermédiaire et à l'état final. Les exposants (12) et (23) correspondent respectivement à l'état du matériau pendant la déshydratation de l'ATH et la décomposition de l'EVA.

L'évolution du rapport d'aspect $\eta$ en fonction des paramètres d'avancement est aussi donnée en la section 6.2.3. On reprend les formules 6.14 et 6.15 :

$$\eta \, = \, \eta^{(2)} \, + \, (\eta^{(2)} - \eta^{(1)}) \, \frac{\Phi_M}{\Phi_M^{(2)}} \quad \text{si} \quad \Phi_M \leq \Phi_M^{(2)} \tag{8.41}$$

et

$$\eta \, = \eta^{(2)} \, + \, (\eta^{(3)} - \eta^{(2)}) \, \frac{\Phi_M - \Phi_M^{(2)}}{\Phi_M^{(3)} - \Phi_M^{(2)}}, \quad \text{si} \quad \Phi_M^{(2)} \leq \, \Phi_M \, \leq \, \Phi_M^{(3)} \tag{8.42}$$

avec

$$\eta^{(1)} = 1, \quad \eta^{(2)} = 5.5 \quad \text{et} \quad \eta^{(3)} = 2.9 \tag{8.43}$$

Par ailleurs, $\lambda_{\text{gaz}}$ ne depend pas directement des taux $\alpha_1$ et $\alpha_2$, mais son évolution en fonction de la température peut être prise en compte. De plus, l'évolution en fonction des paramètres d'avancement $\alpha_1$ et $\alpha_2$ de la conductivité $\Lambda_{SA}$ de la phase solide est décrit dans chapitre 7, donnée par les formules (7.15) et (7.24). Notre modèle de conductivité évolutif est donc totale présenté.

### 8.4.2 Résultats sur la conductivité effective $\Lambda_{\text{eff}}$ du matériau EVA-ATH

En injectant la conductivité apparente $\Lambda_{SA}$ de la phase solide du point de vue des tomographies, déterminée dans la section 7.2.3, et la conductivité du gaz décrite en figure 7.4, dans les formules (8.29) et (8.30), on peut déterminer le tenseur de conductivité effective $\Lambda_{\text{eff}}$ pour le mélange EVA-ATH. Dans cette section, seuls les résultats concernant $\Lambda_\perp$, la valeur propre minimum de $\Lambda_{\text{eff}}$) seront présentés, puisque

on ne s'intéresse que à cette composante correspondant à la direction de l'intumescence de notre matériau dans la simulation de pyrolyse.

De manière analogue à la figure 7.5, une description de la conductivité effective du matériau EVA-ATH en fonction de $\alpha_1$ et $\alpha_2$ est donnée en figure 8.14, à des températures de 400 K, 500 K, 600 K et 800 K. De même qu'en section 7.2.3, Le modèle est capable de prendre en compte l'évolution de l'avancement et de la température simultanément, mais de même qu'en section 7.2.3, on présente la réponse du modèle à un seul paramètre avec l'autre fixé dans cette figure.

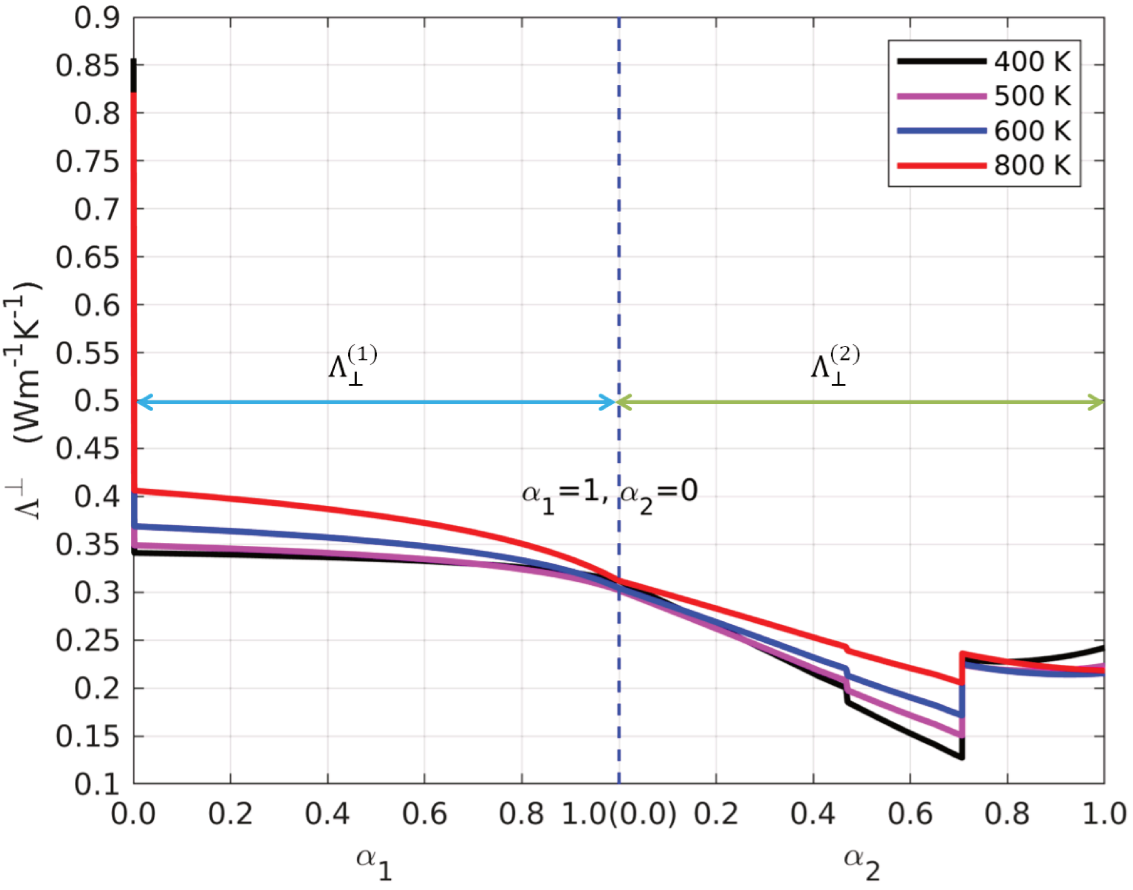



FIGURE 8.14 – Évolution de la conductivité du solide apparent en fonction du taux de déshydratation de l'ATH ($\alpha_1$) et taux de décomposition de l'EVA ($\alpha_2$) pour différentes températures

Comme expliqué en section 7.2.3, dans les scénarios les plus courants où la température augmente de façon monotone, les courbes de la figure 8.14 pour $T = 400$ K à $T = 600$ K sont représentatives de la phase de déshydratation de l'ATH, tandis que la courbe pour $T = 800$ K correspond d'avantage aux conditions durant la pyrolyse de l'EVA.

La chute initiale brutale de la conductivité $\Lambda_\perp$ correspond à l'établissement successif des micro, méso et macro-porosités, qui ne nécessitent qu'une part très faible de la déshydratation de l'ATH pour établir la micro porosité (0.005%), la méso-porosité

(0.018%) et la macro-porosité (0.051%) — cf. section 6.2.

La deuxième phase de la dégradation ($\alpha_1$=1, $\alpha_2 > 0$) présente plusieurs événements singuliers pour la composante $\Lambda_\perp$ de la conductivité effective. Ces discontinuités proviennent des discontinuités constatées sur l'évolution de la conductivité apparente du solide $\Lambda_{SA}$ (cf. figure 7.5) pour les mêmes valeurs de l'avancement de la dégradation de l'EVA, à savoir $\alpha_2$=0.413 (moment où la micropososité atteint sa valeur finale) et $\alpha_2$=0.6519 (moment où la mésopososité atteint sa valeur finale) mais sont moins brutales.

Ces deux discontinuités sont issues des transitions de connectivité pour $\alpha_2$ (cf. section 7.2.3) et correspondent aux avancements pour lesquels la micro-porosité du solide apparent devient ouverte ($\phi_\mu^{(23)} = \phi_{\mu,t1}^{(23)}$) et les grains d'alumine percolent ($X_{grain,SA}^{(23)} = X_{grain,SA,t2}^{(23)}$). Elles sont toujours visibles, mais l'amplitude de changement de $\Lambda_\perp$ est bien inférieur à celle de $\Lambda_{SA}$ (saut de 0.13 à 0.23 pour $\Lambda_\perp$ contre 0.3 à 0.65 pour $\Lambda_{SA}$ pour la transition associée à $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$ à 600 K). L'effet de l'augmentation de la conductivité $\Lambda_{SA}$ est donc diluée par l'effet de l'upscaling de la conductivité que l'on a présenté en section 8.4.

### 8.4.3 Sensibilité de la conductivité effective $\Lambda_\perp$ par rapport aux paramètres d'entrée

On teste ici la sensibilité du modèle de conductivité donné en section 8.4 à divers paramètres d'entrée issus de la mesure directe (facteur d'intumescence, fractions volumiques des différents constituants) et de la modélisation (i.e. seuils de transition de connectivité $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$ et $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$ pour le milieu solide apparent de conductivité $\Lambda_{SA}$). Notons que le facteur d'intumescence n'intervient pas directement dans la formule (8.30) puisqu'il ne modifie pas la méso et la macro-porosité ; il en est de même pour les seuils de transition. Cependant ces paramètres ont une influence sur la conductivité apparente $\Lambda_{SA}$ et peuvent donc affecter malgré tout l'évolution de $\Lambda_\perp$.

### 8.4.4 Sensibilité au facteur d'intumescence

Comme expliqué auparavant, la mesure du facteur d'intumescence à partir de la tomographie dans la section 6.1.1 n'est pas très précise. Les calculs de la section précédente ont donc été répétés en prenant le facteur d'intumescence $\beta_{EVA-ATH}$=1.346, 1.4, 1.5 et 1.6, respectivement, à la température 800K.

De manière similaire à la figure 7.6, on observe sur la figure 8.15 que le saut initial de l'évolution du $\Lambda_\perp$ est affecté par les différentes valeurs du facteur d'intumescence $\beta_{EVA-ATH}$. Contrairement à $\Lambda_{SA}$, $\Lambda_\perp$ est toujours caractérisée par un saut initial piloté par les changements de méso et de macro porosité même si lorsque la microporosité s'annule pour $\beta_{EVA-ATH}$=1.346. La suite de la décroissance de $\Lambda_\perp$ résulte de la décroissance de la conductivité du solide apparent $\Lambda_{SA}$, puisque la méso et la macro-porosité $\Phi_m$ et $\Phi_M$ ne sont pas affectées par le changement de facteur d'intumescence.

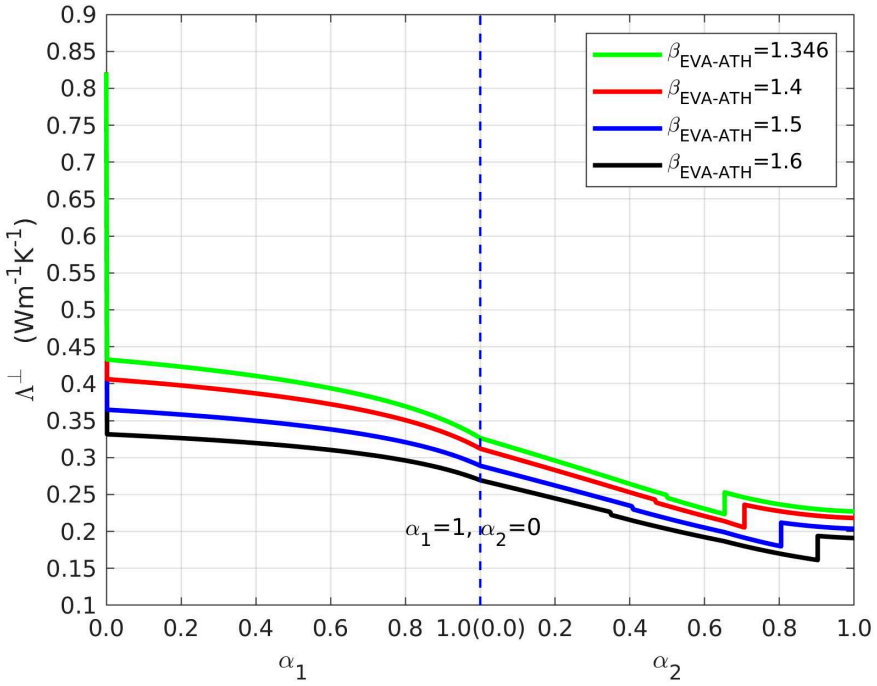



FIGURE 8.15 – Illustration de la sensibilité la conductivité effective $\Lambda_{\perp}$ durant la pyrolyse du matériau EVA-ATH vis-à-vis du facteur d'intumescence

### 8.4.5 Incertitude sur la fraction volumique des composantes à l'état initial

De manière similaire à la section 7.3.2, les calculs du chapitre 6 et des sections précédentes peuvent être effectués de nouveau en supposant que notre matériau contient 65% en masse d'ATH au lieu de 60%, en vue de déterminer les diverses porosités et les valeurs critiques de $\alpha_1$ et $\alpha_2$ présentées dans le tableau 6.1 .

Une comparaison de l'évolution de $\Lambda_{\perp}$ avec 60% ou 65% en masse de grains d'ATH dans l'échantillon à l'état initial est donnée en figure 8.16. Naturellement, la conductivité effective $\Lambda_{\perp}$ est plus grande dans le cas où la fraction volumique d'ATH est plus grande, mais son influence est moins importante par rapport celle que l'on a observée dans la section 7.3.2 pour la conductivité du milieu solide apparent.

### 8.4.6 Incertitude sur les seuils de percolation dans le modèle de conductivité de $\Lambda_{SA}$

Dans la section 7.2, deux seuils arbitraires $\phi^{(23)}_{\mu,t1}$ et $X^{(23)}_{grain,SA,t2}$ qui gouvernent respectivement la transition de connectivité de la micro-porosité et des grains d'alumine, sont introduits dans la modélisation de $\Lambda_{SA}$. Les discontinuités visibles de l'évolution de $\Lambda_{SA}$ en fonction de $\alpha_2$ au niveau de ces deux seuils peuvent aussi être marqués dans l'évolution de $\Lambda_{\perp}$. Les discussions sur les choix de $\phi^{(23)}_{\mu,t1}$ et $X^{(23)}_{grain,SA,t2}$ sont données dans la section 7.3.3. On montre ici à titre illustratif l'évolution de $\Lambda_{\perp}$ avec divers seuils de percolation.

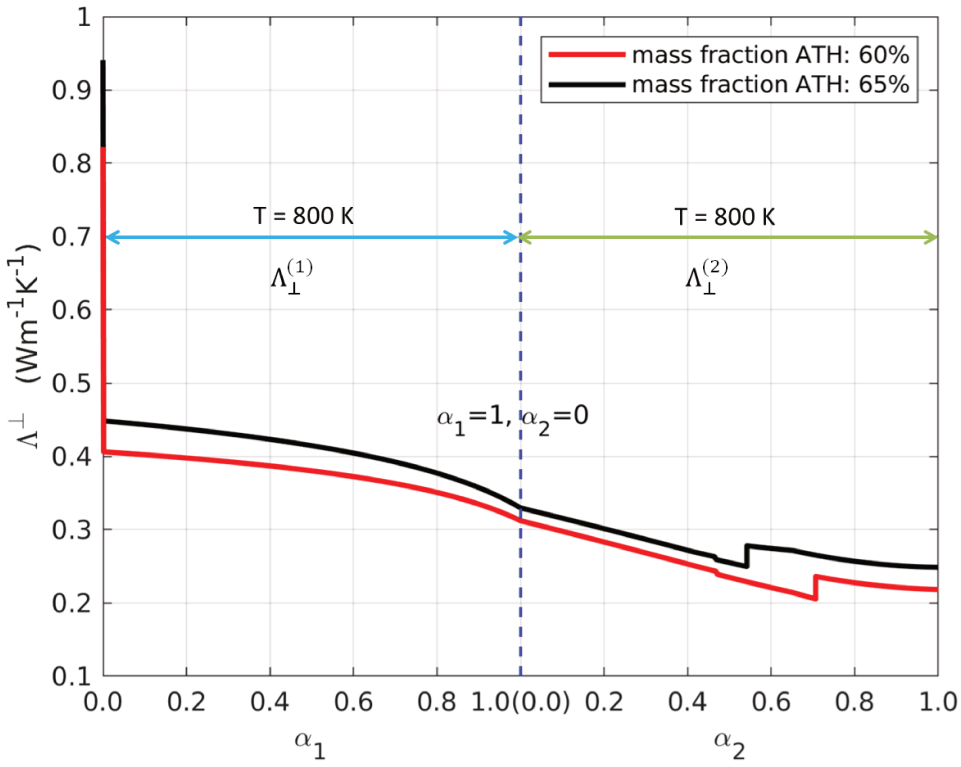



FIGURE 8.16 – Illustration de la sensibilité la conductivité effective $\Lambda_\perp$ vis-à-vis la fraction massique de grains d'ATH dans l'échantillon à l'état initial.

Il faut remarquer que l'influence du choix de $\phi_{\mu,t1}^{(23)}$ et $X_{grain,SA,t2}^{(23)}$ sur les valeurs de $\Lambda_\perp$ est beaucoup plus faible que sur $\Lambda_{SA}$. Les écarts maximaux de $\Lambda_\perp$ sont de l'ordre de 6% contre 10% pour $\Lambda_s$ quand $\alpha_2 \approx 0.4$ et de 15% contre 23% quand $\alpha_2 \approx 0.8$. Il faut noter toutefois que ces écarts n'existent que dans un intervalle limité, mais de 1% au plus en dors de cet intervalle (par exemple entre les courbes bleu et noir).

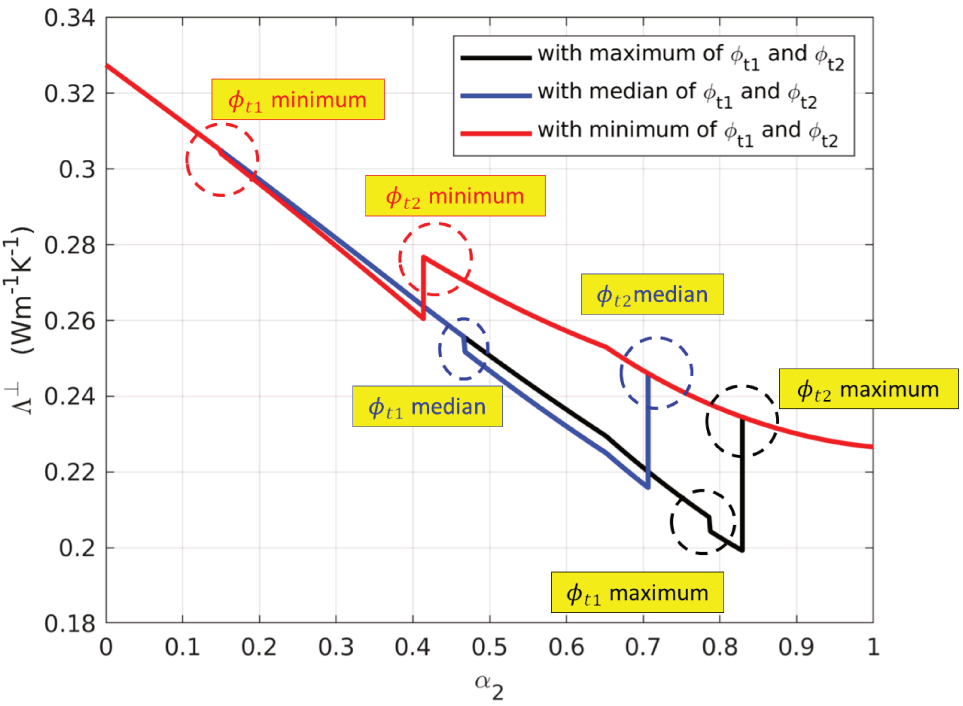



FIGURE 8.17 – Illustration de la sensibilité vis-à-vis des seuils de percolation $\phi^{(23)}_{\mu,t1}$ et $X^{(23)}_{grain,SA,t2}$ de la conductivité effective $\Lambda_{\perp}$ durant la décomposition de l'EVA.

# Chapitre 9

# Estimation des autres coefficients effectifs du mélange EVA-ATH

Nous décrivons dans ce chapitre comment les différents coefficients effectifs autres que la conductivité effective présentée précédemment sont modélisés et quantifiés dans notre modèle de pyrolyse. Le détail des paramètres utilisés en pratique dans les simulations et les justifications correspondantes seront présentées au chapitre 10.

## 9.1 Propriétés liées à la morphologie du matériau

### 9.1.1 Perméabilité effective

La perméabilité $\mathsf{K}_{\text{eff}}$ intervient dans la loi de Darcy (2.100) qui décrit l'écoulement à travers le milieu poreux à l'échelle macroscopique. Elle dépend uniquement de la morphologie du milieu. Il convient toutefois de signaler deux faits importants.

Tout d'abord, dans le cas de la pyrolyse des matériaux, l'écoulement des gaz est essentiellement volumétrique : les gaz émis sont évacués vers l'extérieur au fur et à mesure de leur production, éventuellement avec un léger décalage si une élévation de pression conduit à une petite accumulation dans les pores, mais le profil de vitesse est essentiellement l'intégrale des taux de production dans les couches successives du matériau. La perméabilité va simplement déterminer, via la loi de Darcy, l'élévation de pression qui en résulte.

Par ailleurs, cette élévation peut avoir deux types de conséquences. Tout d'abord, les propriétés physiques des gaz peuvent en dépendre. Ce n'est pas le cas de sa viscosité dynamique, de sa conductivité thermique et de sa capacité calorifique. A moins d'atteindre des pressions extrêmement élevées, ces paramètres ne dépendent que de la température [198]. En revanche, la diffusivité des espèces gazeuses est inversement proportionnelle à la densité du mélange, et donc à la pression. Toutefois, ceci n'est pas préoccupant, car les tests de sensibilité dans la section 10.3.3 montrent que la réponse des simulations est extrêmement peu sensible à ce paramètre.

D'autre part, une variation de la pression et donc de la densité du mélange gazeux influe directement sur le terme d'accumulation du bilan de masse (2.104). Cepen-

dant, il est fait usage dans le modèle de l'hypothèse H9 (2.101), en vertu de laquelle on considère que la pression demeure à la valeur atmosphérique dans la loi des gaz parfait (2.102,2.103). Les effets de pression sont donc entièrement ignorés dans le bilan (2.104).

Il résulte de ceci que le choix de la perméabilité utilisée lors des simulations n'aura aucune influence sur les résultats en termes de perte de masse, avancement des réactions ou de la position des fronts, etc. Des champs de pression différents pourront être obtenus, mais leur principal effet n'est pas pris en compte dans le modèle. En conséquence, la principale question posée dans les tests de sensibilité réalisés plus loin (section 10.3.3) n'est pas "quelle est l'effet de la perméabilité du matériau sur son processus de dégradation ?" mais plutôt, "dans quelle plage de perméabilité, compte tenu des élévations de pression qui en résultent, le modèle basé sur l'hypothèse H9 est t-il applicable ?".

Compte tenu de l'insensibilité constatée lors des tests numériques, le modèle le plus simple possible est utilisé en pratique : on attribue à la perméabilité une valeur constante et uniforme, $K_{\text{eff}} = K_0$. La suite de cette section est consacrée à une estimation de la valeur raisonnable de $K_0$, par résolution directe des équations microscopiques de l'écoulement, dans les états du matériau connus et décrits pas les images tomographiques. Compte tenu de la résolution spatiale insuffisante de ces images, concernant la perméabilité qui est extrêmement sensible à la section des plus petits conduits que le gaz traverse, nous n'attendons pas des résultats d'une grande précision. Toutefois, un ordre de grandeur nous suffira, puisqu'il conviendra juste de s'assurer qu'il est dans la plage où les élévations de pression reste suffisamment faibles pour justifier H9.

On utilise pour ces calculs le solveur CFOELHO décrit en section 3.2.2 qui évalue la perméabilité effective du milieu à partir de la résolution du problème local de Stokes, et on l'applique aux mêmes blocs extraits des tomographies aux états intermédiaire et final que pour le calcul direct de la conductivité thermique (section 8.1). Sans surprise, les tenseurs de perméabilité obtenus sont fortement anisotropes, avec des directions propres semblables à celles pour la conductivité. A nouveau, la direction d'intumescence (direction retenue dans le modèle de simulation 1d) correspond à la plus faible valeur propre, qui est de l'ordre de $3\ 10^{-14}\text{m}^2$ pour l'état intermédiaire, et $8\ 10^{-12}\text{m}^2$ pour l'état final. Toutefois, ces mesures sont certainement très sous-évaluées pour le matériau à l'état intermédiaire, et probablement dans une moindre mesure pour le matériau à l'état final, pour diverses raisons :

1. La résolution des tomographies ne permet pas de discerner la microporosité, de taille inférieure à 10 $\mu$m.
2. Les tomographies sont acquises sur des échantillons refroidis. Au cours du refroidissement, une partie des conduits maintenus ouverts par le passage des gaz à travers la résine fondue sont probablement refermés, sous l'effet de la tension interfaciale.
3. Le solveur CFOELHO pour le problème de Stokes utilisé pour l'upscaling numérique opère sur un maillage cubique, où un voxel n'est connecté qu'avec ses 6 premiers voisins, à la différence de BOX pour la conductivité. Cette règle

est très pénalisante quand on est en limite de résolution, surtout à proximité d'un seuil de percolation comme c'est le cas à l'état intermédiaire.

4. Le solveur CFOELHO applique des conditions de périodicité, bien que l'échantillon ne soit pas périodique. Le mauvais raccord qui en résulte peut être très pénalisant pour la perméabilité.

On pourra donc retenir que la perméabilité est de l'ordre de $10^{-13}\mathrm{m}^2$ pour l'état intermédiaire, et $10^{-11}\mathrm{m}^2$ pour l'état final.

### 9.1.2 Diffusivité effective

La diffusivité effective d'un milieu poreux gouverne la diffusion des espèces gazeuses à travers les pores. Dans notre modélisation de la pyrolyse, on choisit de représenter la diffusivité effective par un coefficient proportionnel à la porosité $D_{\text{eff}} = D_0\Phi$. Noter que ceci correspond à une moyenne volumique, si $D_0$ correspond à la diffusivité moléculaire des gaz $D_{mol}$, *i.e.* à la borne supérieure de Wiener.

La situation est similaire à celle de la section précédente pour la perméabilité. Les tests de sensibilité en section 10.3.3 montre que dans une gamme très étendue, le choix de $D_0$ a une influence tout à fait négligeable. Nous cherchons donc ici à évaluer au moins grossièrement la diffusivité effective $D_{\text{eff}}$ dans les états correspondant aux tomographies, pour s'assurer que $D_{\text{eff}}/\Phi$ appartient bien à cette plage. Si c'est le cas, une évaluation plus fine n'est pas nécessaire.

Le problème de la diffusion des espèces gazeuses dans l'espace des pores est analogue au problème de Fourier considéré pour la détermination de la conductivité effective en supposant la phase solide isolante. On peut donc utiliser le solveur BOX présenté en section 3.2.1 pour la calculer dans les blocs tirés des images tomographiques. A nouveau, le tenseur de diffusion est anisotrope, et on retient la plus petite valeur propre, qui correspond à la direction de l'intumescence et à l'axe des abscisses dans le modèle de simulation 1d. On obtient ainsi $D_{\text{eff}} \approx 0.005\,\Phi\ D_0$ pour l'état intermédiaire, et $D_{\text{eff}} \approx 0.3\,\Phi\ D_0$ pour l'état final. La faiblesse du préfacteur 0.005 pour l'état intermédiaire illustre la grossièreté de l'approximation par la borne supérieure de Wiener, qui correspondrait à un préfacteur unitaire.

### 9.1.3 Propriétés radiatives

Deux cas de figure doivent être pris en compte pour l'évaluation des propriétés radiatives en volume. Lorsque le matériau est optiquement épais, nous avons vu en (cf. section A.7) que les transferts radiatifs peuvent être modélisés par l'approximation de Rosseland qui consiste à ajouter à la conductivité effective une composante radiative dépendant de manière cubique de la température. C'est typiquement l'approche qui peut être employée pour la modélisation des transferts thermiques dans les résidus intumescents issus de la pyrolyse du PVC, constitués de grands pores visibles à l'oeil nu (de l'ordre de la centaine de microns voire du millimètre) et d'une matrice opaque.

Dans le cas des gaines de type EVA-ATH, en revanche, la taille caractéristique des pores est bien plus petite (au maximum 100 microns) dans la direction des flux thermiques dominants prise en compte dans le modèle numérique 1d et doit conduire à une conductivité radiative négligeable devant la conductivité conductive en ce qui concerne les résidus de dégradation.

En revanche, on peut choisir de prendre en compte la semi-transparence des matériaux et de résoudre l'équation de transfert radiatif (2.129). Dans le cas des mélanges de type EVA-ATH, l'absorption radiative $\kappa$ a été caractérisée pour le matériau à l'état vierge dans le cadre des travaux de Girardin et al. [27]. Les valeurs trouvées (de l'ordre de 8200 $m^{-1}$) indiquent que l'onde radiative incidente est absorbee à plus de 90% sur une distance de l'ordre de 300 microns, ce qui reste petit (10%) pour un échantillon de 3 millimètres d'épaisseur typiquement utilisé sous cône calorimètre. Pour les état successifs du matériau, supposer leur opacité conduit à prendre une absorption radiative numériquement très grande. L'absorption radiative effective est alors définie par une loi de mélange arithmétique vis-à-vis des fractions volumiques des absorptions par état de dégradation :

$$\kappa_{eff} = \sum_{m=1}^{N_M} X_{M_m} \kappa_{M_m} \tag{9.1}$$

Concernant les indices de réfraction intervenant également dans la résolution de la RTE, on prend une valeur constante pour tous les matériaux $n_{eff} = 1.5$ classiquement utilisée dans la littérature [169].

Reste l'émissivité de surface effective qui est peut-être le paramètre le plus important, car il détermine la fraction nette du rayonnement incident qui est effectivement absorbée par le matériau. Dans le cas des mélanges EVA-ATH, dans une première phase, avant le début de sa dégradation, l'EVA englobe les grains d'ATH. On peut donc retenir l'émissivité de l'EVA disponible dans la littérature pour le comportement de la surface vis-à-vis du rayonnement incident, typiquement l'émissivité mesurée expérimentalement par Girardin et al. [27]. Dans un second temps, suite à la dégradation de l'EVA, les grains affleurent. Comme il a été discuté précèdent (chapitre 7), ces grains sont constitués d'alumine nanoporeuse, et constituent un solide apparent microporeux, contenant lui même des macropores. Un modèle pour l'évaluation de l'émissivité tenant compte de cette structure multiéchelle pour l'EVA-ATH est présenté dans le suite.

### Modèle d'émissivité effective du résidu final du mélange EVA-ATH

L'émissivité des matériaux est l'un des paramètres le plus importants pour la modélisation de la pyrolyse. De plus, nous montrerons au chapitre 10.3.3 que la sensibilité du modèle de pyrolyse aux variations d'émissivité de surface est grande. Comme dit plus haut, la valeur de l'émissivité de la gaine EVA-ATH à l'état initial est tirée des mesures de Girardin et al. [27]. On suppose ensuite que l'émissivité du matériau à l'état intermédiaire est la même que celle du matériau à l'état initial, car on peut supposer que la matrice d'EVA recouvre toujours en surface les grains d'alumine malgré leur déshydratation et l'apparition de porosité. C'est l'émissivité du résidu

final, qui contient essentiellement de l'alumine poreuse, dont nous proposons une modélisation dans cette section.

Selon Sih et al. [201], qui simplifie les formules de Bedford et al. [202] et Ono et al. [203], l'émissivité effective d'un solide contenant des pores affleurants s'écrit :

$$\varepsilon = (1 - A_G)\varepsilon_S + A_G\varepsilon_G \tag{9.2}$$

$A_G$ est la fraction de la surface occupée par la partie gazeuse par rapport à la surface totale. $\varepsilon$, $\varepsilon_G$ et $\varepsilon_S$ sont l'émissivité effective, l'émissivité de la partie gazeuse et l'émissivité de la partie solide, respectivement. De plus, l'émissivité $\varepsilon_G$ de la partie gazeuse s'écrit :

$$\varepsilon_G \approx \frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_S + f(1 - \varepsilon_S)} \tag{9.3}$$

où $f$ est la fraction surfacique des cavités occupées par les pores. En supposant que la cavité est un cylindre de longueur $L$ et de diamètre $d$ , $f$ peut être exprimé comme suit :

$$f = \frac{\pi\frac{d^2}{4}}{2\pi\frac{d^2}{4} + \pi dL} = \frac{1}{2 + \frac{4L}{d}} \tag{9.4}$$

Compte tenu de toutes les incertitudes géométriques relatives à la surface du matériau, on peut supposer pour simplifier que $L = d$ dans la relation 9.4 afin de se rapprocher de cavités de rapport d'aspect unitaire, et que $A_p$ est égal à la porosité $\Phi$. Avec ces deux hypothèses, l'émissivité effective s'écrit :

$$\varepsilon = (1 - \Phi)\varepsilon_S + \Phi\frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_S + 6(1 - \varepsilon_S)} \tag{9.5}$$

Sur la base du modèle géométrique à 4 échelles présenté en section 6, on réalise trois upscalings successifs vis-à-vis de trois milieux apparents correspondant à la nano-porosité des grains, à la matrice micro-poreuse (solide visible à la tomographie) et au milieu méso et macro-poreux (cf. chapitre 5). On va donc appliquer successivement la même loi d'homogénéisation aux quatre étapes que l'on a distinguées pour modéliser la conductivité effective :

$$\begin{aligned}
\varepsilon_n(\xi) &= (1 - \Phi_n)\varepsilon_s(\xi) + \Phi_n\frac{\varepsilon_s(\xi)}{\varepsilon_s(\xi) + 6(1 - \varepsilon_s(\xi))} \\
\varepsilon_{\mu,rad}(\xi) &= (1 - \Phi_{\mu,rad})\varepsilon_n(\xi) + \Phi_\mu\frac{\varepsilon_n(\xi)}{\varepsilon_n(\xi) + 6(1 - \varepsilon_n(\xi))} \\
\varepsilon_{m,rad}(\xi) &= (1 - \Phi_{m,rad})\varepsilon_\mu(\xi) + \Phi_m\frac{\varepsilon_\mu(\xi)}{\varepsilon_\mu(\xi) + 6(1 - \varepsilon_\mu(\xi))} \\
\varepsilon_{M,rad}(\xi) &= (1 - \Phi_{M,rad})\varepsilon_m(\xi) + \Phi_M\frac{\varepsilon_m(\xi)}{\varepsilon_m(\xi) + 6(1 - \varepsilon_m(\xi))}
\end{aligned} \tag{9.6}$$

où $\Phi_n$, $\Phi_{\mu,rad}$, $\Phi_{m,rad}$ et $\Phi_{M,rad}$ sont les nano, micro, meso et macro porosités que l'on utilise dans la modélisation. Notons que la nano-porosité $\Phi_n$ est déterminée par rapport au volume des grains minéraux déterminée dans la section 6.1.2 , alors que les trois autres porosités sont calculées par rapport au volume que l'on homogénéise. Ils ne sont pas les micro, meso et macro porosités que l'on a parlées dans chapitre 6 ; $\varepsilon_n(\xi)$ est l'émissivité des grains d'alumine nanoporeux, $\varepsilon_\mu(\xi)$ est l'émissivité de la

matrice micro poreuse (EVA, grains d'alumine et micro-pores), $\varepsilon_m(\xi)$ est l'émissivité du milieu méso-poreux (matrice micro-poreuse et méso-pores), et $\varepsilon_M(\xi)$ est l'émissivité effective du résidu de l'EVA-ATH recherchée. Ces émissivités sont exprimées en fonction de la longueur d'onde $\xi$ du rayonnement incident. A ce titre, $\varepsilon_s(\xi)$ est l'émissivité de l'alumine massive exprimée en fonction de la longueur d'onde, que l'on peut trouver dans la littérature [68–71, 201].

L'émissivité de surface $\varepsilon_{M_3}(T)$ du résidu en fonction de température est donc la convolution de $\varepsilon_M(\xi)$ avec la densité spectrale d'énergie d'un corps noir à la température $T$ :

$$\varepsilon_{M_3}(T) = \frac{\int_0^\infty \varepsilon_M(\xi)\, P(\xi,T) d\xi}{\int_0^\infty P(\xi,T) d\xi}, \text{ avec } P(\xi,T) = \frac{2hc^2}{\xi^5 e^{\frac{hc}{\xi kT}} - 1} \tag{9.7}$$

où $h$ est la constante de Planck, $k$ est la constante de Boltzmann et $c$ est la vitesse de la lumière dans le vide.

L'émissivité effective du résidu final du mélange EVA-ATH est donnée en fonction de la température en figure 9.1.
L'émissivité effective est alors définie par une loi de mélange arithmétique vis-à-vis des fractions volumiques des émissivités par état de dégradation :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \sum_{m=1}^{N_M} X_{M_m} \varepsilon_{M_m} \tag{9.8}$$

Une étude de sensibilité de la simulation de la pyrolyse vis-à-vis de notre modélisation de $\varepsilon_{M_3}(T)$ est donnée en section 10.3.3.

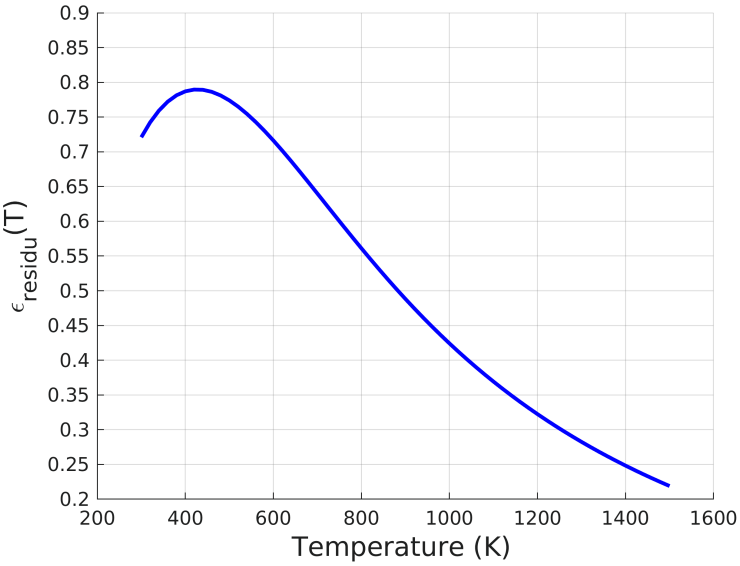



FIGURE 9.1 – L'émissivité effective du résidu du mélange EVA-ATH

## 9.2 Propriétés thermophysiques

### 9.2.1 Enthalpie de formation et chaleur de pyrolyse

Lorsque la conservation de l'enthalpie est écrite avec une formulation en enthalpie totale (2.115), il est nécessaire de se doter de lois d'enthalpie (équation (2.110)) pour chacune des espèces gazeuses et des états de dégradation du matériau considéré, sous la forme d'une chaleur spécifique et d'une enthalpie de formation à la température de référence $T_{\text{ref}} = 298.15$ K. Pour les espèces gazeuses, ces tabulations sont directement disponibles dans la base de données du NIST [158] ou de Yaws [204].

En revanche, pour les phases condensées, les chaleurs spécifiques et les chaleurs de pyrolyse issues de caractérisations sous calorimétrie différentielle ou analyse thermodifférentielle peuvent souffrir d'une grande disparité suivant les différentes caractérisations effectuées et les différents matériaux d'une même classe considérés. Dans notre cas, plusieurs travaux donnent accès à ces quantités [22, 27, 171]. De plus, ce ne sont pas les enthalpies de formation qui sont caractérisées mais les incréments d'enthalpie liés aux réactions de pyrolyse, c'est-à-dire les chaleurs de pyrolyse $\Delta h_{\mathcal{R}_i}$.

### 9.2.2 Taux de réaction effectifs

Les taux de réaction effectifs définis en équation (2.84) sont directement écrits sous la forme d'une loi d'Arrhénius dépendant de la moyenne intrinsèque de la température dans le matériau. Cette dépendance est justifiée par l'hypothèse d'équilibre thermique local H. 5. Elle pourrait être étendue à une dépendance vis-à-vis de la moyenne intrinsèque des fractions massiques des espèces gazeuses, bien que cette dépendance ne soit pas considérée dans le cadre de ces travaux. En revanche, on suppose que les constantes des lois d'Arrhénius sont bien celles qui sont caractérisées sous ATG et disponibles dans la littérature [27, 171]. Cette hypothèse est permise dans la mesure où la dépendance des taux de dégradation vis-à-vis de la masse volumique du matériau qui se dégrade est linéaire, ce qui permet de passer de la formulation en masse d'échantillon utilisée dans le cadre des caractérisations sous ATG à la formulation en moyenne de phase de la masse volumique choisie dans la modélisation de la pyrolyse.

# Chapitre 10

# Simulation numérique de la pyrolyse du mélange EVA-ATH avec CALIF$^3$S-ISIS

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter les différents résultats de la littérature portant sur la caractérisation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre (section 10.1). Nous présenterons ensuite les paramètres numériques et physiques de référence utilisés dans les simulations (section 10.2). Après cela nous présenterons une étude de sensibilité du modèle présenté en section 2.3 vis-à-vis des paramètres numériques, des paramètres physiques et des paramètres relatifs aux effets de système dans le cas d'essais sous cône calorimètre (section 10.3). Compte tenu des données expérimentales disponibles, les simulations numériques de la pyrolyse sous cône calorimètre seront comparées aux essais de Girardin et al. [27] et de Sonnier et al. [205] (section 10.4). De plus, en vue de vérifier la capacité de la prédiction de la conductivité du modèle présenté en section 8.4, une simulation numérique de l'évolution de la conductivité du mélange EVA-ATH au cours de la mesure par disque chaud de Girardin et al. [27] est donnée dans la section 10.5.

## 10.1 Pyrolyse de mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre

La dégradation thermique des polymères avec retardateur de flamme est largement étudiée dans la littérature, en raison de leurs propriétés d'isolation ignifuge et de leur haute performance sous fort flux thermique. Parmi les différentes formules de fabrication du mélange EVA-ATH, plusieurs mélanges appartenant à cette classe de matériaux ont été étudiés dans la littérature. Nous citons ici les principaux travaux portant sur des essais de pyrolyse de mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre.

Pendant le stage de Mohamed [22], le mélange EVA-ATH considéré dans ce travail est une gaine de câble de puissance utilisé dans les installations nucléaires, testé sous cône colorimètre sous des flux imposés de 43kW/m$^2$, 63kW/m$^2$, 75kW/m$^2$ et 82kW/m$^2$. Ngohang et al. [206] ont testé la réponse thermique de mélanges réalisés en laboratoire d'EVA-ATH sous cône sous des flux imposés 25kW/m$^2$, 35kW/m$^2$ et

50kW/m$^2$. Sonnier et al. [205] ont effectué le même type de travaux sur une plage plus large pour le flux imposé. Un cas test de la pyrolyse d'EVA-ATH sous cône sous flux imposé de 35kW/m$^2$ peut aussi être trouvé en Réf. [207].

Par ailleurs, Girardin et al. [27] ont caractérisé la dégradation d'un mélange EVA-ATH réalisé en laboratoire sous cône à atmosphère contrôlé, avec flux imposé de 50kW/m$^2$. Enfin, une étude de Cavodeau et al. [208] a montré l'influence de la taille et de la forme des grains d'ATH sur leurs propriétés de retardateur de flamme.

Les résultats des essais des différents auteurs sont présentés en figures 10.1(a) à 10.1(p). Notons que les mélanges EVA-ATH considérés dans ces figures contiennent toujours de 60% à 65% en masse de grains d'ATH. Compte tenu de ces différences de masse initiale, on trace la perte de masse absolue ainsi que la perte de masse normée par la masse initiale. De plus, le taux de perte de masse de chaque échantillon est normé par sa masse initiale et filtré par un filtre médian. L'ensemble des conditions d'essais des différents auteurs sont reportées dans la table 10.1.

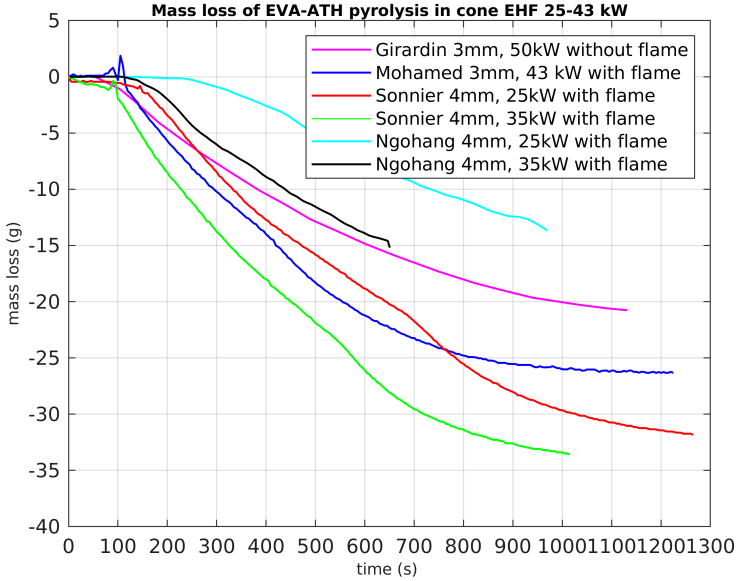
Bien que réalisés dans des conditions *a priori* très similaires une fois considérée un même flux ou une même gamme de flux thermique imposé, ces différents travaux conduisent à des résultats très dispersés. Cela attire notre attention sur l'existence de plusieurs sources d'incertitudes :

- Incertitudes liées à la connaissance du matériau : formule et compositions exactes, interactions chimiques entre les différents composants du matériau, incertitudes liées à de possibles défauts de fabrication du matériau, aux propriétés thermiques, géométriques, chimiques du matériau ;
- Incertitudes liées à la précision de la caractérisation des propriétés thermiques et thermochimiques d'un matériau connu.
- Incertitudes liées aux conditions d'essais : sur le flux imposé, sur la ventilation, sur les transferts thermiques à la surface de l'échantillon et en particulier sur le flux de la flamme, sur les conditions d'isolation thermique en face arrière.

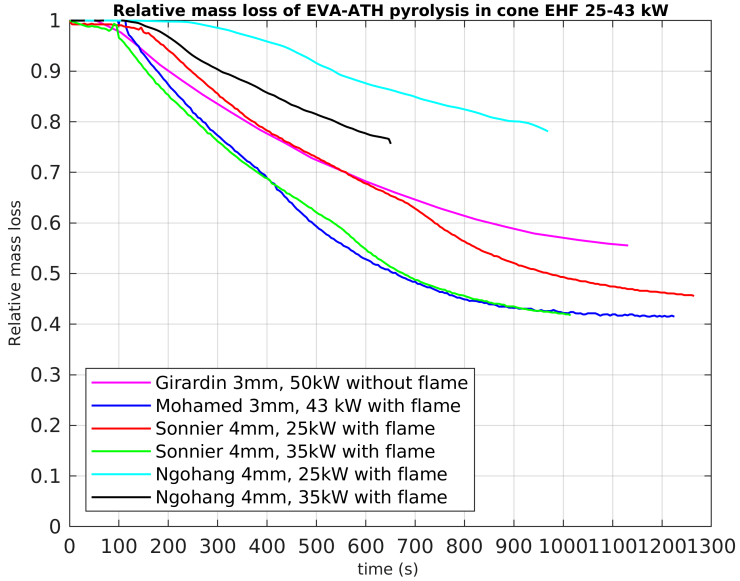
Notons que, en vue de réaliser des simulations de pyrolyse, il faut aussi introduire les incertitudes liées aux paramètres numériques intervenant dans la discrétisation du modèle. Compte tenu de toutes ces sources d'incertitudes, des tests numériques sont réalisés au chapitre suivant afin de déterminer les paramètres les plus influents sur la pyrolyse.

| Auteur | Épaisseur | Fraction massique d'ATH | Flux imposé |
|---|---|---|---|
| Bourbigot et al. [207] | 3.0 mm | 65 % | 35 kW/m$^2$ |
| Gaine câble | 4.0 mm | 60 % | 43 kW/m$^2$ |
| (Mohamed et al. [22, 209]) | 4.0 mm | 60 % | 63 kW/m$^2$ |
| | 4.0 mm | 60 % | 75 kW/m$^2$ |
| | 3.0 mm | 60 % | 82 kW/m$^2$ |
| Sonnier et al. [205] | 4.0 mm | 60 % | 25 kW/m$^2$ |
| | 4.0 mm | 60 % | 35 kW/m$^2$ |
| | 4.0 mm | 60 % | 50 kW/m$^2$ |
| | 4.0 mm | 60 % | 75 kW/m$^2$ |
| Girardin et al. [27] | 3.0 mm | 65 % | 50 kW/m$^2$ |
| Cavodeau et al. [208] | 4.0 mm | 60 % (divers formes d'ATH) | 50 kW/m$^2$ |
| Ngohang et al. [206] | 3.0 mm | 65 % | 25 kW/m$^2$ |
| | 3.0 mm | 65 % | 35 kW/m$^2$ |
| | 3.0 mm | 65 % | 50 kW/m$^2$ |
| Witkowski et al. [210] | inconnue | 68 % | 50 kW/m$^2$ |

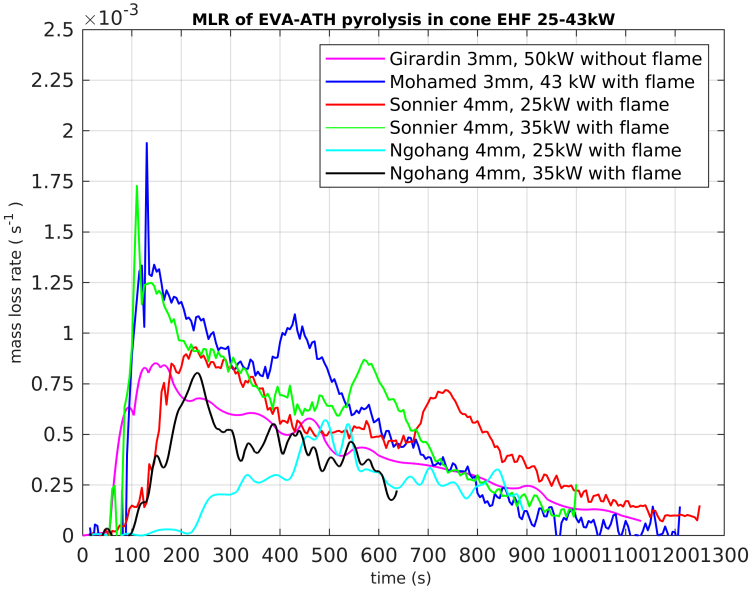
TABLE 10.1 – Paramètres des essais du mélange EVA-ATH sous cône calorimètre recensés dans la littérature



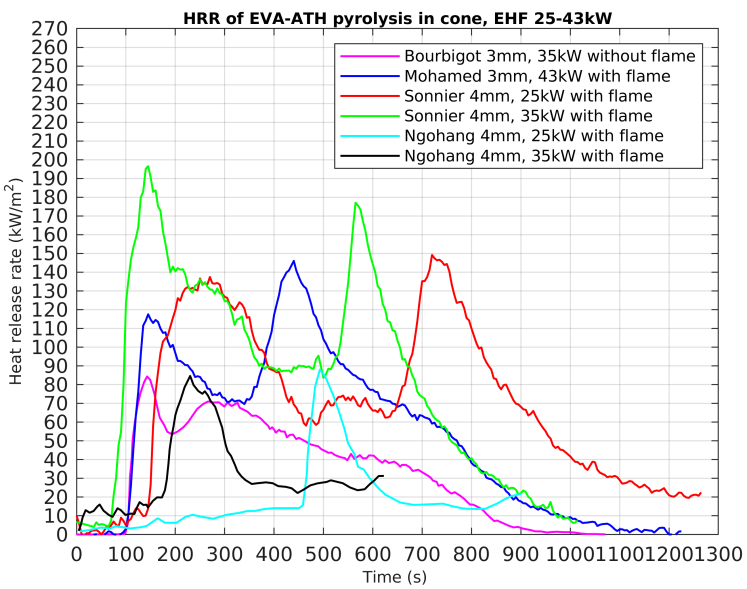

(a) Perte de masse absolue pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre. Plage de flux imposés : $25 - 43$kW.



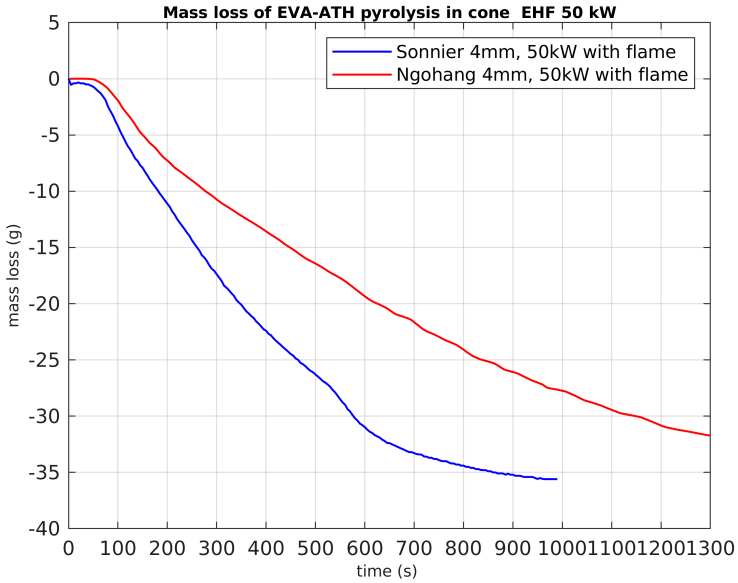

(b) Perte de masse relative pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre. Plage de flux imposés : $25 - 43$kW.



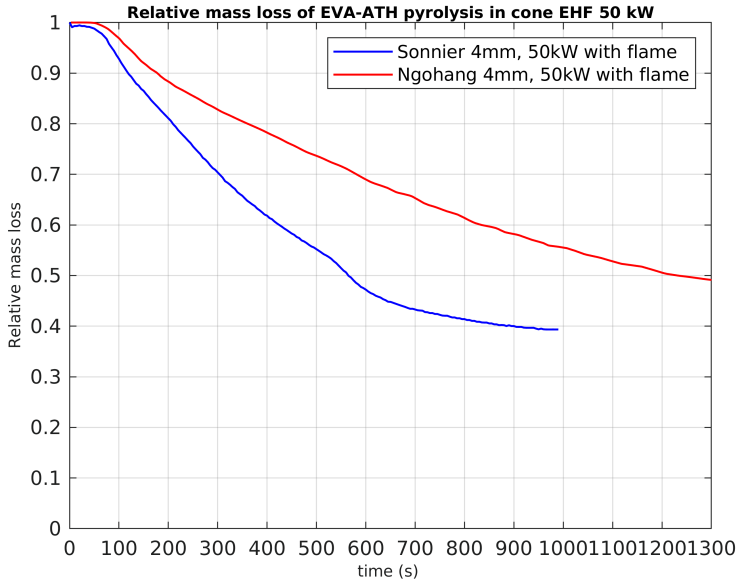

(c) Taux de perte de masse pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre. Plage de flux imposés : $25 - 43$kW.



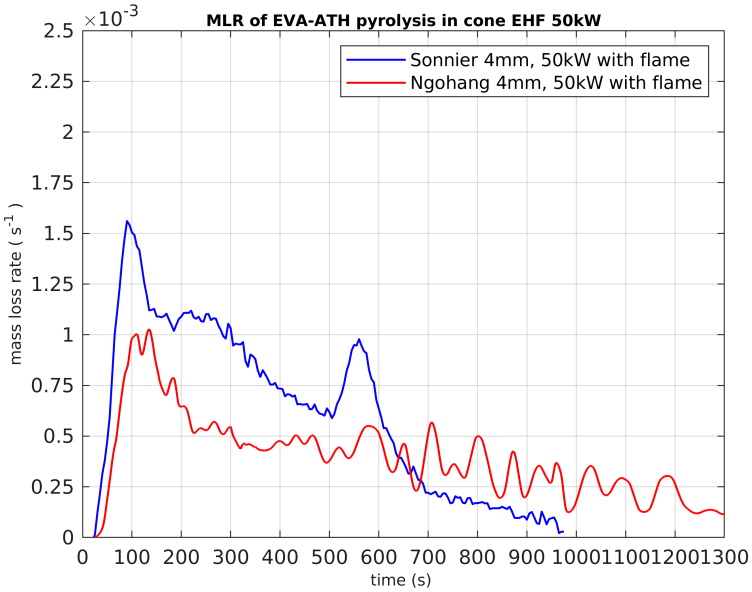

(d) Taux de dégagement de chaleur pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre. Plage de flux imposés : $25 - 43$kW.



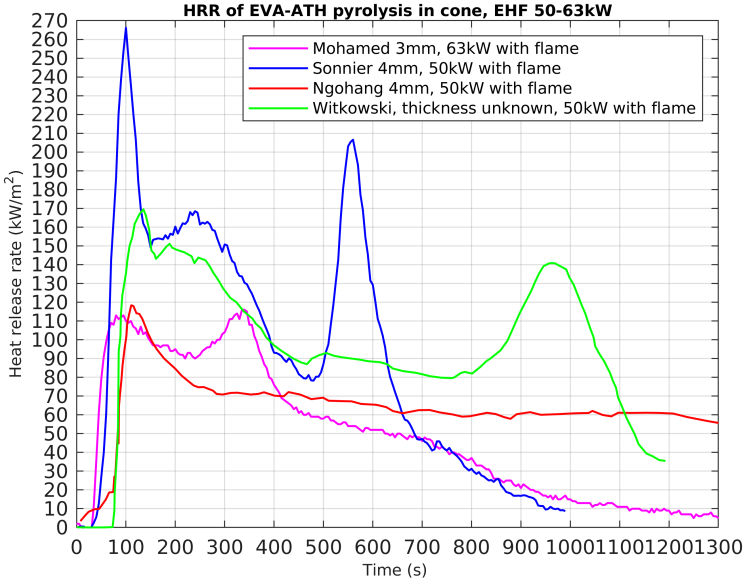

(e) Perte de masse absolue pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre. Flux imposé : 50kW.



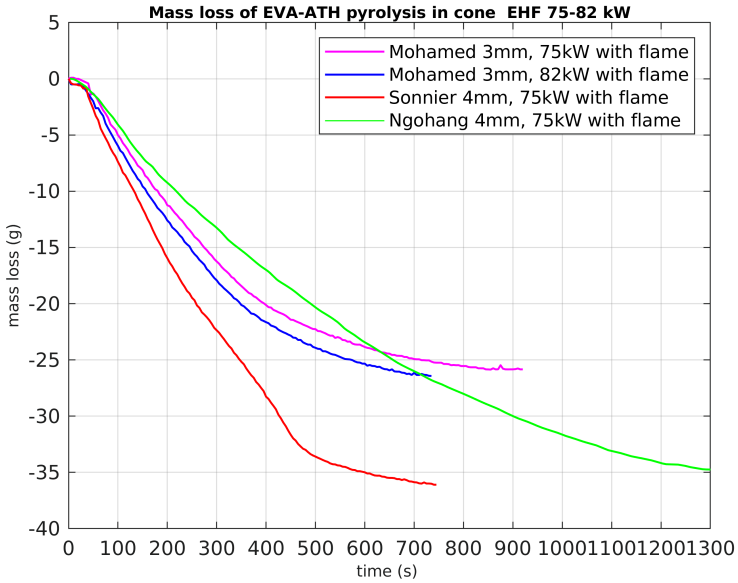

(f) Perte de masse relative pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre. Flux imposé : 50kW.



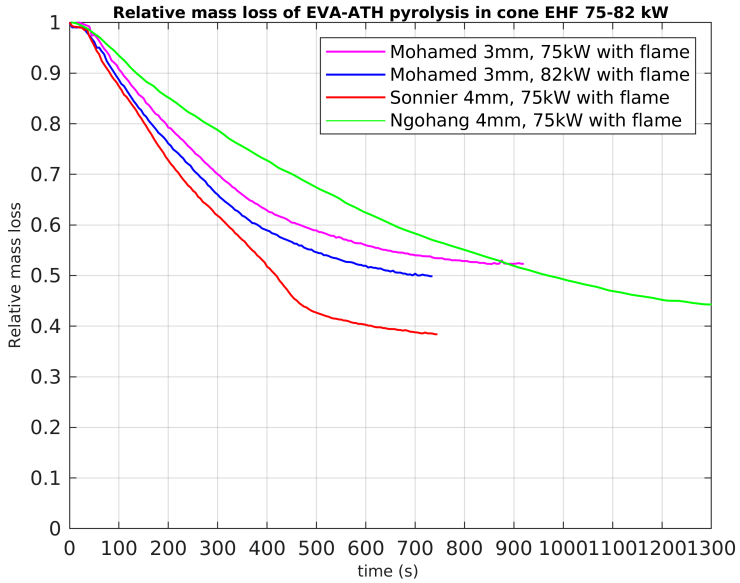

(g) Taux de perte de masse pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre. Flux imposé : 50kW.



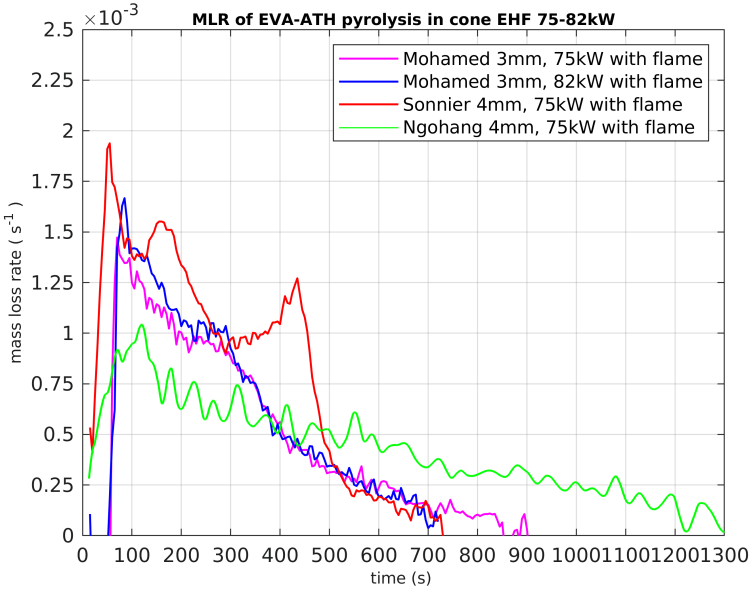

(h) Taux de dégagement de chaleur pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre. Plage de flux imposés : $50 - 63$kW.



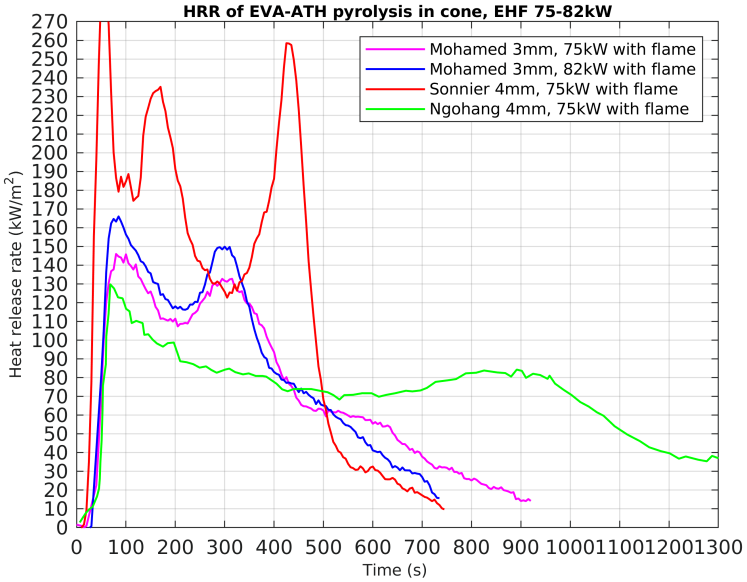

(i) Perte de masse absolue pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre. Plage de flux imposés : $75 - 82$kW.



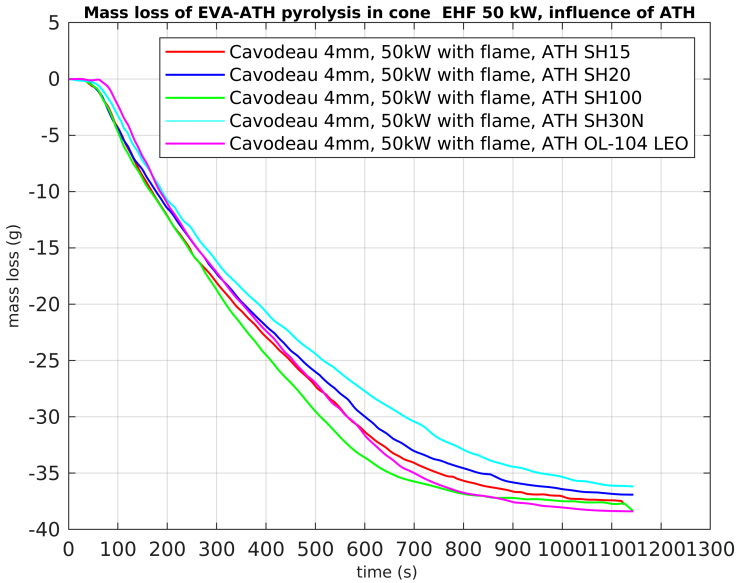

(j) Perte de masse relative pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre. Plage de flux imposés : $75 - 82$kW.



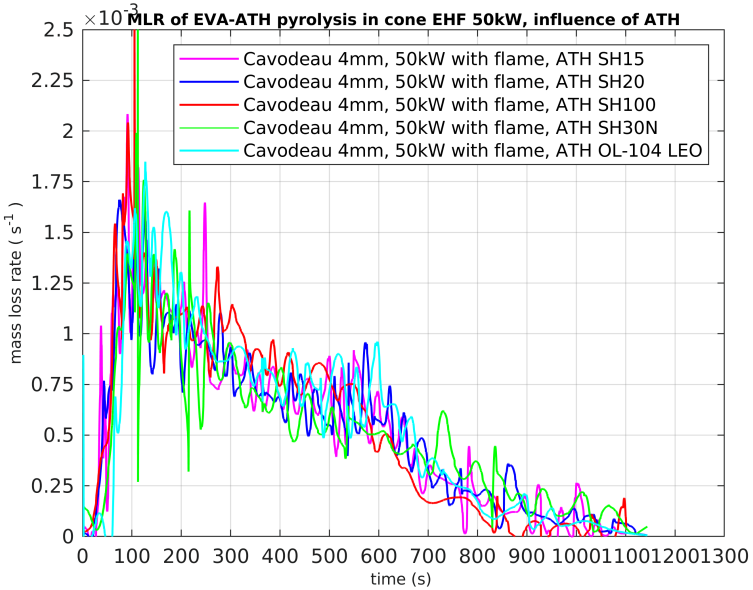

(k) Taux de perte de masse pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre. Plage de flux imposés : $75 - 82$kW.



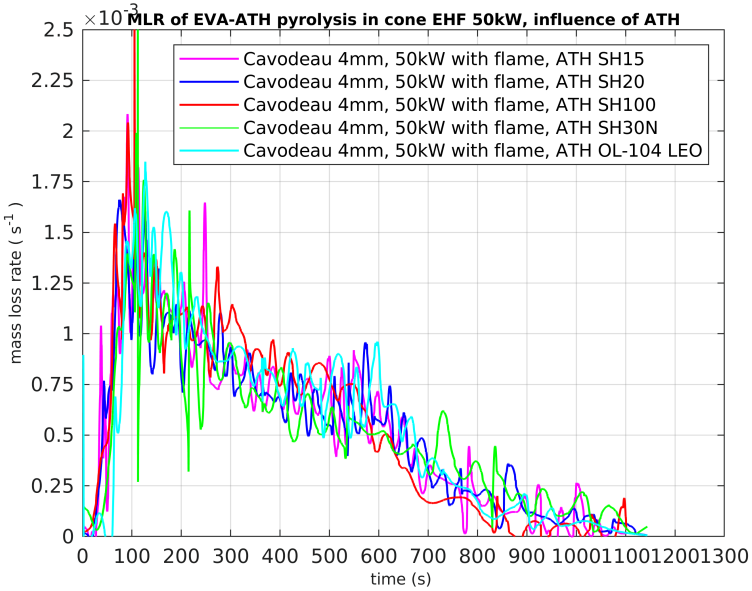

(l) Taux de dégagement de chaleur pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône calorimètre. Plage de flux imposés : $75 - 82$kW.



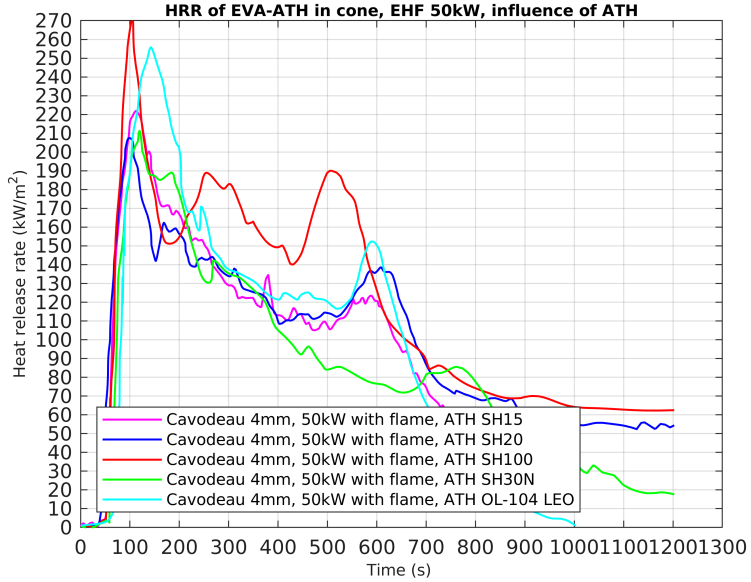

(m) Perte de masse absolue pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône avec flux imposé de 50kW. Influence des différent grains d'ATH sur la pyrolyse du mélange EVA-ATH.




(n) Perte de masse relative pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône avec flux imposé de 50kW. Influence des différent grains d'ATH sur la pyrolyse du mélange EVA-ATH.




(o) Taux de perte de masse pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône avec flux imposé de 50kW. Influence des différent grains d'ATH sur la pyrolyse du mélange EVA-ATH.




(p) Taux de dégagement de chaleur pendant la dégradation des mélanges EVA-ATH sous cône avec flux imposé de 50kW. Influence des différent grains d'ATH sur la pyrolyse du mélange EVA-ATH.

## 10.2 Paramètres utilisés dans les simulations

### Schéma de dégradation du matériau

Comme expliqué précédemment, les mélanges EVA-ATH est largement étudié dans la littérature [27, 199, 205–208, 210–212]. Un schéma de dégradation classique en deux étapes est proposé pour ce matériau : l'étape de la déshydratation des grains d'ATH et l'étape de la décomposition du polymère EVA. Dans le cas des essais de Sonnier et al. [205], le mélange EVA-ATH considéré contient initialement 60% en masse de grains d'ATH et 40% en masse de polymère EVA (état initial $M_1$). On note ensuite $M_2$ le résidu intermédiaire issu de la déshydratation des grains d'ATH, et $M_3$ le résidu final issu de la décomposition de l'EVA contenu dans le matériau. On note également $G_1$ le gaz constitué vapeur d'eau produite lors de la déshydratation des grains d'ATH, et $G_2$ le mélange des différents gaz combustibles issus de la décomposition du polymère EVA. Le schéma de dégradation exprimé en masse s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_1 &: M_1 \rightarrow \mu''_{12} M_2 + \nu''_{11} G_1 \\ \mathcal{R}_2 &: M_2 \rightarrow \mu''_{23} M_3 + \nu''_{22} G_2 \end{aligned}$$

où $\mu''_{im}$ et $\nu''_{ik}$ sont les coefficients stœchiométriques massiques associés à la production du matériau $M_m$ ou de l'espèce gazeuse $G_k$ lors de la réaction $i$. Les paramètres stœchiométriques et cinétiques de chaque étape de la dégradation du mélange EVA-ATH sont extraites du le papier de Girardin et al. [27], et reportés en table 10.2.

| | $\mu''_{im}$ | $\nu''_{ik}$ | $E_a$ (J/mol) | $A_s$ ($s^{-1}$) | $\Delta h_{\mathcal{R}_i}$ (J/kg) |
|---|---|---|---|---|---|
| première étape | $\mu''_{12}$ | $\nu''_{11}$ | $1.62 \times 10^5$ | $8.71 \times 10^{13}$ | $8.83 \times 10^5$ |
| seconde étape | $\mu''_{23}$ | $\nu''_{22}$ | $2.68 \times 10^5$ | $1.23 \times 10^{17}$ | $2.36 \times 10^5$ |

TABLE 10.2 – Paramètres stœchiométriques et cinétiques de la dégradation du mélange EVA-ATH

### Propriétés physiques, géométriques et thermiques des matériaux testés

Comme expliqué précédemment, certaines propriétés des différentes espèces qui interviennent dans la simulation sont obtenues à partir de la littérature, à l'exception de celles que l'on a modélisées ou caractérisées dans les chapitres précédents. Les valeurs des propriétés utilisées dans la simulation sont résumées en table 10.3.
De plus, les effets du transfert radiatif sont négligés dans les simulations. Le coefficient d'échanges convectifs entre l'environnement et l'échantillon est fixée à 10 $Wm^2K-1$. En outre, à partir des résolutions DNS présentées dans les sections 9.1.1 et 9.1.2, on sait en réalité que la perméabilité et la diffusivité des échantillons à l'état intermédiaire et à l'état final sont différentes. Pour des raisons purement pratiques, on utilise une valeur constante de la perméabilité effective $K_{\text{eff}} = K_0$ et un facteur $D_0$ constant pour la diffusivité effective exprimée sous la forme $D_{\text{eff}} = D_0\Phi$ tout au long de la simulation de la pyrolyse. En outre, l'étude de sensibilité présentée en section 10.3.3 montre que l'influence de ces deux constantes sur la simulation de la

TABLE 10.3 – Paramètres géométriques, physiques et thermiques de la gaine EVA-ATH à différents stades de sa pyrolyse

| | $M_1$ | $M_2$ | $M_3$ |
|---|---|---|---|
| densité | 1501 kg/m$^3$ | 1189 kg/m$^3$ | 1568 kg/m$^3$ |
| porosité | 0 | 0.2857 | 0.7312 |
| émissivité | 0.95 [27] | 0.95 | Figure 9.1 |
| capacité thermique | Voir [27] | | |
| conductivité | Voir chapitre 8 | | |
| perméabilité | | 1 $10^{-13}$ m$^2$ | |
| diffusivité | | 1 $10^{-8}$ m$^2$/s | |

perte de masse et du taux de perte de masse est négligeable. Des estimations de la perméabilité et de la diffusivité effectives pour le matériau à l'état intermédiaire, issues du calcul de ces coefficients effectifs présenté en sections 9.1.1 et 9.1.2, sont utilisées dans ce travail.

Par ailleurs, on remarque que les porosités reportées en table 10.3 pour les différents matériaux ne sont pas les valeurs des porosités établies au chapitre 6. En effet, ces porosités sont ici directement établies à partir des densités intrinsèques $\overline{\rho_{M_m}}$ des matériaux considérées et du facteur d'intumescence caractérisé à partir de la tomographie à l'état intermédiaire $\beta_{\mathcal{R}_1} = \beta_{EVA-ATH} = 1.4$ en utilisant les relations de contrainte sur la conservation du volume (2.95) :

$$\begin{cases} \mu''_{11}\overline{\rho_{M_1}}\mathcal{V}_{M_1}(1-\Phi^0_{M_1}) = \overline{\rho_{M_2}}\mathcal{V}_{M2}(1-\Phi^0_{M2}) \\ \mu''_{23}\overline{\rho_{M_2}}\mathcal{V}_{M_2}(1-\Phi^0_{M_2}) = \overline{\rho_{M_3}}\mathcal{V}_{M_3}\cdot(1-\Phi^0_{M_3}) \end{cases} \tag{10.1}$$

où $\mathcal{V}_{M_2} = \beta_{\mathcal{R}_1}\mathcal{V}_{M_1}$ et $\mathcal{V}_{M_2} = \mathcal{V}_{M_3}$. Or les densités intrinsèques présentées dans le tableau 10.3 intègrent la nano-porosité, ce qui conduit à définir les porosités $\Phi^0_{M_m}$ comme la somme des micro, méso et macro-porosités définies au chapitre 6.

### Condition aux limites utilisés pour la simulation d'essais sous cône

Dans les simulations, un flux de 12 kW/m$^2$ est ajouté à la valeur du flux imposé par le cône calorimètre pour prendre en compte la présence de la flamme qui s'installe au-dessus de l'échantillon après ignition [36,213], lorsque les essais considérés ne sont pas réalisés sous atmosphère inerte.

Par ailleurs un autre paramètre lié à la réalisation des essais sous cône à prendre en compte est la nature des échanges thermiques sur la face arrière de l'échantillon. Pendant leurs essais sur des échantillons d'EVA-ATH, Sonnier et al. [205] ont mis une couche de la laine de roche au fond du support de l'échantillon pour isoler thermiquement celui-ci. Ces propriétés thermochimiques de la laine de roche sont connues à température ambiante au moment de sa fabrication :

- densité 120 $kg/m^3$
- capacité thermique 1090 $J/kg/K$
- conductivité 0.05 $W/m/K$

Or, en prenant en compte de l'absence de connaissances précises sur l'épaisseur réelle de cette couche pendant les essais, sur d'éventuels effets de vieillissement et sur la pression exercée par gravité sur l'échantillon, les propriétés physiques de la laine de roche peuvent évoluer au cours du temps. De plus, selon les mesures de Tugnoli et al. [214], la conductivité de la laine de roche peut varier entre 0.035 et 0.21 W/m/K dans la plage pratique de la température des essais sous cône. Pour ces raisons, les valeurs des propriétés physiques de la laine de roche considérées pour les simulations sont : 700 kg/m$^3$ pour la densité, 1090 J/kg/K pour la chaleur spécifique et 0.21 W/m/K pour la conductivité. Il s'agit des valeurs optimales pour la simulation numérique de l'essai sous cône de Sonnier et al. [205] sous flux imposé de 75kW/m$^2$. Un test de sensibilité de la simulation numérique de pyrolyse par rapport aux propriétés thermophysiques du matériau isolant est donné dans la section 10.3. Dans le cas des essais sous cône du mélange EVA-ATH de Girardin et al. [27], une céramique poreuse est utilisée à la place de la laine de roche, et les propriétés de cette céramique sont données dans la description de l'essai. Elles seront donc directement utilisées dans les simulations.

### Paramètres numérique des simulations

Dans les simulations numériques, le pas de temps est fixé à 0.1 seconde. Le pas de maillage est fixée à 50$\mu$m. Ces deux valeurs sont les plus grandes parmi celles qui sont considérées dans le cadre des tests numériques présentés en section 10.3 et qui conduisent à des résultats pour lesquels la convergence en pas de temps et en taille de maille est atteinte.

## 10.3 Étude de sensibilité du modèle de pyrolyse

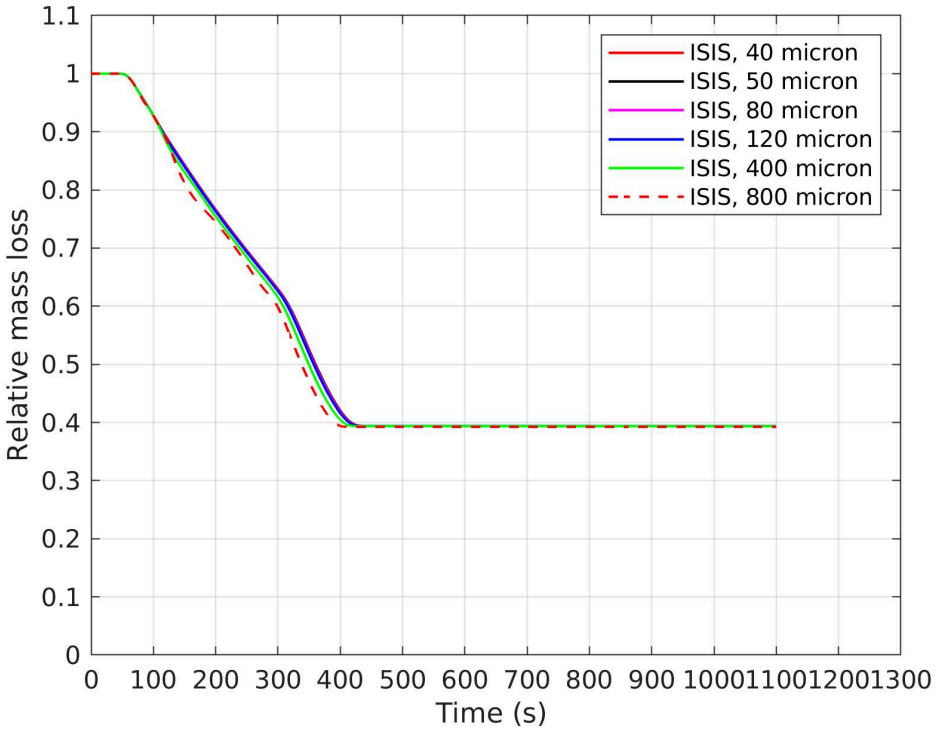
Dans cette section, la sensibilité du modèle de pyrolyse vis-à-vis des divers paramètres d'entrée est étudiée. Ces tests de sensibilité sont faits en divisant les paramètres en quatre catégories.

1. **Paramètres numériques**
   Ces paramètres purement numériques ne doivent pas avoir d'influence s'ils sont correctement fixés : discrétisation spatiale (pas de maillage), pas de temps
2. **Paramètres physiques du matériau**
   Diffusivité, perméabilité, épaisseur du matériau, densité, coefficients cinétiques, coefficients thermiques (capacité calorifique, conductivité, émissivité) des matériaux
3. **Conditions aux limites**
   Condition aux faces avant et arrière, paramètres physiques du matériau isolant
4. **Paramètres liés à l'approche d'homogénéisation**
   Sensibilité de la conductivité effective vis-à-vis des conductivités des constituants, du facteur d'intumescence et de la fraction volumique des compositions du matériau.

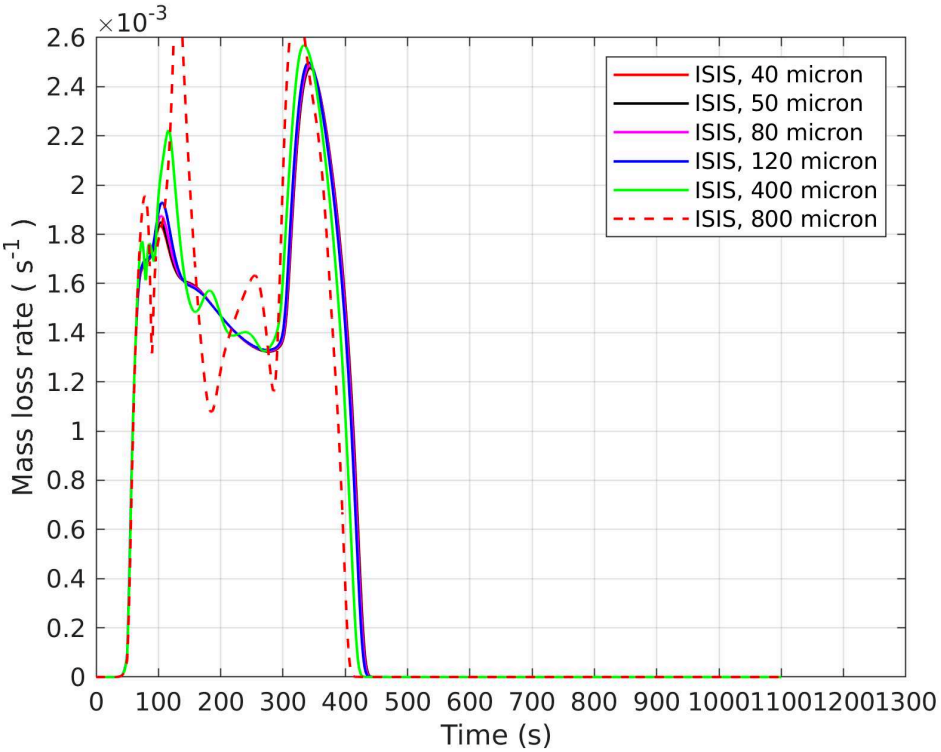
Le point 3 est déjà testé dans la section 8.4.3, on regardera ici particulièrement les tests concernant les points 1 et 2. Dans la partie qui suit, la sensibilité de la simulation de pyrolyse par rapport aux différents paramètres d'entrée est évaluée sur la perte de masse et le taux de perte de masse (MLR), à l'exception de la perméabilité, où une discussion en termes d'élévation de pression est nécessaire. Dans chaque test, on ne change que le paramètre considéré, les autres paramètres sont fixés à leur valeur de référence présentée dans la section précédente.

### 10.3.1 Sensibilité de la simulation lie aux paramètres numériques

On considère d'abord la sensibilité de la simulation de pyrolyse vis-à-vis des paramètres numériques, tels que le pas de maillage et le pas de temps. Les figures 10.1(q) et 10.1(r) nous montrent que la discrétisation spatiale a un effet minimal sur la simulation, sous réserve que le pas de maillage soit suffisamment petit. Dans notre cas, le pas de maillage doit être plus petit que 133 $\mu$m pour atteindre la convergence en maillage. Par ailleurs, les figures 10.2(a) et 10.2(b) nous montrent que le pas de temps a peu d'influence sur les simulations numériques : les courbes de perte de masse et le taux de perte de masse sont quasiment superposées, à l'exception de légères différences entre les différentes courbes à 120 secondes, observables en élargissant les figures. En revanche, les simulations ne convergent plus pour un pas de temps de 10 secondes.

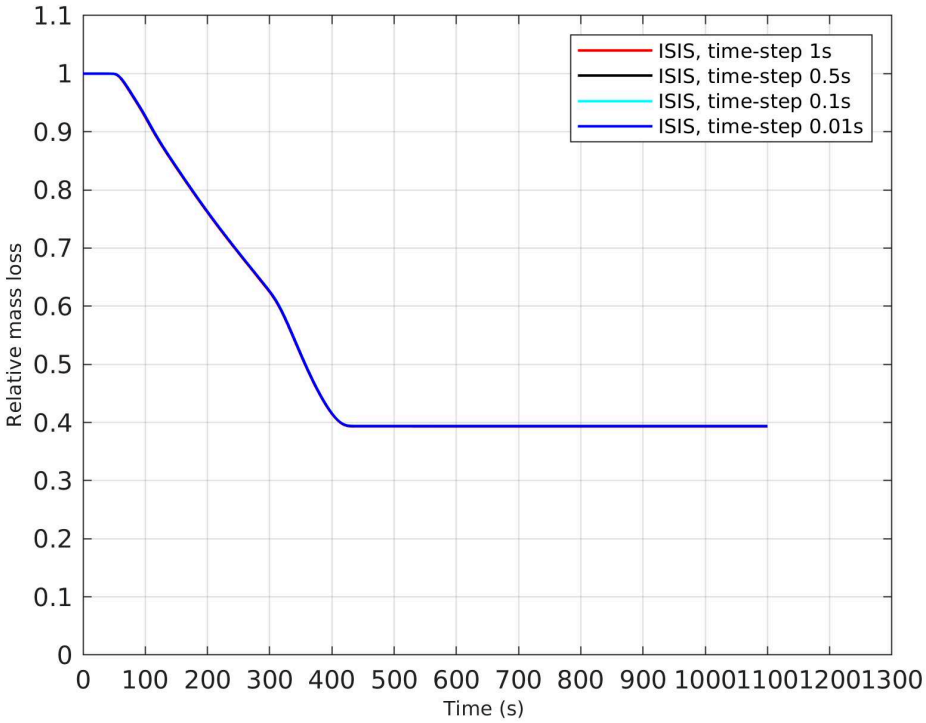



(q) Perte de masse relative

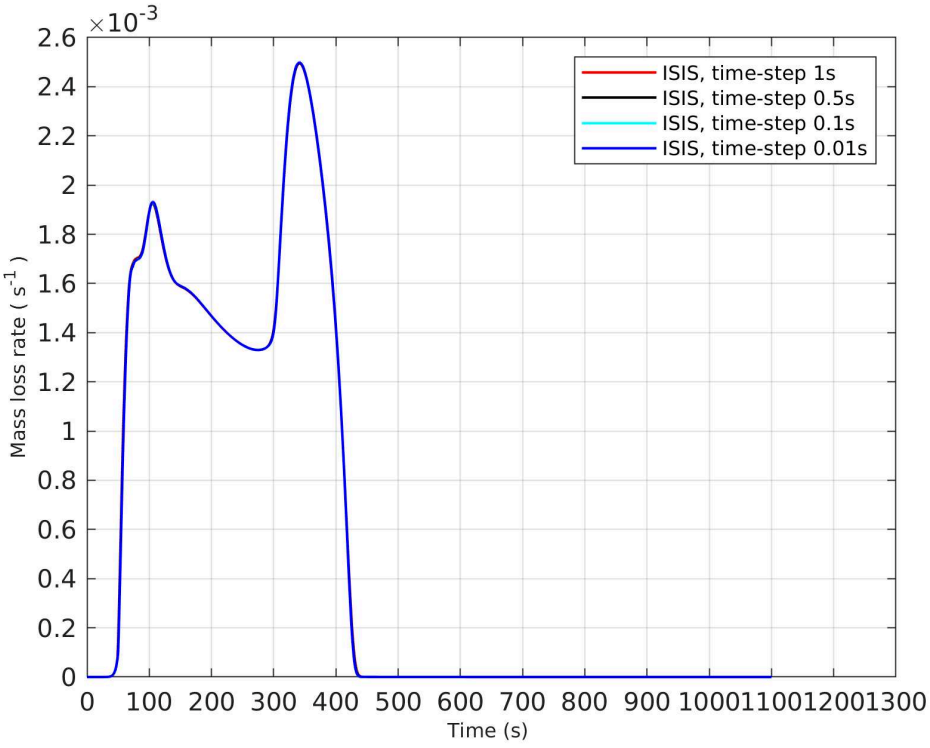



(r) Taux de perte de masse

FIGURE 10.1 – Sensibilité de la simulation par rapport au pas de maillage : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.




(a) Perte de masse relative




(b) Taux de perte de masse

FIGURE 10.2 – Sensibilité de la simulation par rapport au pas de temps : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.

### 10.3.2 Sensibilité de la simulation vis-à-vis des conditions aux limites

Durant les essais sous cône, l'échantillon est mis dans un support inerte qui se situe au-dessus d'un isolant thermique [1]. Comme expliqué en section 10.2, deux types d'isolants thermiques sont principalement utilisés dans la littérature : la laine de roche typiquement utilisée par Stoliarov et al. [23] et Sonnier et al. [205] et la céramique poreuse typiquement utilisée par Girardin et al. [27]. On montrera dans ce qui suit que les incertitudes liées aux propriétés du type de la densité, de la capacité thermique et de la conductivité thermique de l'isolant au cours des essais sous cône sont non-négligeables. Une attention particulière doit être portée par rapport à la connaissance des propriétés physiques des ces isolants thermiques. Un résumé de la sensibilité de la simulation vis-à-vis des conditions aux limites est donné dans la table 10.4, exprimé en termes de temps nécessaire pour que la perte masse atteigne 50% de la masse initiale de l'échantillon ($t_{M=50\%}$), et du temps total de pyrolyse ($t_{M=100\%}$).

TABLE 10.4 – Sensibilité de la simulation vis-à-vis des conditions aux limites (Rw :Rookwool, laine de roche). Dans chaque test, on ne change que le paramètre considéré.

| $\lambda_{Rw}$ (W/m/K) | 0.04 | 0.12 | 0.20 | 0.28 |
|---|---|---|---|---|
| $t_{M=50\%}$ | 278 | 290 | 297 | 304 |
| $t_{M=100\%}$ | 445 | 487 | 518 | 544 |
| $c_{p-Rw}$ (J/kg/K) | 700 | 900 | 1090 | 1300 |
| $t_{M=50\%}$ | 287 | 291 | 294 | 297 |
| $t_{M=100\%}$ | 479 | 492 | 504 | 516 |
| $\rho_{Rw}$ (kg/m$^3$) | 48 | 200 | 600 | 800 |
| $t_{M=50\%}$ | 282 | 303 | 336 | 349 |
| $t_{M=100\%}$ | 461 | 543 | 701 | 772 |
| $H$ (W/m$^2$/K) | 6 | 10 | 14 | 18 |
| $t_{M=50\%}$ | 278 | 296 | 315 | 336 |
| $t_{M=100\%}$ | 485 | 522 | 568 | 643 |

Les figures 10.3(a) et 10.3(b), montrent que lorsque l'isolation en face arrière est renforcée (conductivité plus faible), la dégradation thermique est accélérée puisque le temps de pyrolyse est plus court et le maximum du taux de perte de masse est plus élevé.

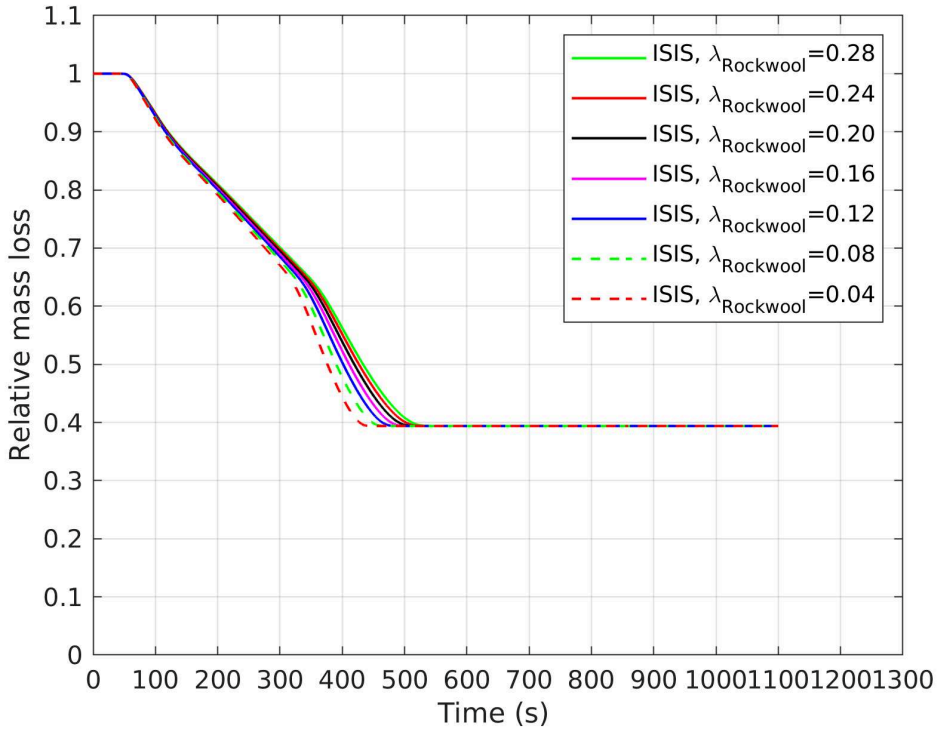
Les figures 10.4(a) et 10.4(b) montrent la sensibilité de la simulation vis-à-vis de la capacité thermique. En pratique, la capacité thermique et la densité sont deux paramètres qui n'interviennent que par leur produit, et le modèle a une sensibilité identique vis-à-vis de chacun d'entre eux. On ne teste donc que la capacité thermique. Ces figures montrent que l'augmentation de la densité ou de la capacité thermique a tendance à ralentir la dégradation thermique. En effet, l'isolant peut alors conserver plus d'énergie avec une grande densité ou capacité thermique. En

1. Pour contourner ce problème des transferts thermiques en face arrière, de nouveaux dispositifs de cône calorimètre se dispensent de cette isolation [43].

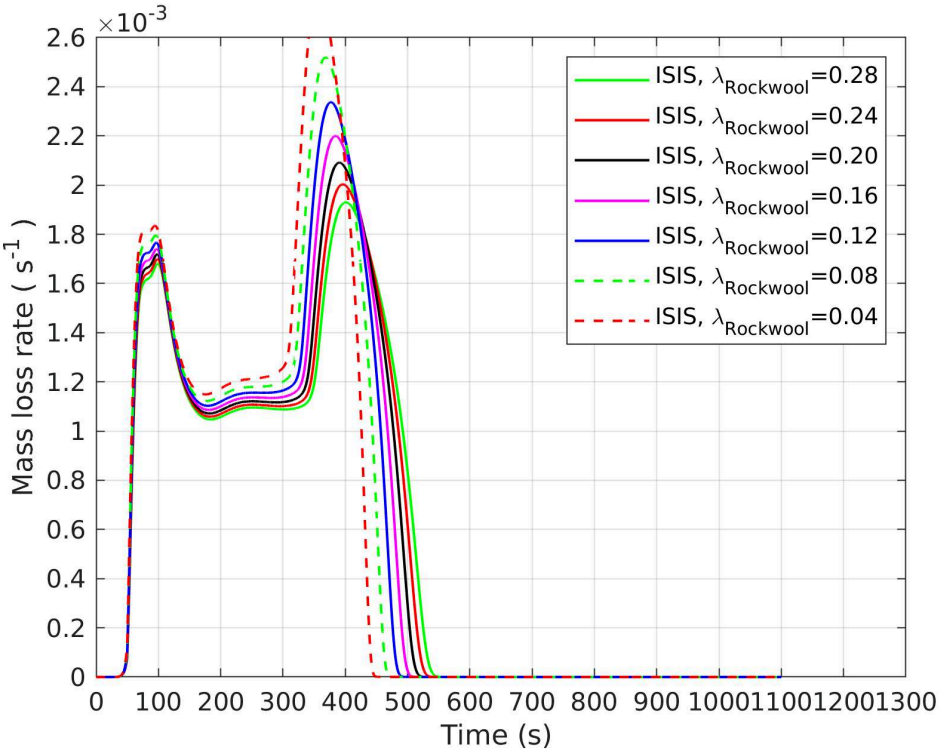
pratique, dans le cas de la laine de roche, les incertitudes sur la capacité thermique sont plus petites que celles portant sur sa densité car la laine de roche est très souple, une déformation mécanique issue de la pression exercée par gravité sur l'échantillon peut facilement changer son volume et donc sa densité.

La sensibilité de la simulation vis-à-vis du coefficient d'échange convectif sur la face exposée de l'échantillon est aussi testée. Le cas considéré ici est celui d'échanges convectifs avec l'environnement extérieur supposé à température ambiante. Ce cas est représentatif d'essais en atmosphère inerte, *i.e.* en l'absence de flamme. Dans ce cas, la perte de masse et le taux de perte de masse tracés en figure 10.5(a) et 10.5(b) montrent que l'augmentation du coefficient d'échange convectif a tendance à ralentir la pyrolyse.

Cependant, il ne s'agit pas d'un paramètre très sensible : une modification d'un facteur 2 n'induit que 15% d'écart sur le temps de pyrolyse (table 10.4). La précaution doit donc porter plus particulièrement sur les propriétés du matériau isolant.

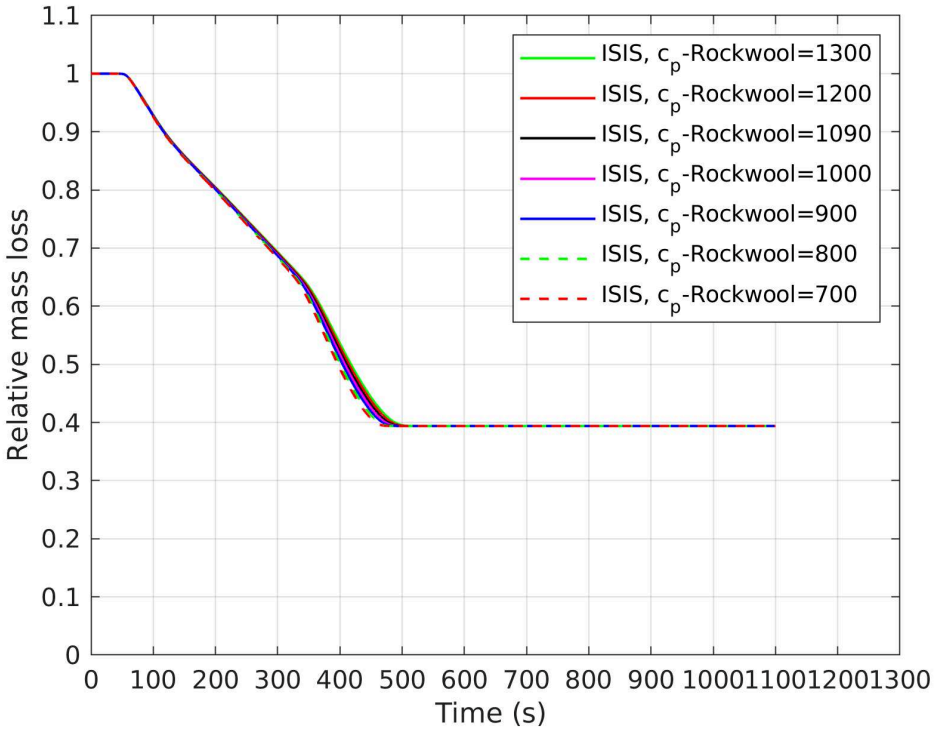



(a) Perte de masse relative

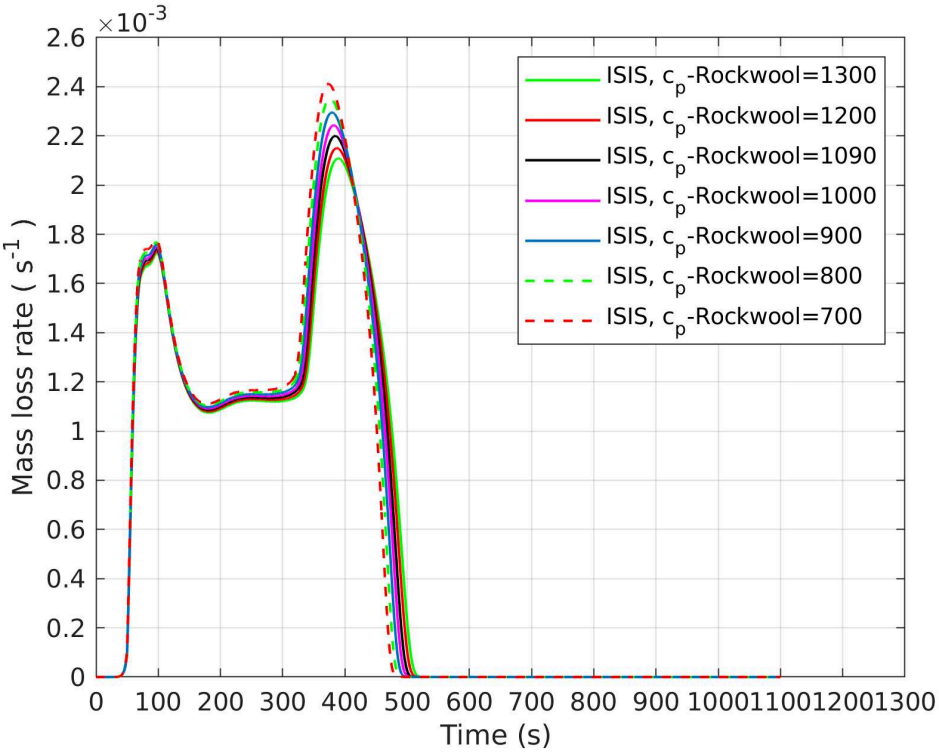



(b) Taux de perte de masse

FIGURE 10.3 – Sensibilité de la simulation par rapport à la conductivité de la laine de roche : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.

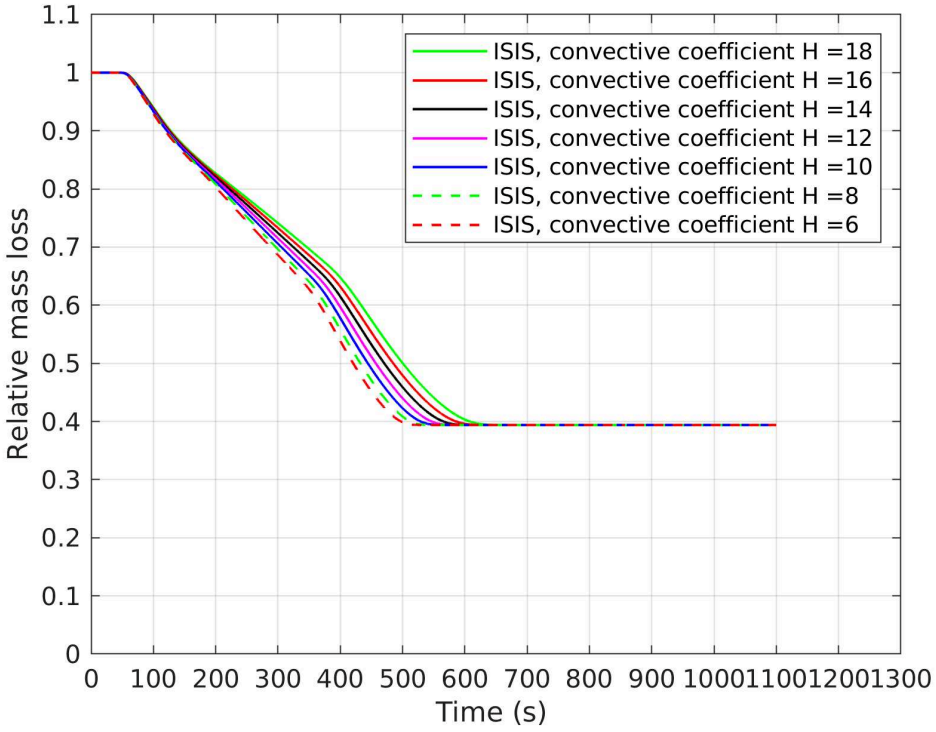



(a) Perte de masse relative

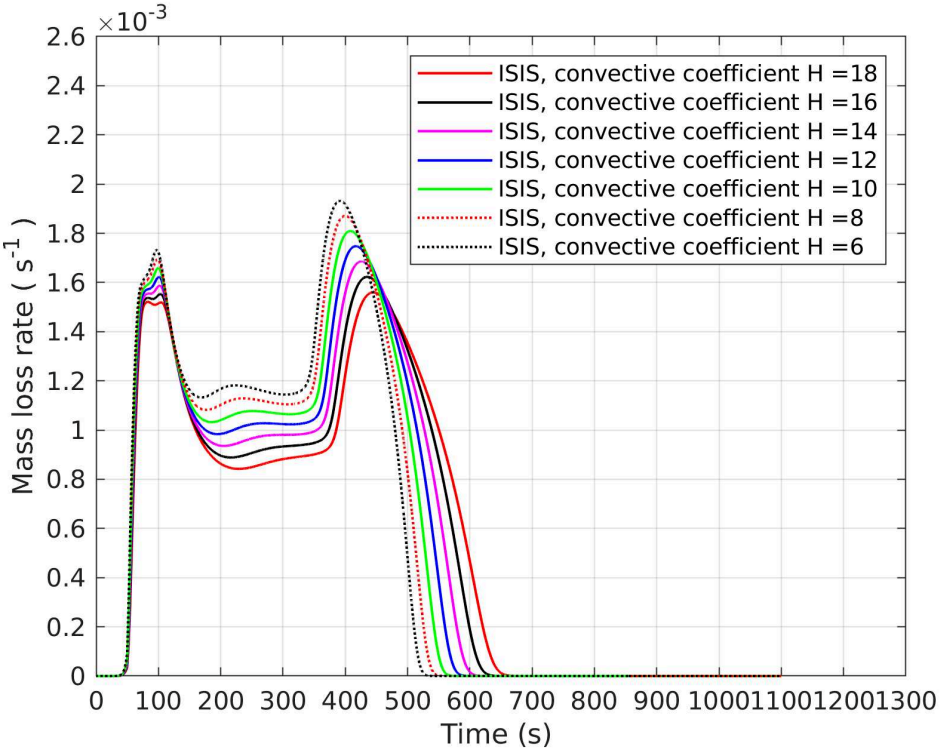



(b) Taux de perte de masse

FIGURE 10.4 – Sensibilité de la simulation par rapport à la capacité thermique de la laine de roche : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.




(a) Perte de masse relative




(b) Taux de perte de masse

FIGURE 10.5 – Sensibilité de la simulation par rapport au coefficient de convection thermique à la face qui subit le flux du cône : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.

### 10.3.3 Sensibilité de la simulation vis-à-vis des propriétés des matériaux

Dans cette section, on présente la sensibilité de la simulation par rapport aux propriétés thermochimiques et géométriques des échantillons, tels que la capacité thermique, la conductivité, l'émissivité, la perméabilité et la diffusivité. L'évaluation de la sensibilité est quantifiée par le temps de perte de masse à 50% de la masse initiale ($t_{M=50\%}$) et le temps total de pyrolyse ($t_{M=100\%}$). Ces temps sont reportés en fonction des variations imposées sur les différents paramètres en table 10.5.

TABLE 10.5 – Sensibilité de la simulation vis-à-vis des propriétés des échantillons. Dans chaque test, on ne change que le paramètre considéré.

| $c_{p,M_2}$(J/kg/K) | 1052 | 1252 | 1352 | 1552 |
|---|---|---|---|---|
| $t_{M=50\%}$ | 295 | 304 | 308 | 317 |
| $t_{M=100\%}$ | 595 | 575 | 564 | 542 |
| $c_{p,M_3}$ (J/kg/K) | 950 | 1050 | 1250 | 1350 |
| $t_{M=50\%}$ | 305 | 306 | 310 | 312 |
| $t_{M=100\%}$ | 536 | 550 | 579 | 592 |
| $\Lambda_{eff}/\Lambda_{PEM}$ | 0.75 | 1 | 1.5 | 2 |
| $t_{M=50\%}$ | 343 | 308 | 272 | 249 |
| $t_{M=100\%}$ | 686 | 564 | 446 | 385 |
| $\varepsilon_{M_2}$ | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 0.9 |
| $t_{M=50\%}$ | 557 | 448 | 426 | 418 |
| $t_{M=100\%}$ | 857 | 762 | 742 | 736 |
| $\varepsilon_{M_3}$ | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 0.9 |
| $t_{M=50\%}$ | 398 | 294 | 260 | 234 |
| $t_{M=100\%}$ | 668 | 499 | 457 | 411 |

Le perte de masse et le taux de perte de masse tracés sur les figures 10.6(a) à 10.7(b) montrent que, lorsqu'elles sont prises dans une plage d'incertitude raisonnable, les variations imposées sur la capacité thermique du matériau intermédiaire $c_{p,M_2}$ et du résidu final $c_{p,M_3}$ ont peu d'influence sur le déroulement de la pyrolyse, les autres paramètres (chaleurs de pyrolyse, températures de réaction et paramètres cinétiques, et densité du matériau) restant constants. De même, les temps de pyrolyse $t_{M=50\%}$ et $t_{M=100\%}$ sont faiblement impactés par ces variations d'un facteur 1.5 au maximum sur les chaleurs spécifiques (écart de 10%, voir table 10.5).

En revanche, d'après les figures 10.8(a) et 10.8(b), on doit être plus prudent sur la caractérisation de la conductivité thermique de nos échantillons. En multipliant la conductivité que nous avons caractérisée au chapitre 8 par un coefficient 0.5, 0.75, 1.5 et 2.0, un écart important sur le temps de pyrolyse et la hauteur des pics entre les différentes simulations peut être observé : entre $0.75\lambda$ et $1\ \lambda$, l'écart entre les temps de pyrolyse est de l'ordre de 22% ; entre $\lambda$ et $2\ \lambda$, le même type d'écart de l'ordre de 46% peut être observé.

Les figures 10.9(a) à 10.10(b) décrivent la sensibilité de la pyrolyse par rapport aux

émissivités du matériau à l'état intermédiaire et à l'état final. L'émissivité de l'état intermédiaire a une influence principalement sur la hauteur de premier pic de taux de perte de masse et sur le temps entre les deux pics de taux de perte de masse. En pratique, la surface du matériau intermédiaire est toujours constituée de grains envoloppés dans la matrice de polymère EVA, il est logique de conserver l'émissivité du matériau à l'état initial pour l'état intermédiaire.

En revanche, à l'état final, les grains d'alumine nanoporeux sont exposés après la dégradation de l'EVA. En prenant en compte du fait que ce matériau est très fragile, la mesure de son émissivité est difficile, et l'incertitude sur la valeur de l'émissivité à l'état final est grande.

Or, les tests décrits par les figures 10.10(a) et 10.10(b) montrent une sensibilité non-négligeable de la pyrolyse par rapport à l'émissivité du résidu final, qui nous oblige à la caractériser soigneusement. C'est pourquoi un modèle d'émissivité du matériau à l'état final prenant en compte l'émissivité de l'alumine et le caractère poreux du matériau est proposée au chapitre 9.

Considérons maintenant la réponse du modèle à des modifications de la valeur — constante — de la perméabilité (figures 10.11(a) et 10.11(b)). On a trouvé qu'un changement de la perméabilité entre $10^{-7}$ et $10^{-14}\,\mathrm{m}^2$ n'a pas d'influence sur la vitesse de la dégradation. De plus, la résolution de la loi de Darcy a échoué à 330 secondes pour la simulation avec K=$10^{-15}$ du fait d'un mauvais conditionnement numérique. Par ailleurs, la pression hydrodynamique maximale $p_{G,max}$ au sein de l'échantillon au cours de la simulation de pyrolyse est décrite en table 10.6. On observe que, à partir de $K = 10^{-12}$ m$^2$, la valeur de $p_{G,max}$ est faible par rapport à la pression atmosphérique. Au contraire, en-dessous de $K = 10^{-14}$ m$^2$, la pression hydrodynamique n'est plus négligeable et peut avoir en pratique des effets sur la densité des gaz et sur la déformation du matériau qui sont négligés ici. En particulier, il serait nécessaire de relâcher l'hypothèse H. (9) et prendre en compte les effets de montée en pression sur la densité des gaz. Or, dans notre cas d'application, la surpression intervient à un instant et une profondeur dans l'échantillon où le matériau est proche de l'état final ($\alpha_1$ =1, $\alpha_2 \approx 0.56$), et ce quelle que soit la valeur de la perméabilité utilisée. La surpression maximale intervient à un endroit où le matériau est proche de l'état final ; les gaz qui sortent, *i.e.* les volatiles de décomposition de l'EVA, traversent le matériau également dans son état final pour s'échapper de l'échantillon. Globalement, les gaz produits au stade le plus critique traversent un milieu à l'état final dont la perméabilité est de l'ordre de $10^{-11}$m$^2$ (voir section 9.1.1). Dans ces conditions, la surpression est bien négligeable par rapport à la pression atmosphérique. De ce point de vue, il est donc légitime de négliger ces effets de surpression et de conserver l'hypothèse H. (9). Les résultats de cette étude de sensibilité sont en outre cohérents avec l'observation du matériau : celui-ci étant liquide à l'état intermédiaire et fortement pulvérulent bien que cohésif à l'état final, il est peu vraisemblable que des montées en pression puissent se produire au cours de la pyrolyse.

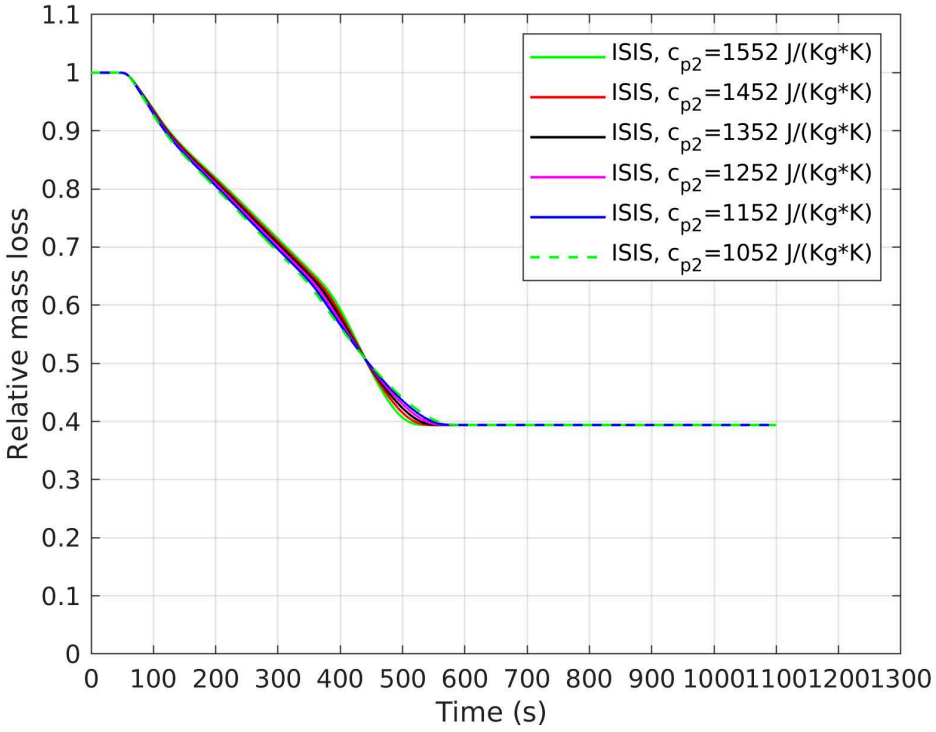
De manière similaire, des tests de sensibilité vis-à-vis de la constante $D_0$ intervenant dans la définition de la diffusivité effective $D_{\text{eff}} = D_0\Phi$ sont aussi effectués. Le

TABLE 10.6 – Pression hydrodyanmique maximale ($p_{G,max}$) dans les pores en fonction de la perméabilité utilisée dans la simulation, et état de dégradation correspondant exprimé par les variables d'avancement de la déshydratation de l'ATH ($\alpha_1$) et de la dégradation de l'EVA ($\alpha_2$).

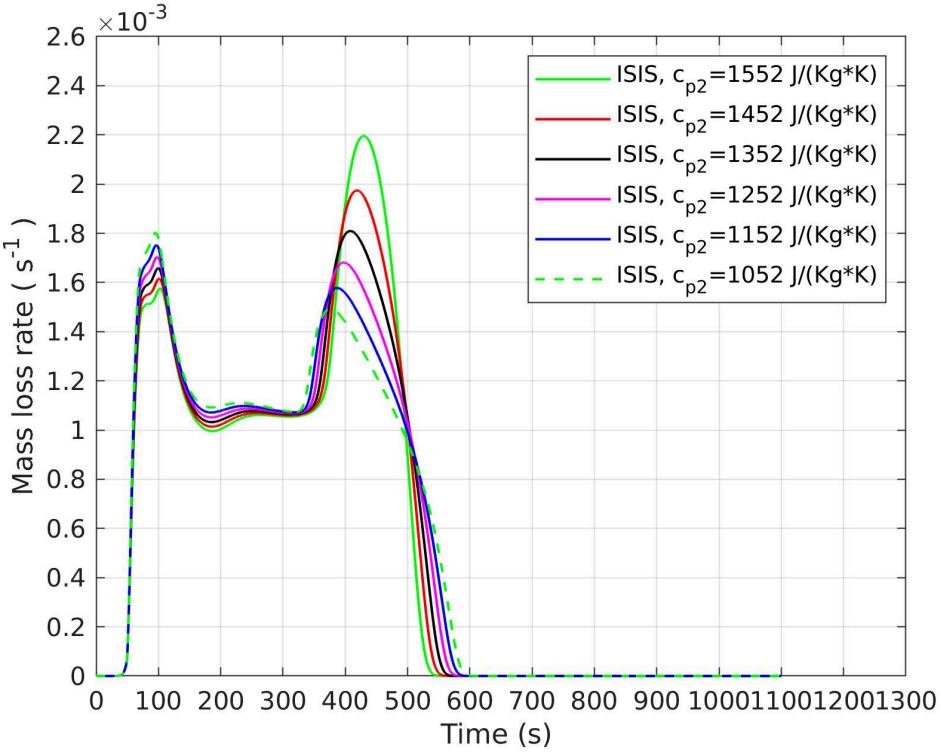
| Perméabilité $K_0$ | $10^{-7}$ | $10^{-11}$ | $10^{-12}$ | $10^{-13}$ | $4\ 10^{-14}$ | $10^{-14}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p_{G,max}$ (bar) | $1.9\ 10^{-6}$ | $1.9\ 10^{-3}$ | 0.002 | 0.19 | 0.49 | 2.17 |
| $\alpha_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\alpha_2$ | 0.554 | 0.554 | 0.554 | 0.557 | 0.562 | 0.588 |

perte de masse et le taux de perte de masse tracés sur les figures 10.12(a) et 10.12(b) montrent que dans une gamme très étendue, correspondant à des valeurs de $D_0/D_{mol}$ allant schématiquement de $10^{-5}$ à 1, le choix de la diffusivité a une influence tout à fait négligeable. Or, les valeurs de $D_0/D_{mol}$ correspondant aux diffusivités effectives présentées section 9.1.2 étaient de 0.005 pour l'état intermédiaire et 0.3 pour l'état final. On vérifie donc que les variations de diffusivité au cours de la dégradation du matériau n'ont pas d'influence sur la simulation.

Enfin, la perte de masse et la température de l'échantillon en face arrière sont tracées en figures 10.13(a) et 10.13(b) pour différentes valeurs de l'épaisseur de l'échantillon. Aux temps courts, l'épaisseur n'a pas influence puisque l'onde thermique n'a pas encore atteint la face arrière. En revanche, l'augmentation de la température de l'échantillon en face arrière est d'autant plus rapide que l'épaisseur de l'échantillon est faible, du fait que le temps de propagation de l'onde thermique est plus court (figure 10.13(b)).

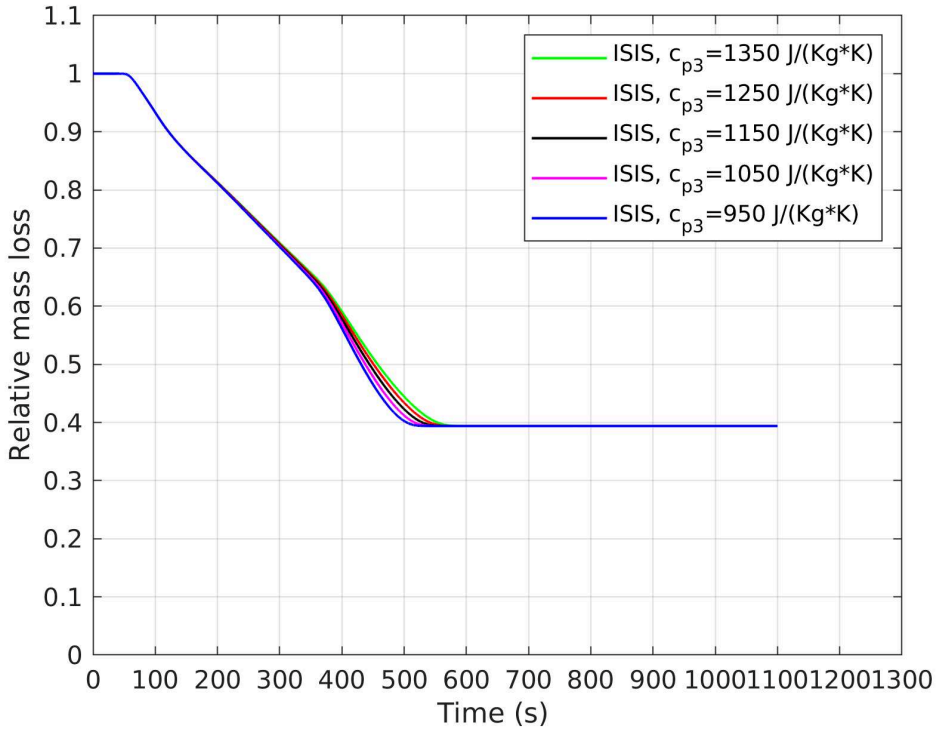



(a) Perte de masse relative

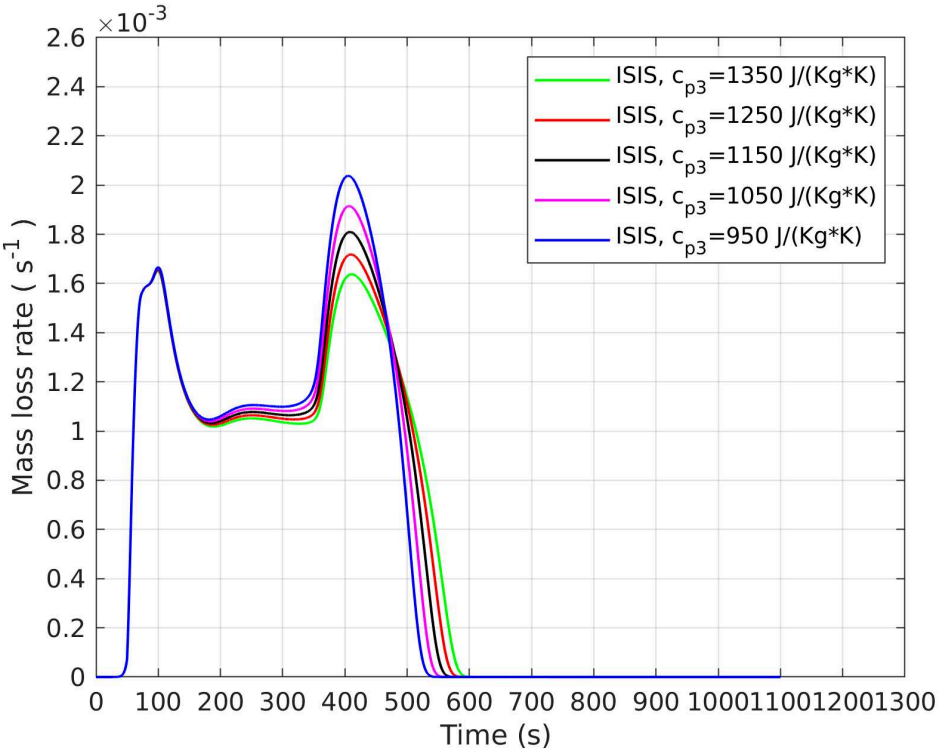



(b) Taux de perte de masse

FIGURE 10.6 – Sensibilité de la simulation par rapport à la capacité thermique du matériau intermédiaire : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.

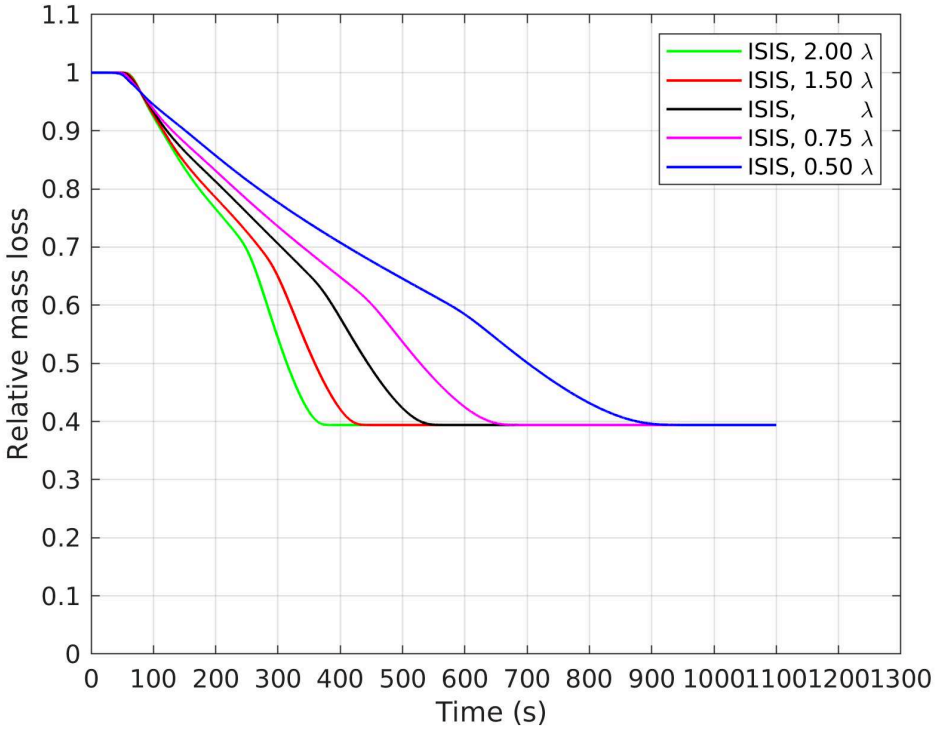



(a) Perte de masse relative

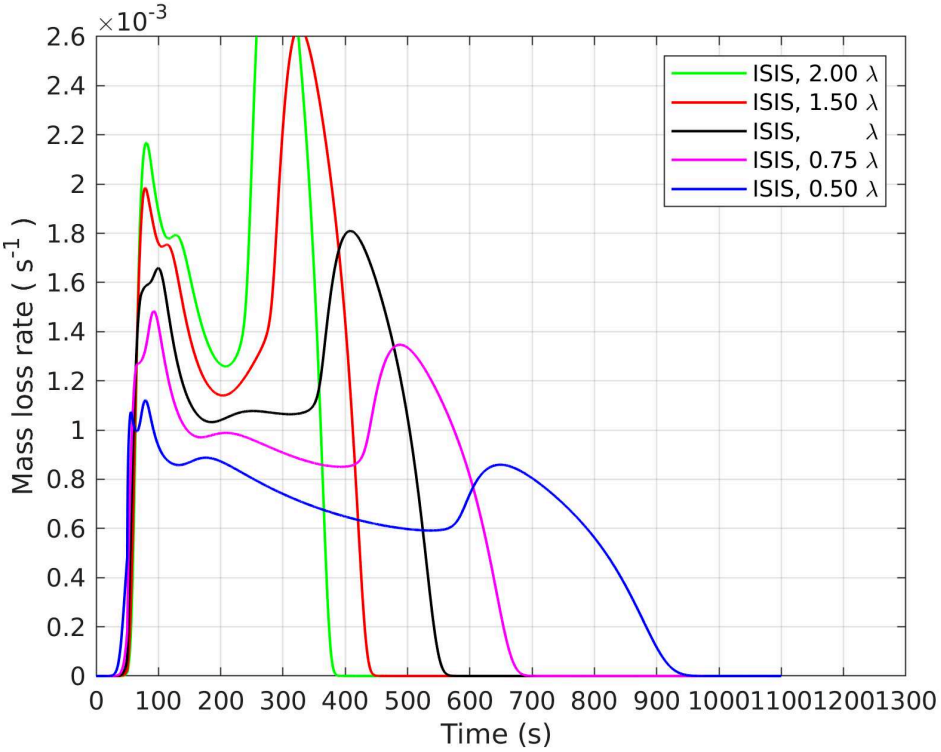



(b) Taux de perte de masse

FIGURE 10.7 – Sensibilité de la simulation par rapport à la capacité thermique du résidu final : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.

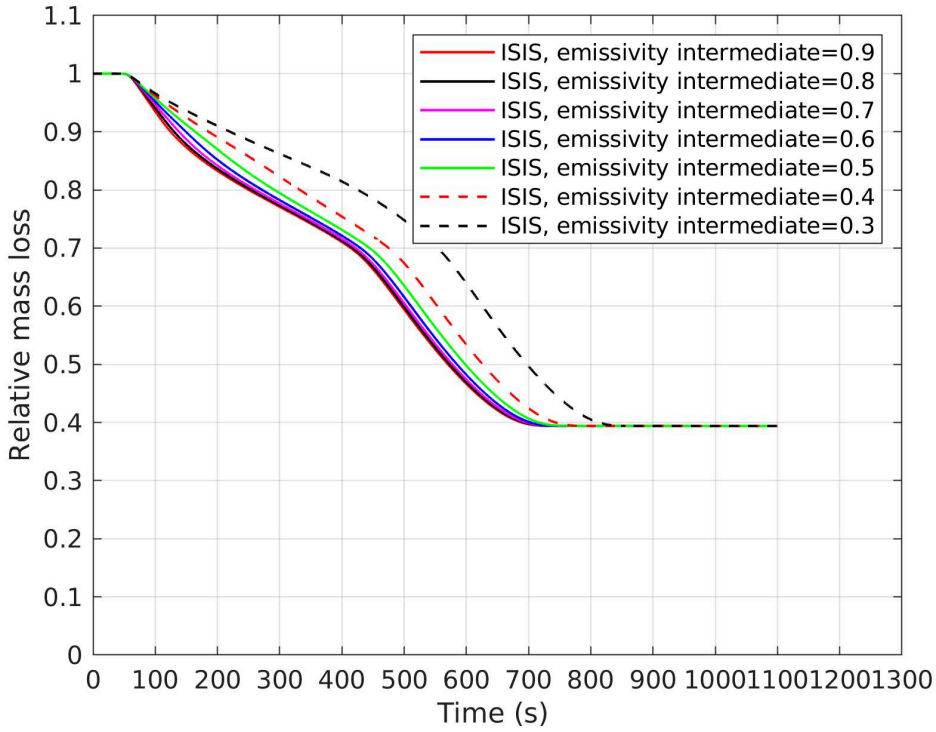



(a) Perte de masse relative

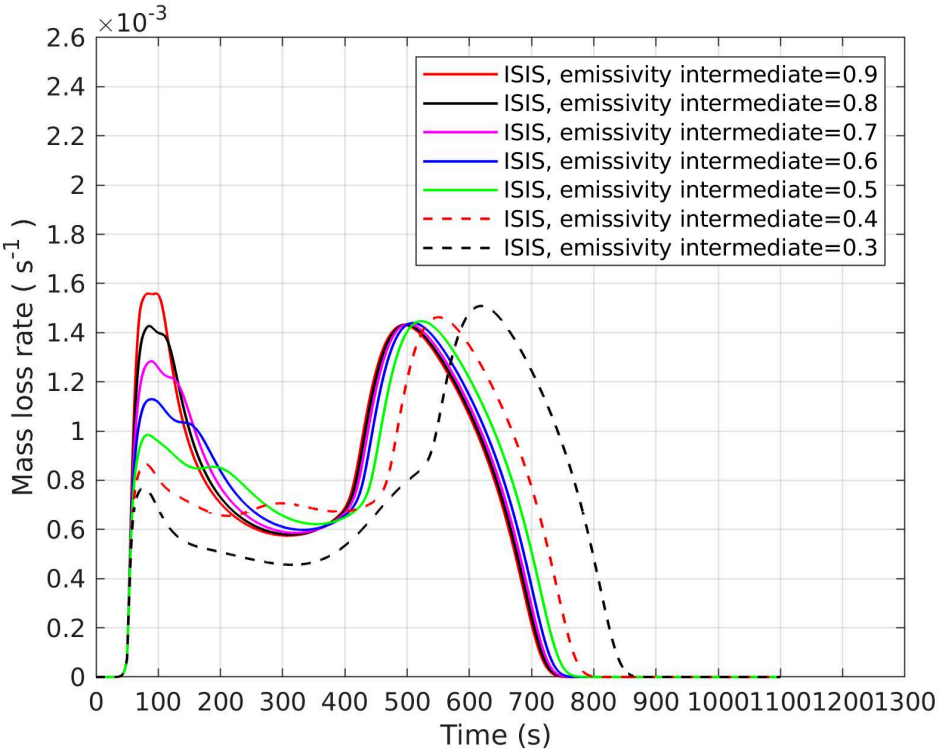



(b) Taux de perte de masse

FIGURE 10.8 – Sensibilité de la simulation par rapport à la conductivité du matériau à l'état initial, intermédiaire et final : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.

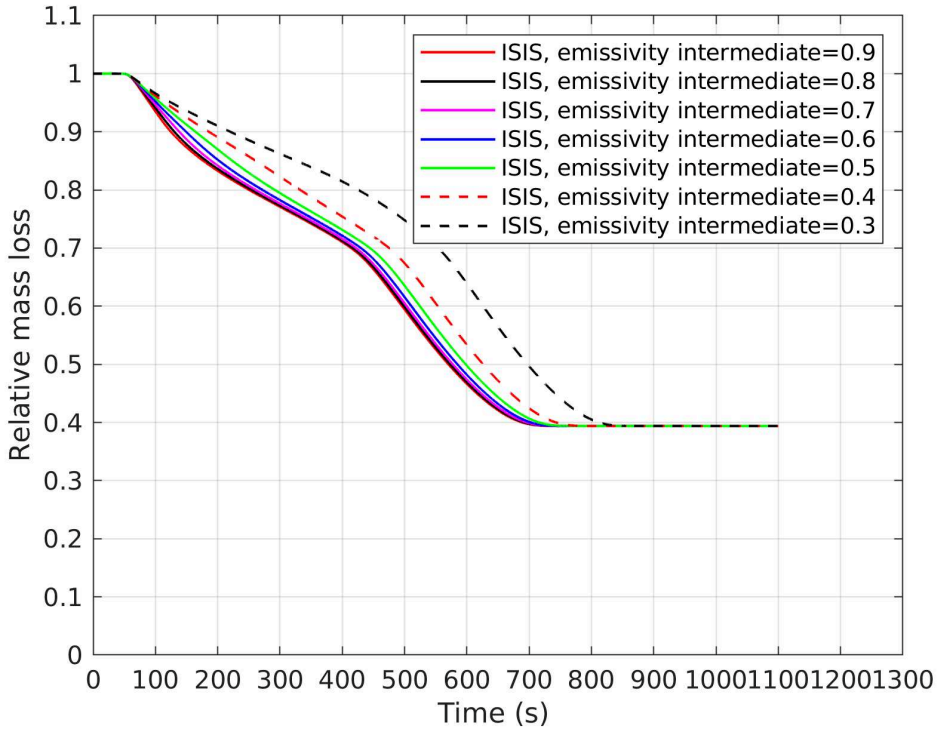



(a) Perte de masse relative

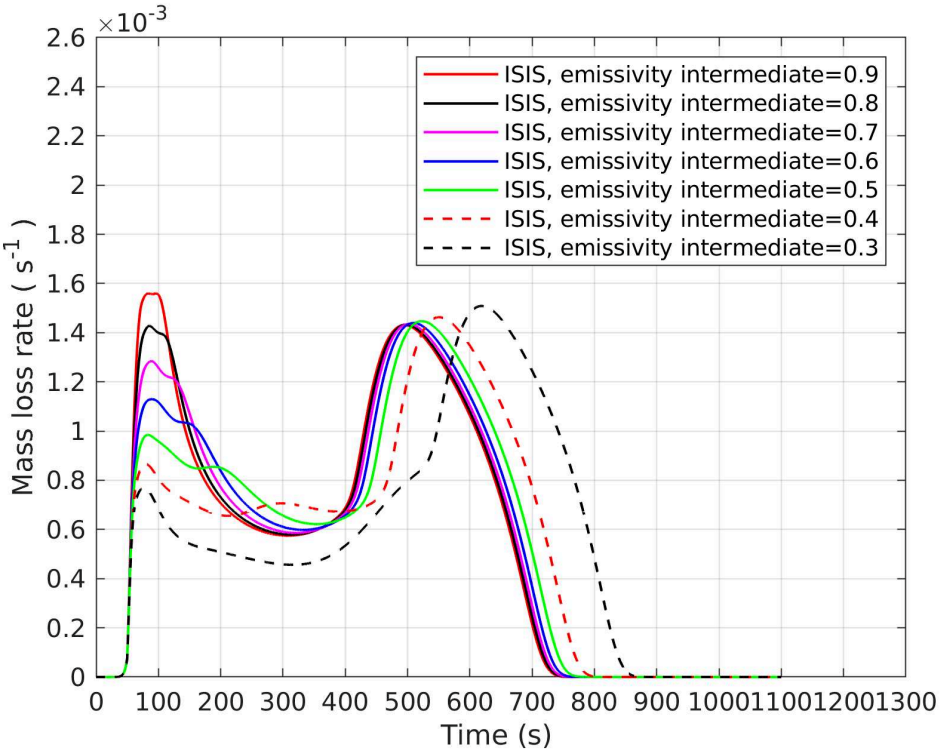



(b) Taux de perte de masse

FIGURE 10.9 – Sensibilité de la simulation par rapport à l'émissivité du matériau intermédiaire : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.

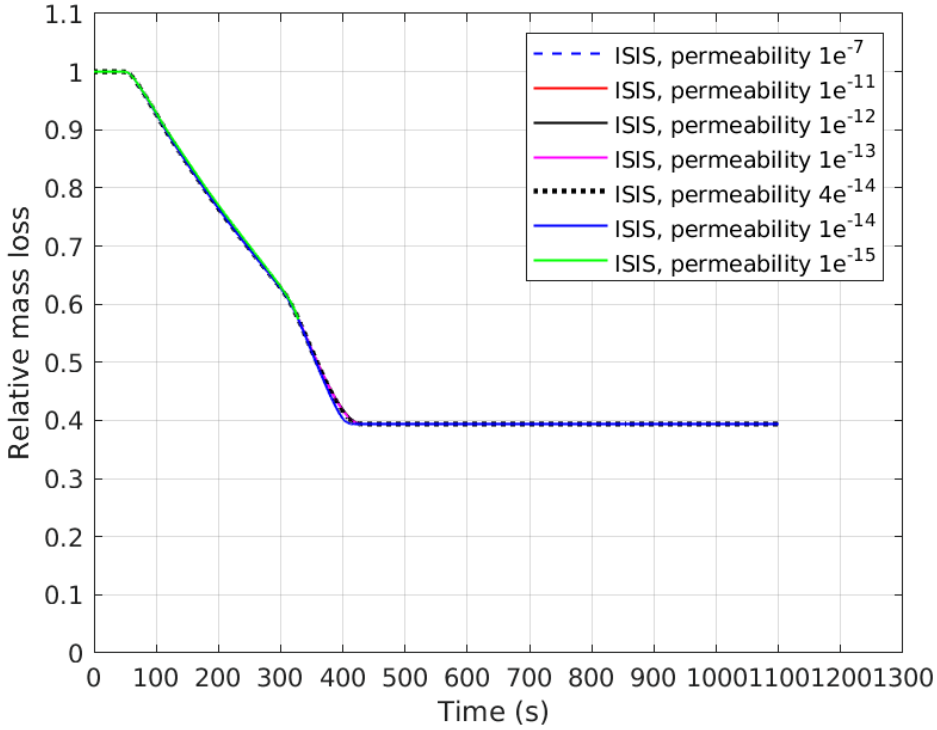



(a) Perte de masse relative

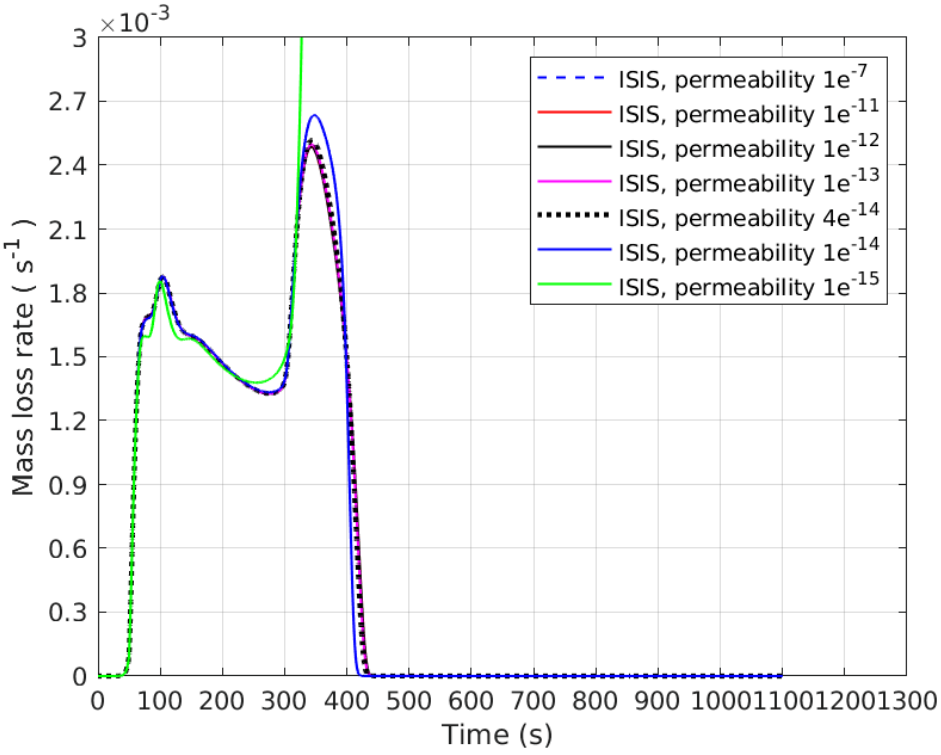



(b) Taux de perte de masse

FIGURE 10.10 – Sensibilité de la simulation par rapport à l'émissivité du résidu final : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.

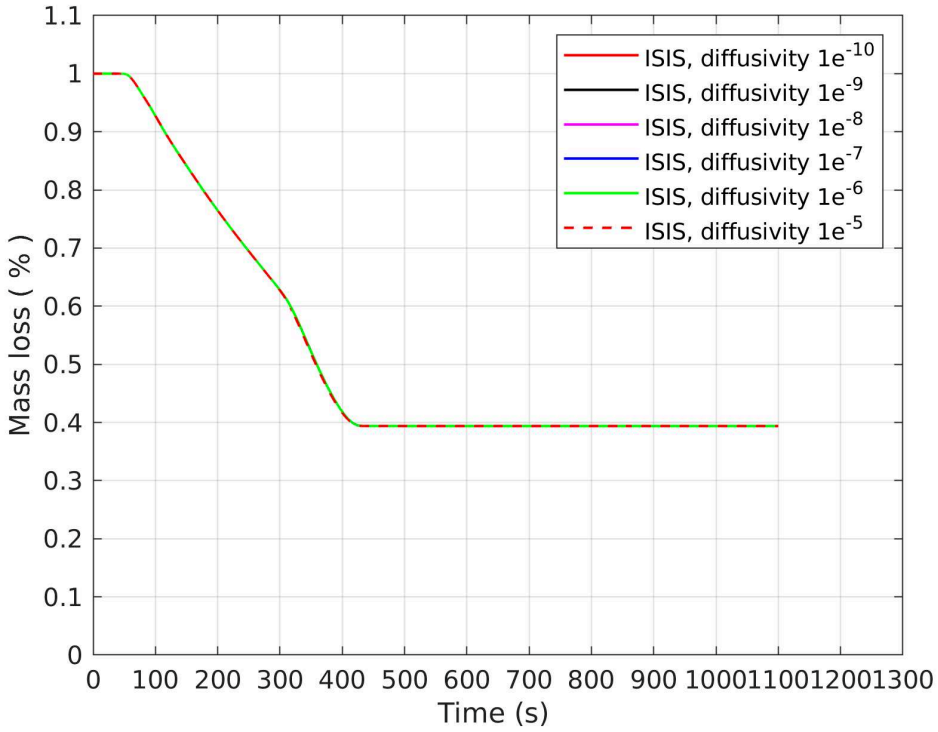



(a) Perte de masse relative

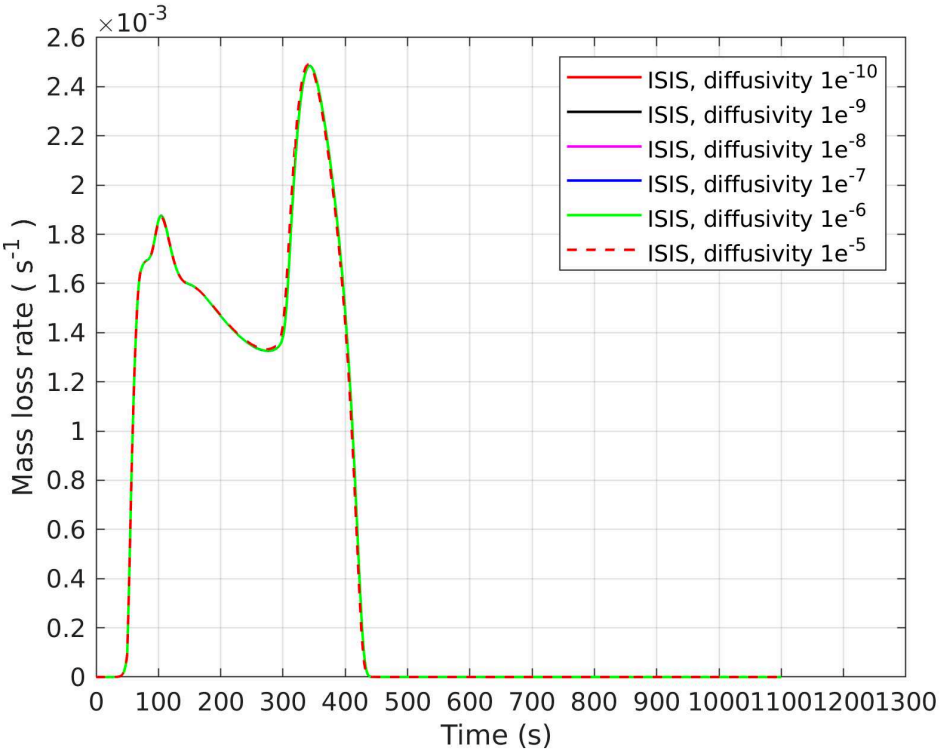



(b) Taux de perte de masse

FIGURE 10.11 – Sensibilité de la simulation par rapport à la perméabilité de l'échantillon : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.

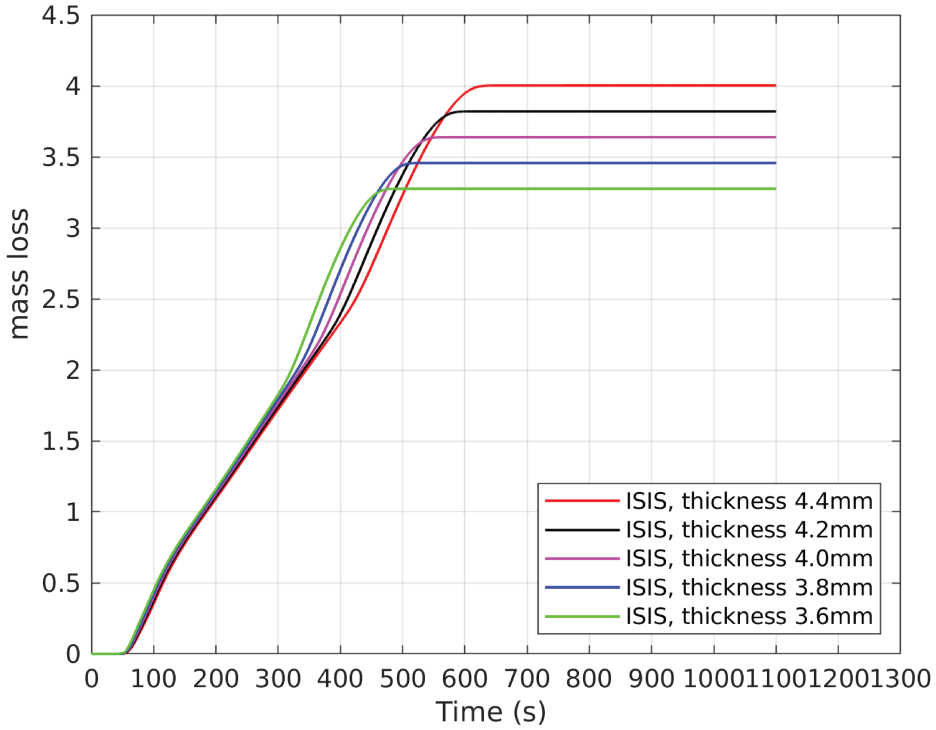



(a) Perte de masse relative

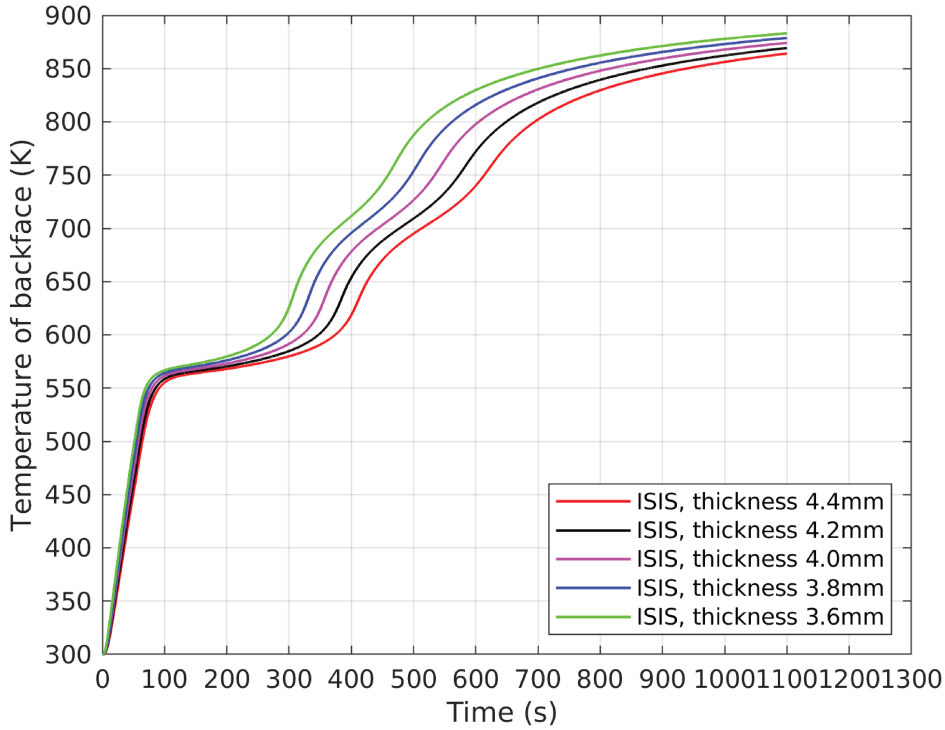



(b) Taux de perte de masse

FIGURE 10.12 – Sensibilité de la simulation par rapport à la diffusivité de l'échantillon : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.




(a) Perte de masse




(b) Température de backface

FIGURE 10.13 – Sensibilité de la simulation par rapport à l'épaisseur de l'échantillon : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.

### 10.3.4 Sensibilité de la simulation lie aux coefficients thermocinétiques

Les paramètres thermocinétiques sont de deux natures : 1) Les chaleurs de réaction $\Delta h_{\mathcal{R}_i}$, qui jouent directement sur le bilan thermique, (comme l'inertie thermique $\rho_{M_m} c_{p,M_m}$) ; 2) les coefficients de la loi d'Arrhenius, qui n'ont aucune incidence sur ce bilan mais déterminent la vitesse à laquelle ont lieu les réactions de pyrolyse : pour un même transfert d'énergie vers les zones réactives, la conversion d'un matériau se fera plus ou moins rapidement en fonction du rapport entre le temps caractéristique de la réaction et le temps caractéristique de la diffusion de la chaleur ; en d'autres termes les fronts de réaction seront plus minces si ce rapport est plus petit.

Les paramètres thermocinétiques que nous avons utilisés dans les simulations sont présentées à section 10.2. Or, ces coefficients ont également été caractérisés pour la gaine de câble constituée d'un mélanged'EVA-ATH contenant 60% en masse d'ATH étudiée par F. Mohamed [22] :

| | $E_a$ (J/mol) | A ($s^{-1}$) | $H_r$ (J/kg) |
|---|---|---|---|
| première étape | $2.09 \times 10^5$ | $4.27 \times 10^{16}$ | $6.28 \times 10^5$ |
| seconde étape | $2.47 \times 10^5$ | $1.10 \times 10^{16}$ | $1.21 \times 10^5$ |

TABLE 10.7 – Paramètres cinétiques de la dégradation du mélange EVA-ATH de F. Mohamed et al. [22]

Un test de sensibilité de la simulation utilisant les coefficients cinétiques des tables 10.2 et 10.7 est effectué. La perte de masse et le taux de perte de masse sont tracés en figures 10.14(a) et 10.14(b). Une différence importante entre ces deux cas de tests, en termes de taux de perte de masse et de hauteur de pics de taux de perte de masse, peuvent être remarquée, quantifiée par un écart de 23% sur les temps de pyrolyse à 50% et 100% de la masse (table 10.8).

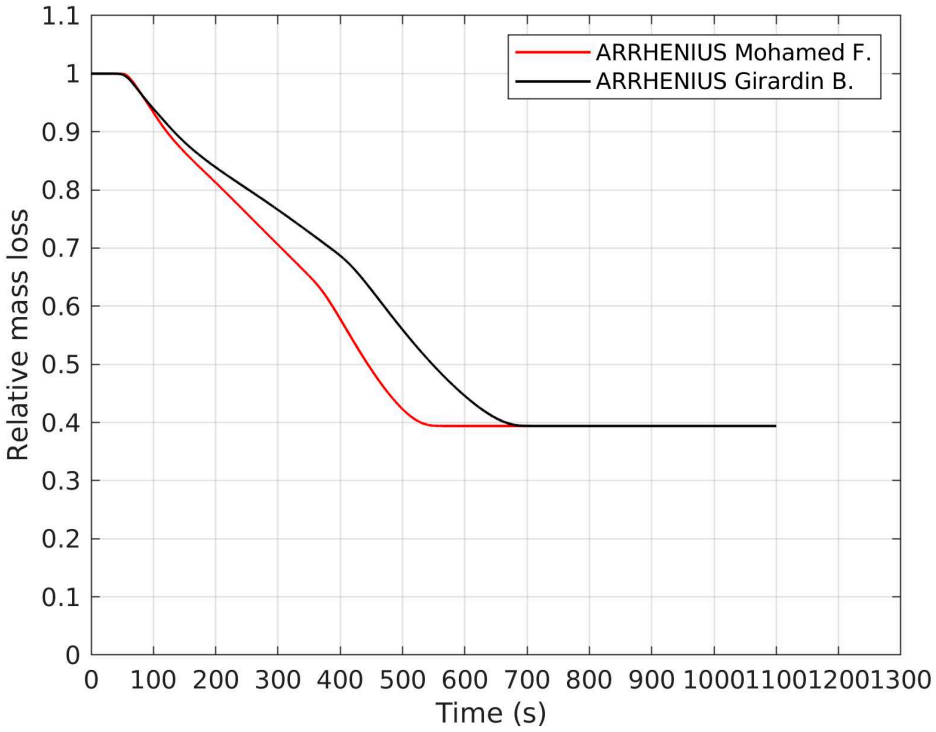
Ensuite, la sensibilité de la simulation par rapport aux chaleurs de pyrolyse de la première et de la deuxième réaction sont étudiées individuellement.
On observe sur les figures 10.15(a) et 10.15(b) que la première réaction est ralentie et que le premier pic du taux de perte de masse est plus faible lorsque la chaleur de pyrolyse de la première réaction augmente. En revanche, la hauteur du second pic n'est pas affectée par ces variations sur $\Delta h_{\mathcal{R}_1}$, mais le temps pour atteindre ce second pic rallongé du fait du ralentissement de la première réaction. L'écart relatif du temps de pyrolyse entre $\Delta h_{\mathcal{R}_1}$=4.3 $10^5$ et $\Delta h_{\mathcal{R}_1}$=9.3 $10^5$ est de l'ordre de 22% (voir table 10.8)

On observe également sur les figures 10.16(a) et 10.16(b) que la chaleur de pyrolyse associée à la seconde réaction n'a aucun impact sur le début de la pyrolyse. L'augmentation de $\Delta h_{\mathcal{R}_2}$ a aussi tendance à ralentir la pyrolyse mais pas de manière importante. En termes de temps de pyrolyse, l'écart relatif entre les simulations avec $\Delta h_{\mathcal{R}_2}$=1.2 $10^5$ et $\Delta h_{\mathcal{R}_2}$=3.7 $10^5$ est de l'ordre de 17%

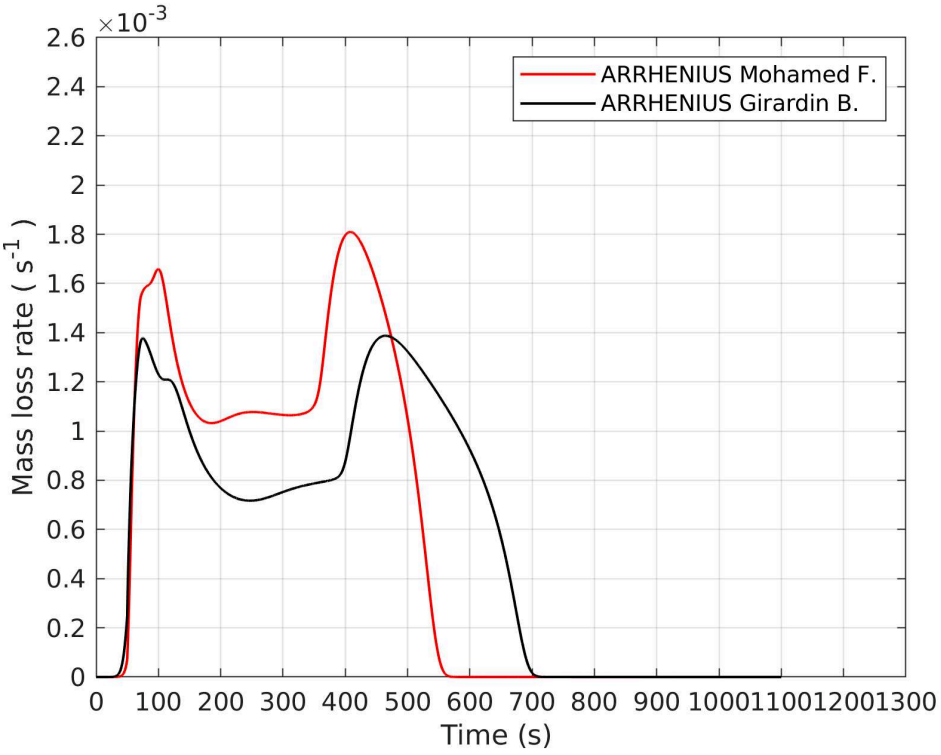
Les sensibilités associées aux deux chaleurs de pyrolyse semblent dont plus importantes que celles observées dans le cas des chaleurs spécifiques en section 10.3.3. Or, pour être comparées, ces sensibilités doivent être ramenées à des variations d'ordre de grandeur comparables sur les paramètres étudiés. Typiquement, on peut comparer les incréments d'énergie massique à apporter au matériau pour le chauffer jusqu'à la première réaction $\delta c_{p,M_1}(T_{\mathcal{R}_1} - T_0))$, puis jusqu'à la seconde réaction $\delta c_{p,M_2}(T_{\mathcal{R}_2} - T_{\mathcal{R}_1})$, associés à des incertitudes $\delta c_{p,M_1}$ et $\delta c_{p,M_2}$ sur les chaleurs spécifiques des matériaux à l'état initial et intermédiaire, aux incertitudes $\delta\Delta h_{\mathcal{R}_1}$ et $\delta\Delta h_{\mathcal{R}_2}$ considérées sur les deux chaleurs de pyrolyse. Or, compte tenu des plages d'incertitudes considérées dans les tables 10.5 et 10.5, ces incréments d'énergie massique valent $\delta c_{p,M_1}(T_{\mathcal{R}_1} - T_0)) = 1.1 \times 10^5$ J/kg, $\delta c_{p,M_2}(T_{\mathcal{R}_2} - T_{\mathcal{R}_1}) = 0.7 \times 10^5$ J/kg, $\delta\Delta h_{\mathcal{R}_1} = 5.0 \times 10^5$ J/kg et $\delta\Delta h_{\mathcal{R}_2} = 3.0 \times 10^5$ J/kg. La plus forte sensibilité mesurée pour les chaleurs de pyrolyse vient donc du fait que les incréments d'énergie considérés pour l'étude de sensibilité sont plus grands.

TABLE 10.8 – Sensibilité de la simulation vis-à-vis des propriétés des échantillons. Dans chaque test, on ne change que le paramètre considéré.

| | Arrhenius Mohamed F | Arrhenius Girardin B | | |
|---|---|---|---|---|
| $t_{M=50\%}$ | 308 | 388 | | |
| $t_{M=100\%}$ | 564 | 708 | | |
| $\Delta h_{\mathcal{R}_1}$(J/kg) | $4.3 \times 10^5$ | $6.3 \times 10^5$ | $8.3 \times 10^5$ | $9.3 \times 10^5$ |
| $t_{M=50\%}$ | 251 | 301 | 350 | 375 |
| $t_{M=100\%}$ | 495 | 551 | 607 | 636 |
| $\Delta h_{\mathcal{R}_2}$(J/kg) | $1.2 \times 10^5$ | $2.2 \times 10^5$ | $2.7 \times 10^5$ | $3.7 \times 10^5$ |
| $t_{M=50\%}$ | 343 | 350 | 354 | 361 |
| $t_{M=100\%}$ | 560 | 607 | 630 | 676 |

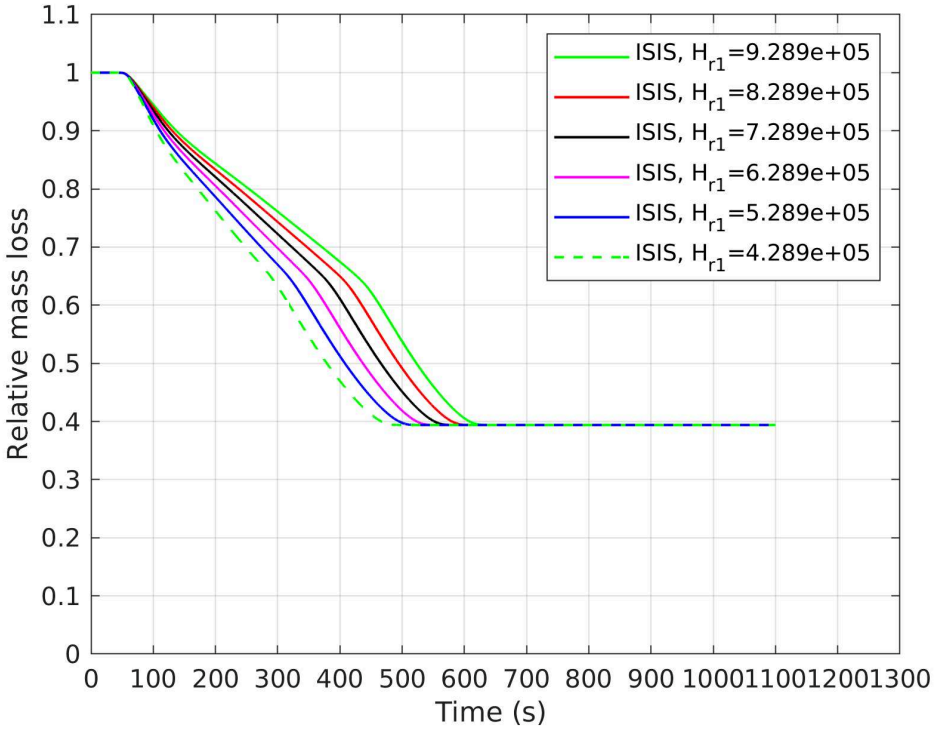



(a) Perte de masse relative

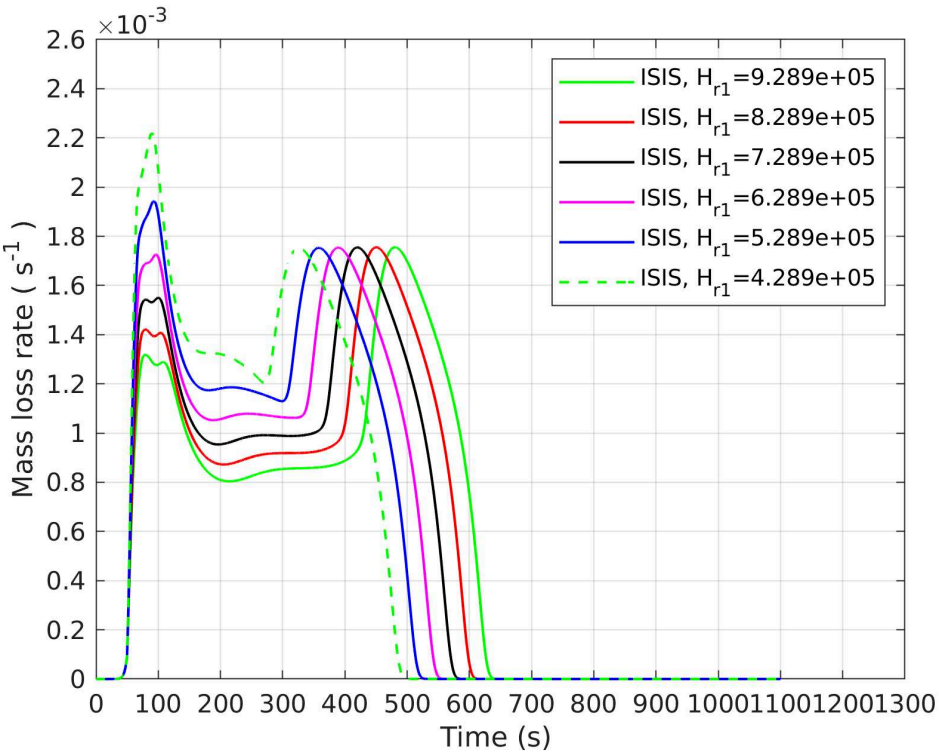



(b) Température de backface

FIGURE 10.14 – Sensibilité de la simulation par rapport aux coefficients cinétiques de la dégradation : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.

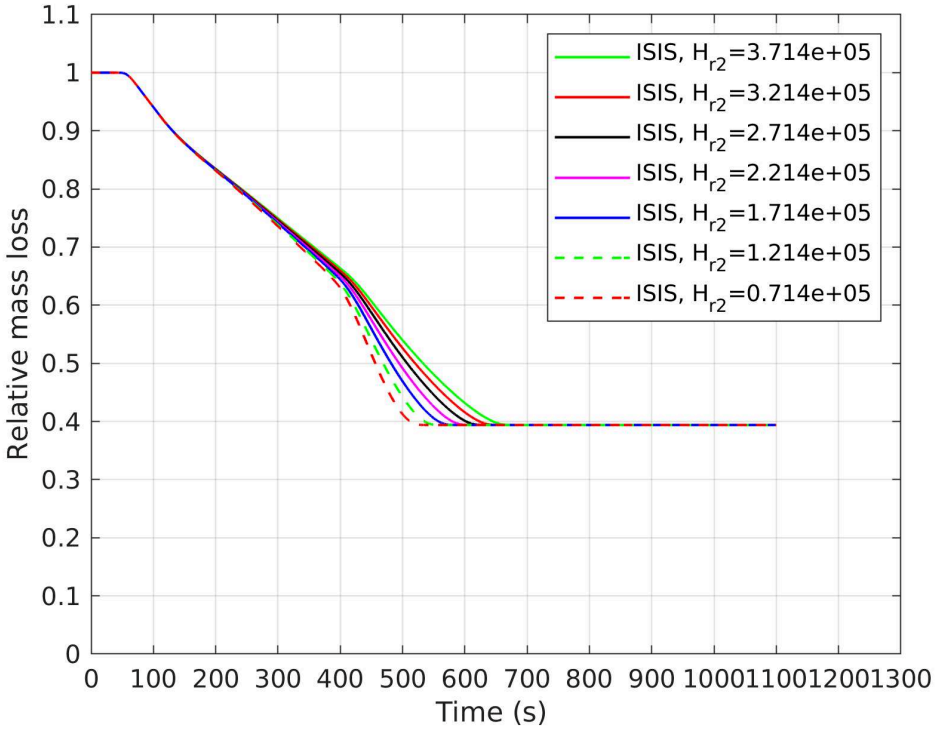



(a) Perte de masse relative

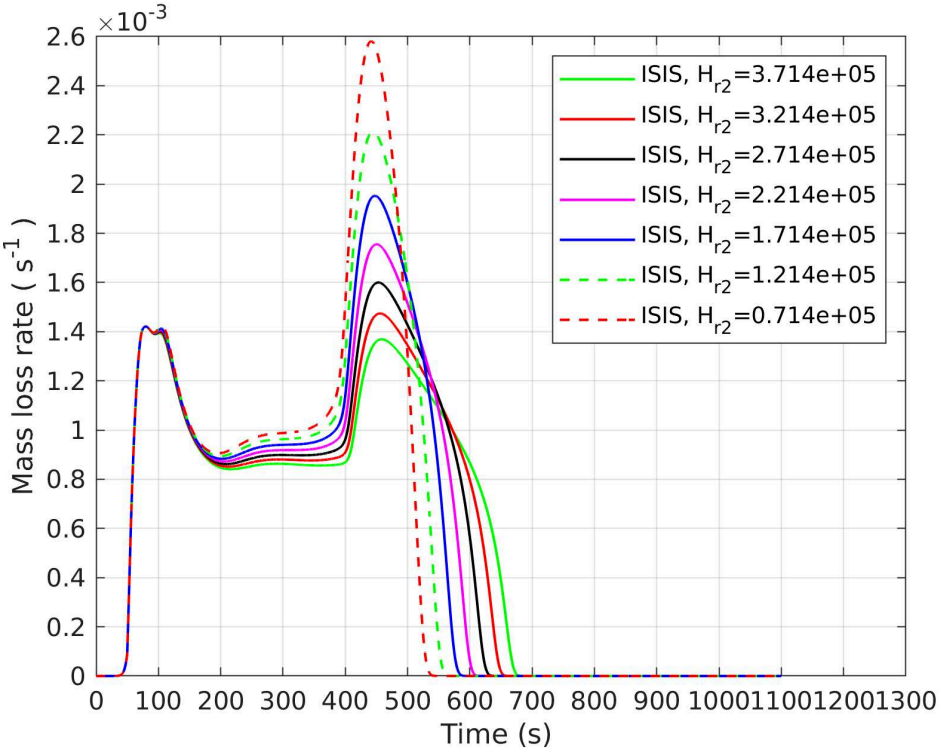



(b) Température de backface

FIGURE 10.15 – Sensibilité de la simulation par rapport à la chaleur de pyrolyse de la première réaction $H_{r1}$ : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.




(a) Perte de masse relative




(b) Température de backface

FIGURE 10.16 – Sensibilité de la simulation par rapport à la chaleur de pyrolyse de la première réaction $H_{r2}$ : cas d'application de l'EVA-ATH sous cône, flux imposé 75kW/m$^2$.

## 10.4 Simulation des essais sous cône du mélange EVA-ATH avec CALIF$^3$S-ISIS

Dans cette section, les simulations numériques des essais sous cône du mélange d'EVA-ATH de Sonnier et al. [205] et de Girardin et al. [27] sont réalisées. Les paramètres du modèle sont issus de travaux de la littérature, à l'exception notable de la conductivité effective, de la perméabilité effective, la diffusivité effective et de l'émissivité de surface du résidu final, fournies par notre modélisation et présentées aux chapitres 8 et 9. Un résumé de ces paramètres est détaillé en section 10.2.

### 10.4.1 Simulation numérique des essais sous cône du mélange d'EVA-ATH

Les figures 10.17 et 10.18 décrivent la comparaison en termes de perte de masse et de taux de perte de masse entre l'essai expérimental de Sonnier et al. [205] et la simulation numérique dans le cas du flux imposé 75kW/m$^2$. Les pertes de masse expérimentale et numérique dans la figure 10.17 sont en excellent accord. Les pics de taux de perte de masse observés en figure 10.17 sont aussi en bon accord. Pour la simulation sous flux imposé de 50kW/m$^2$, le temps d'ignition et le temps de pyrolyse sont correctement reproduits d'après les figures 10.19 et 10.20 ; cependant, les deux pics du taux de perte de masse sont sous-estimés et le second pic est légèrement retardé dans la simulation d'après la figure 10.20.
Dans les essais sous flux imposés de 35kW/m$^2$ et de 25kW/m$^2$, l'influence du flux de la flamme devient importante. Le flux additionnel de 12kW/m$^2$ que l'on a utilisé jusqu'à présent n'est probablement plus fiable pour prendre en compte le flux renvoyé par la flamme. Ainsi, la vitesse de la dégradation est sous estimée (courbes vertes des figure 10.21 à 10.24). En l'absence d'estimations fiables sur sa valeur exacte, on optimise manuellement ce flux additionnel initialement fixé à 12kW/m$^2$ dans les essais sous flux imposé à 35kW/m$^2$ et 25kW/m$^2$ pour que la simulation numérique reproduise bien les mesures expérimentales en terme de perte de masse et le taux de perte de masse (courbes rouges dans les figure 10.21 à 10.24). Finalement, les flux de flamme optimisés sont respectivement de 18kW/m$^2$ et 16kW/m$^2$ pour les cas de flux imposés à 35kW/m$^2$ et 25kW/m$^2$. Malheureusement, cette étape d'optimisation est peu satisfaisante dans la mesure où l'incertitude sur ce flux de flamme s'ajoute à celle entourant les propriétés de l'isolant. Le bon accord observé entre simulations et essais sous cône peut donc être dû à des compensations d'erreurs entre l'optimisation des propriétés de l'isolant réalisés à partir de l'essai sous 75kW/m$^2$ et l'optimisation de ces deux flux de flamme.

C'est pourquoi nous nous intéressons ensuite à l'essai de Girardin et al. [27]. Contrairement à Sonnier et al., Girardin et al.utilisent un cône calorimètre sous atmosphère contrôlée. Le problème du flux de la flamme est écarté.

On remarque que le mélange d'EVA-ATH de Giradin et al.contient 65% en masse des grains d'ATH. La conductivité effective pour ce mélange est différente de celle utilisée dans les simulation des essais de Sonnier et al., mais toutes les deux sont fournies par notre modèle de conductivité. Cela montre l'intérêt du modèle de conductivité

présenté dans le chapitre 8 dans la mesure où celui-ci est capable de prendre en compte des variations sur la composition du matériau.

La comparaison en termes de perte de masse des simulations et des essais de Giradin et al.sont reportées en figure 10.25. On remarque tout d'abord que la vitesse de dégradation est sur évaluée. Le maximum du taux de perte de masse simulé est plus haut que celui mesuré, avec un écart de 23% observé en figure 10.26. En revanche, comme on peut l'observer sur la figure 10.27, la température en face arrière de l'échantillon calculée au cours de la simulation est en bon accord avec la mesure expérimentale. De plus, une simulation visant à reproduire numériquement le processus de la mesure de conductivité par disque chaud montrera en section 10.5 que l'évolution de la conductivité issue du modèle de conductivité couplé avec le modèle de pyrolyse est en bon accord avec les mesures expérimentales. Notre modèle de conductivité permet donc normalement de simuler correctement les transferts thermiques.

Par conséquent, plusieurs hypothèses peuvent être faites pour expliquer le paradoxe entre le bon accord sur la température au fond arrière et le taux de perte de masse sur-estimé par la simulation. Notons d'abord que du côté des résultats expérimentaux, un point d'inflexion apparaît sur la mesure de la température au fond arrière au bout de 300 s pour une température d'environ 600 K. Ce point d'inflexion correspond peu ou pas au pic de taux de perte de masse constaté sous ATG correspondant à la première réaction, *i.e.* à la déshydratation de l'ATH. Or, la mesure des concentrations relatives des gaz de pyrolyse montre que de la vapeur d'eau est produite longtemps après cet instant de 300 s. Cela nous amène à nous interroger sur la cinétique de dégradation de l'ATH. En particulier, si le pic de déshydratation de l'ATH caractérisé seul intervient bien à cette température, cette déshydratation se prolonge de manière non-négligeable à des températures bien plus élevées [179]. Cependant, compte tenu des caractérisations sous ATG de cette cinétique et de leur modélisation sous la forme d'une loi d'Arrhénius, cet effet n'est pas pris en compte dans notre modélisation. Il est donc possible que les transferts thermiques soient bien reproduits par notre modélisation, et en particulier par la modélisation de la conductivité effective, mais que la modélisation de la cinétique de dégradation de l'ATH conduise à une déshydratation trop rapide de l'ATH.

Une seconde hypothèse porte sur deux autres aspects relatifs à la chimie évoqués dans la littérature mais négligés ici : d'une part le fait que la dégradation de l'EVA ne se produit pas uniquement à la température correspondant au premier pic de dégradation mesuré sous ATG (figure 1.5), mais également à une température proche de celle de la déshydratation de l'ATH [215, 216] ; d'autre part le fait que l'acide acétique produit lors de ce premier pic peut subir une catalyse par l'alumine des grains pour former de l'acétone [63]. Combinés ensemble, ces deux effets peuvent en effet ralentir la perte de masse mesurée globalement sous cône, dans la mesure où une partie des gaz de pyrolyse peuvent être absorbés puis ré-éjectés au niveau de la nano-porosité des grains d'alumine.

Cependant, la fraction d'acide acétique produite parmi les gaz de pyrolyse est mal

connue, ce qui rend difficile la quantification de ce phénomène. En tout état de cause, c'est ce qui justifie, dans la modélisation de la pyrolyse proposée par Girardin [27] en appui à ses travaux expérimentaux, d'optimiser la loi de transport des espèces gazeuses au sein du matériau pour ralentir la perte de masse prédite par la simulation.

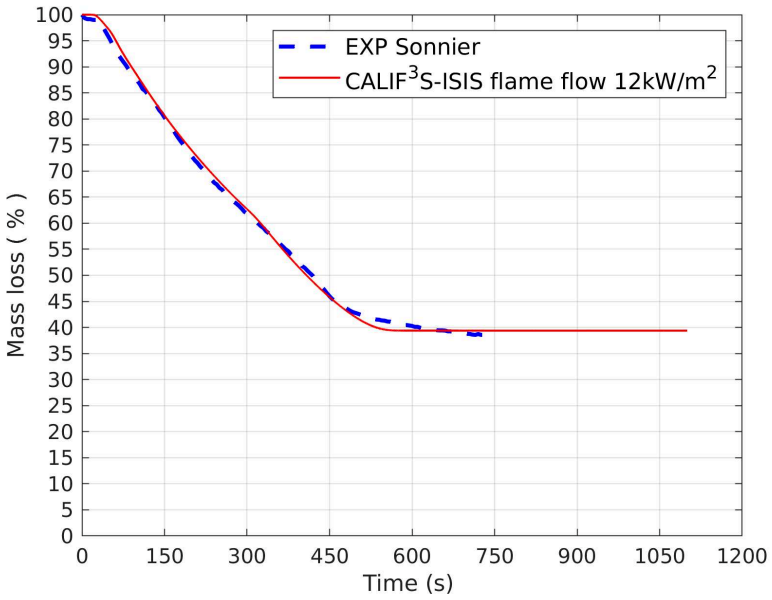



FIGURE 10.17 – Comparaison de la perte de masse simulée et de la perte de masse mesurée lors de l'essai sous cône du matériau d'EVA-ATH de Sonnier et al. [205]. Cas de test du flux imposé 75kW/m$^2$

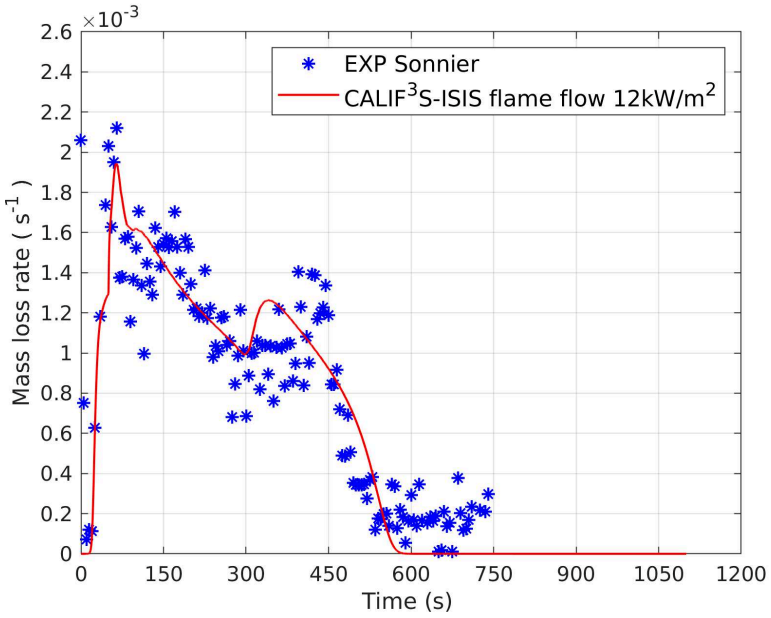



FIGURE 10.18 – Comparaison du taux perte de masse simulée et de la perte de masse mesurée lors de l'essai sous cône du matériau d'EVA-ATH de Sonnier et al. [205]. Cas de test du flux imposé 75kW/m$^2$

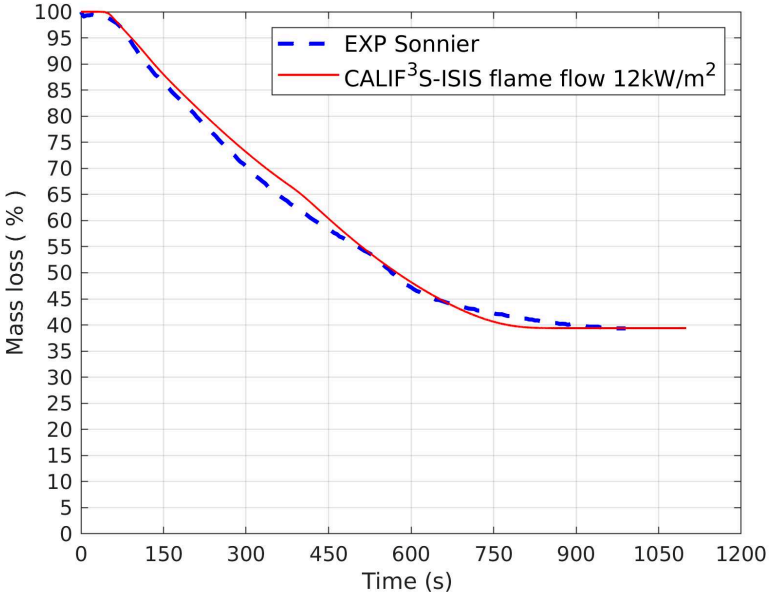



FIGURE 10.19 – Comparaison de la perte de masse simulée et de la perte de masse mesurée lors de l'essai sous cône du matériau d'EVA-ATH de Sonnier et al. [205]. Cas de test du flux imposé 50kW/m$^2$

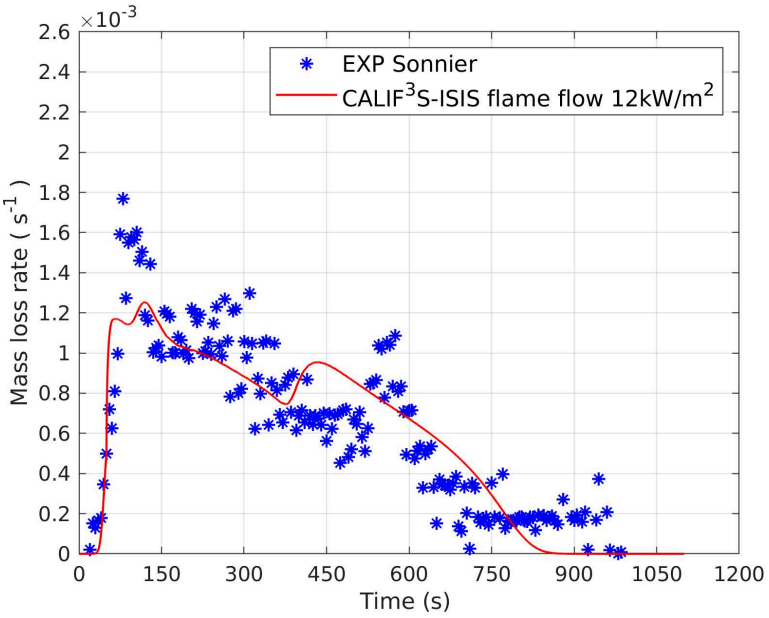



FIGURE 10.20 – Comparaison du taux perte de masse simulée et de la perte de masse mesurée lors de l'essai sous cône du matériau d'EVA-ATH de Sonnier et al. [205]. Cas de test du flux imposé 50kW/m$^2$

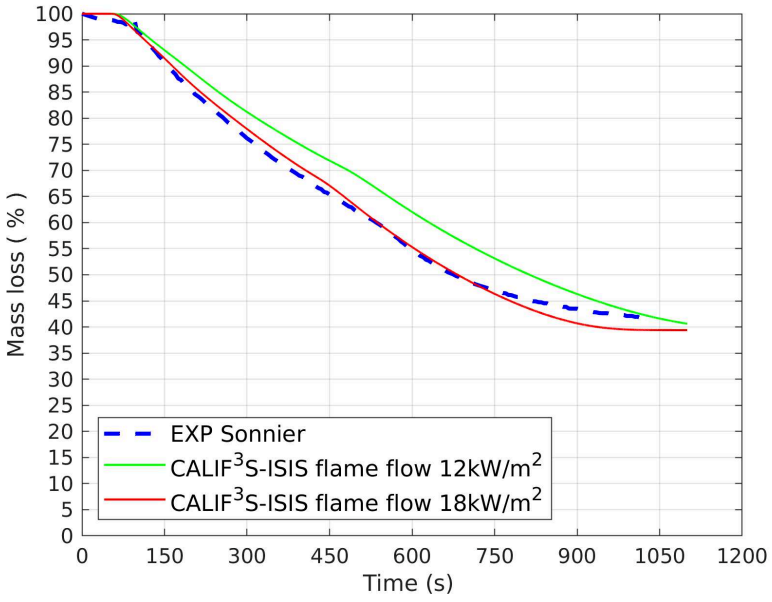



FIGURE 10.21 – Comparaison de la perte de masse simulée et de la perte de masse mesurée lors de l'essai sous cône du matériau d'EVA-ATH de Sonnier et al. [205]. Cas de test du flux imposé 35kW/m$^2$

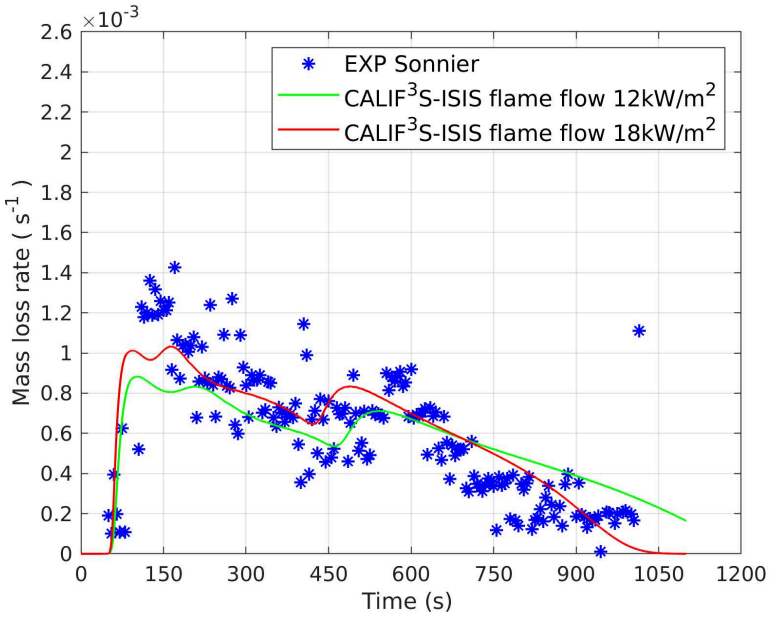



FIGURE 10.22 – Comparaison du taux perte de masse simulée et de la perte de masse mesurée lors de l'essai sous cône du matériau d'EVA-ATH de Sonnier et al. [205]. Cas de test du flux imposé 35kW/m$^2$

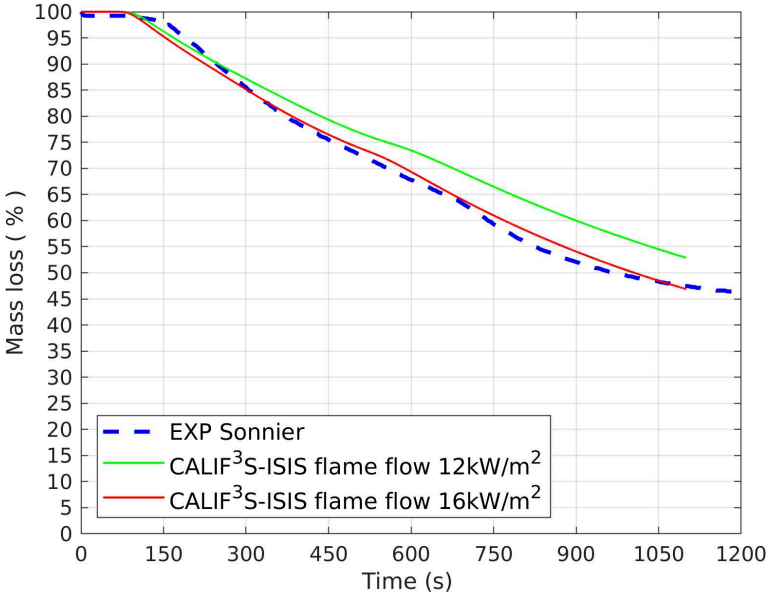



FIGURE 10.23 – Comparaison de la perte de masse simulée et de la perte de masse mesurée lors de l'essai sous cône du matériau d'EVA-ATH de Sonnier et al. [205]. Cas de test du flux imposé 25kW/m$^2$

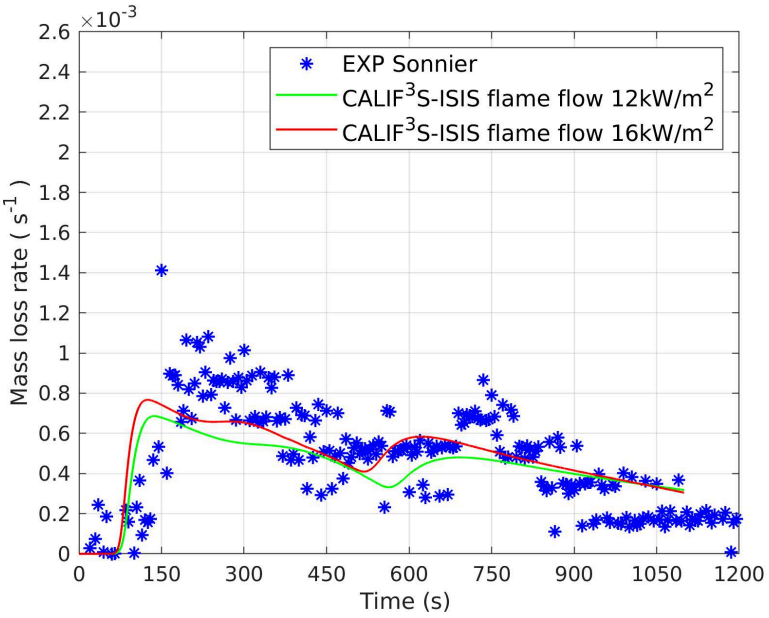



FIGURE 10.24 – Comparaison du taux perte de masse simulée et de la perte de masse mesurée lors de l'essai sous cône du matériau d'EVA-ATH de Sonnier et al. [205]. Cas de test du flux imposé 25kW/m$^2$

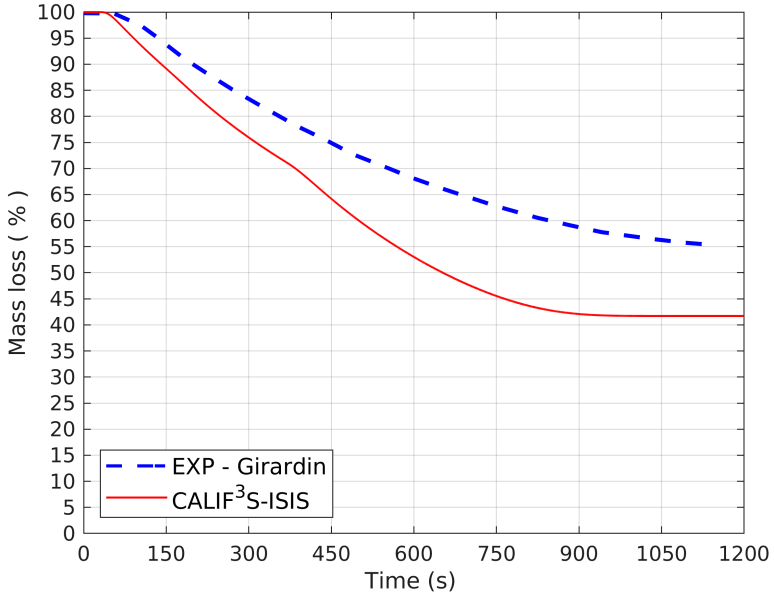



FIGURE 10.25 – Comparaison de la perte de masse simulée et de la perte de masse mesurée lors de l'essai sous cône du matériau d'EVA-ATH de Girardin et al. [27]. Cas de test du flux imposé 50kW/m$^2$

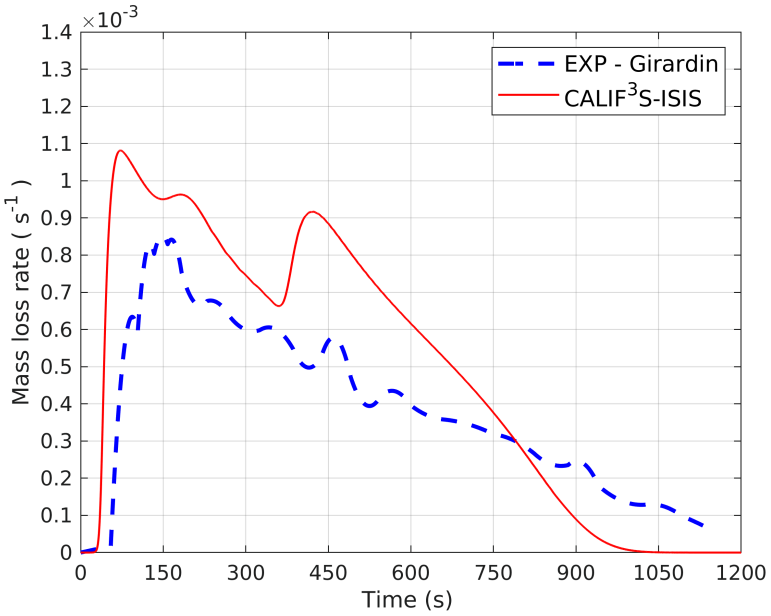



FIGURE 10.26 – Comparaison du taux perte de masse simulée et de la perte de masse mesurée lors de l'essai sous cône du matériau d'EVA-ATH de Girardin et al. [27]. Cas de test du flux imposé 50kW/m$^2$

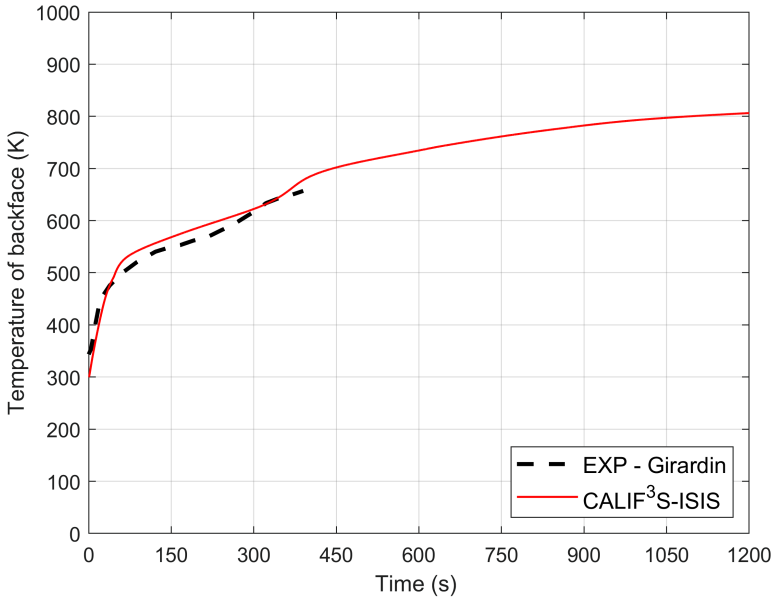



FIGURE 10.27 – Comparaison de la température en face arrière de l'échantillon issue de la simulation numérique et de la mesure expérimentale de Girardin et al. [27]. Cas de test du flux imposé 50kW/m$^2$

## 10.5 Simulation numérique de la mesure de conductivité effective par disque chaud

L'idée principale de cette section est de simuler numériquement les conditions des mesures expérimentales de la conductivité du mélange EVA-ATH et de voir la réponse du modèle de conductivité couplé avec le modèle de pyrolyse. Autrement dit, une simulation d'essai de disque chaud est effectuée en vue de comparer l'évolution de la valeur simulée de la conductivité effective et de la mesure expérimentale de Girardin et al. [27].

La dimension de l'échantillon et le protocole de la mesure sont détaillés dans la thèse de Girardin [27]. On ne donne que quelques grandes lignes ici : avant la mesure, deux plaques de l'échantillon de taille de $25 \times 25 \times 7\text{mm}^3$ sont mis des deux côté de la sonde disque chaud. Ensuite, l'ensemble de l'échantillon et du senseur est mis dans un four, où une rampe de température par paliers isothermes est appliquée. Notons que les mesures de Girardin et al. [27] sont réalisées suivant deux approches différentes, une mesure directe et une mesure sur matériau pré-dégradé : dans le cas de la mesure directe, la conductivité du mélange EVA-ATH est mesuré en fonction de la température qui suit une augmentation progressive par paliers isothermes depuis la température ambiante ; en revanche, dans le cas de la mesure par matériau, la même méthode est appliquée sur des échantillons préalablement dégradés pour être représentatifs de l'état intermédiaire et de l'état final, sur des plages de température allant de la température ambiante à la température imposée pour la pré-dégradation.

Les paramètres d'entrée utilisés dans les simulations numériques sont les mêmes que ceux présentés en section 10.2. Cependant, au lieu d'ajouter un flux imposé, une température $T_{\text{ref}}$ est imposée sur les deux faces de l'échantillon au cours de la simulation. Trois simulations numériques sont réalisées :

1. Simulation de la mesure directe.
   La température extérieure $T_{\text{ref}}$ augmente à partir de 50°C par paliers de 50°C durant une période de 150 minutes. On mesure la conductivité effective de la cellule au milieu de l'échantillon (où on met le senseur pendant la mesure expérimentale) à la fin de chaque palier avant changement de la température extérieure. On vérifie notamment *a posteriori* dans la simulation que notre échantillon se trouve dans l'état de l'équilibre thermique avec la température extérieure au moment de la mesure et que la conductivité effective de toutes cellules est identique.
2. Simulation de la mesure de la conductivité de l'échantillon intermédiaire.
   Tout d'abord, l'échantillon est laissé dégradé à la température de 350°C pendant 150 minutes. Ensuite, un changement instantané de la température extérieure à 50 °C(refroidissement), fixée pendant 150 minutes. Ce 150 minutes est choisi pour que la température de l'échantillon soit la même de l'environnement. Puis, un changement instantané de la température extérieure à 100 °C, fixée pendant 150 minutes. Puis 150 °C, 200 °C, ... , 400 °C. Comme parlé précédent, on mesure la conductivité effective de la cellule à milieu de l'échantillon avant chaque changement de la température extérieure.
3. Simulation de la mesure de la conductivité de l'échantillon final.

L'échantillon est laissé dégradé à la température de 500°C pendant 150 minutes. Ensuite, un changement instantané de la température extérieure à 100 °C(refroidissement), fixée pendant 150 minutes. Puis, un changement instantané de la température extérieure à 200 °C, fixée pendant 150 minutes. Puis 300 °C, 400 °C, ... , 600 °C. On mesure la conductivité effective de la cellule à milieu de l'échantillon avant chaque changement de la température extérieure.

On remarque que l'équilibre thermique locale(à l'intérieur de l'échantillon et en tre l'échantillon et l'environnement) est vérifiée soigneusement à chaque palier de température. Les différentes mesures de conductivité sont tracées en figure 10.28. Les symboles correspondent aux mesures effectives, que ce soit pour expérimentalement ou numériquement, les courbes sont issues d'interpolations linéaires. Au début($T_{\text{ref}} < 150$°C), la mesure directe montre une décroissance de la conductivité mais la conductivité effective du modèle ne change pas. Ceci est normal car il n'y a pas de changement chimique/structurel (à part la fusion de l'EVA), rien dans le modèle ne peut conduire à des changements de conductivité.

Ensuite, la comparaison est très bonne pour l'état intermédiaire et l'état final. En particulier, la décroissance de la conductivité d'environ 1 W/m/K à environ 0.3 W/m/K entre l'état initial et l'état intermédiaire issue de l'intumescence et la déshydratation de l'ATH est bien reproduite. Seul bémol, vers les températures inférieures, les conductivité de l'état intermédiaire et de l'état final augmentent légèrement dans notre modèle, alors que celles de Girardin et al. diminuent légèrement. Dans la modélisation, la conductivité de l'alumine (donc la conductivité des grains) diminue en fonction de la température (figure 7.4), et remontre donc vers les basses températures. Dans un métal, lorsque la température augmente, la densité d'électrons de conduction reste constante, mais l'agitation thermique augmente la fréquence des collisions, et donc diminue le temps de relaxation (séparant en moyenne deux collisions). En conséquence, la conductivité d'un métal diminue lorsque la température augmente [217].

Avec l'aide de notre modèle conceptuel, on peut maintenant tenter d'interpréter les résultats de la mesure sous disque chaud en termes d'évolution géométrique du matériau au cours de sa dégradation. Les taux $\alpha_1$ de la déshydratation de l'ATH et $\alpha_2$ de la décomposition de l'EVA en fonction de la température sont donnés en table 10.9. La notation "directe" réfère à la simulation de la mesure directe. Les notations "intermediare" et "final" réfèrent aux mesures par état de dégradation du matériau.

Dans la mesure directe, à 150 °C, on n'a que 0.0004% de l'ATH déshydraté(table 10.9, $\alpha_1$=0.0004%), les pores viennent de commencer à apparaître, on n'a donc pas de changement morphologique, ni de changement de la conductivité. A 200 °C, 0.0039% de l'ATH est déshydraté, la micro porosité est partiellement établie mais on n'a pas encore les méso et macro porosité. Une faible décroissance issue du premier stade de la déshydratation des grains d'ATH conduisant à la formation de ce premier palier de porosité et de l'intumescence est observée. En revanche, à 250 °C, 96.032% de l'ATH est déshydraté. Le processus d'intumescence est complet(en fait, on n'a besoin que 0.051% de l'ATH déshydraté pour créer l'intumescence ), de plus la plus part de l'ATH est déshydraté, une forte décroissance de la conductivité

effective issue de l'intumescence et la déshydratation de l'ATH est observée. Cette décroissance est liée à celle de la conductivité apparente du solide micro-poreux (section 7.2.3, figure 7.5) et de la conductivité effective (section 8.4.2, figure 8.14). Une décroissance très faible de la conductivité effective peut être observé entre 250 °C et 350 °C. Ceci est normal, puisque entre 250 °C et 350 °C, la déshydratation de l'ATH est presque finie. De plus très peu(3.5%) de polymère EVA s'est dégradé. On n'a pas de changement dramatique du point de vue géométrique ou du point de vue thermique. Par ailleurs, la décroissance de la conductivité entre 350 °C et 500 °C résulte principalement de la décomposition de l'EVA (elle dépend aussi la décroissance de la conductivité intrinsèque de l'alumine en fonction de la température).

Dans la mesure par matériaux pré-dégradés, on perçoit que le palier de 350°C n'est pas suffisamment chaud pour complètement déshydrater l'ATH. Mais il ne reste que 2.9% d'ATH non-déshydraté, ces mesures peuvent effectivement attribuées au matériau intermédiaire. De plus, comme indiqué par Girardin et al. [27], la conductivité à 400 °C n'est pas considérée comme la conductivité de l'état intermédiaire. On peut confirmer ici dans le cadre de notre modélisation : effectivement, à 400 °C, déjà 76.9% de l'EVA est dégradée. La mesure à cette température ne peut pas être considérée comme la conductivité de l'intermédiaire.

La mesure directe dans le matériau final n'appelle pas de remarque particulière. L'EVA est entièrement éliminé. Il ne reste que des grains d'alumine. La mesure expérimentale et la prédiction du modèle sont cohérentes, sauf que l'augmentation de la conductivité mesurée du résidu entre 100°C et 400°C ne coïncide pas avec le modèle(mais avec un faible écart entre 5 à 28 % selon la température). De toutes façons, dans la simulation de la pyrolyse de l'EVA-ATH sous cône calorimètre présentée auparavant, la conductivité du résidu n'intervient qu'à haute température, où la prédiction du modèle est en excellent accord avec la mesure expérimentale.

TABLE 10.9 – Evolution des paramètres d'avancement pendant la simulation pseudo disque chaud

| Température °C | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 500 | 600 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| directe $\alpha_1$ | 0 | 0.0004% | 0.0039% | 96.032% | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| directe $\alpha_2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.04% | 3.5% | 76.90% | 1 | 1 |
| intermédiaire $\alpha_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | |
| intermédiaire $\alpha_2$ | 2.9% | 2.9% | 2.9% | 2.9% | 2.9% | 6.3% | 76.9% | | |
| résidu $\alpha_1$ | 1 | | 1 | | 1 | | 1 | | 1 |
| résidu $\alpha_2$ | 1 | | 1 | | 1 | | 1 | | 1 |

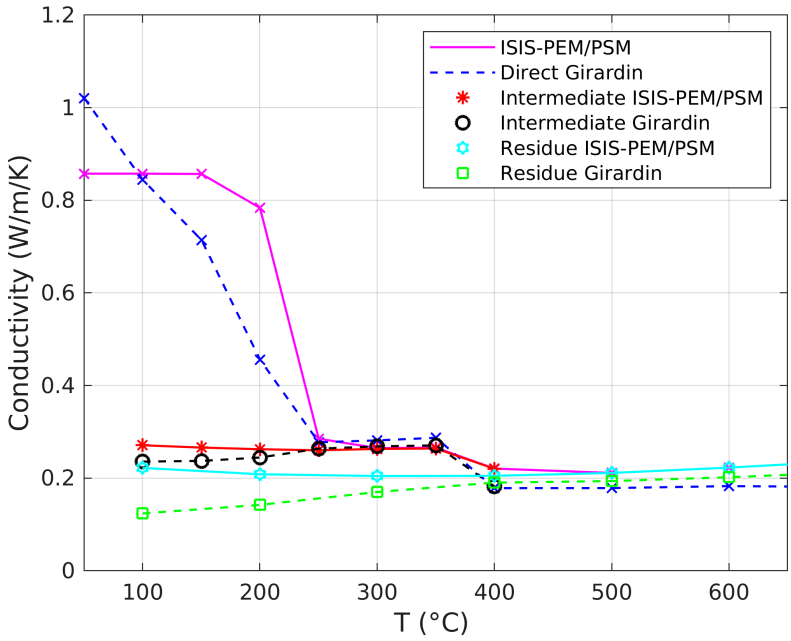



FIGURE 10.28 – Comparaison de l'évolution numérique et expérimentale de la conductivité effective du mélange EVA-ATH pendant la mesure par disque chaud

# Chapitre 11

# Conclusion et perspectives

Dans le contexte général de la modélisation de la pyrolyse, l'originalité des travaux présentés dans ce manuscrit tient au fait d'avoir tiré parti des outils théoriques et pratiques liés aux méthodes d'homogénéisation par prise de moyenne volumique pour améliorer la simulation de la dégradation thermique des matériaux. Nous nous sommes ici concentrés sur les mélanges à base d'EVA et d'ATH utilisés pour fabriquer les gaines de câbles utilisés dans les installations nucléaires.

## Représentativité du modèle de pyrolyse homogénéisé

La première partie, et notamment le chapitre 2, a consisté à présenter la modélisation de la pyrolyse utilisée dans le cadre de ces travaux. Cette modélisation n'est pas originale, dans la mesure où elle est fortement inspirée d'autres modèles de la littérature comme rappelé en introduction, et elle était déjà en grande partie implémentée dans le code CALIF$^3$S-ISIS utilisé dans le cadre de cette thèse. En revanche, ce modèle a été présenté ici notamment en tant que résultat d'un processus d'homogénéisation par prise de moyenne volumique en s'appuyant sur la littérature très fournie sur le sujet. En tant que telle, cette présentation a permis de mettre en lumière un certain nombre d'hypothèses s'ajoutant aux hypothèses usuelles sur des lois constitutives, et qui en toute rigueur doivent être vérifiées pour que l'approche soit pertinente. Or, la discussion de ces hypothèses est souvent mal aisée dans la mesure où elles nécessitent de connaître à la fois les échelles caractéristiques représentatives des phénomènes macroscopiques et celles liées à l'échelle locale. Les premières peuvent être évaluées à partir de résultats expérimentaux à l'échelle du matériau (typiquement des essais sous cône calorimètre) ou du milligramme d'échantillon (essais de caractérisation ATH, DSC et autres). En revanche, les secondes ne sont accessibles qu'à condition de pouvoir observer le matériau et sa dégradation à l'échelle de la micro-structure. C'est pourquoi l'utilisation de données tomographiques et les caractérisations morphologiques des chapitres 5 et 6 apportent de précieuses informations sur la validité de ces hypothèses. Nous proposons ici une analyse de la pertinence de certaines ces hypothèses sur lesquelles les présents travaux donnent des indications supplémentaires.

## Hypothèse de séparation d'échelles

Pour l'hypothèse de séparation d'échelle H. 1, l'échelle spatiale macroscopique est donnée par la taille des gradients de température et des zones réactives. Dans un échantillon testé sous cône calorimètre de 3 mm, qui est typiquement l'épaisseur d'une gaine de câbles, l'échelle des gradients macroscopiques $L$ sera donc de l'ordre du millimètre. Considérons également le cas, favorable, où les zones réactives seraient également de cet ordre de grandeur $L$. Or, la taille des plus grands pores $l$ observés sur les tomographies présentées au chapitre 5, varie de la dizaine à la centaine de microns. Dans ce cas, répétons-le, favorable, le rapport $l/L$ est de l'ordre de 10, nous sommes à la limite de la séparation d'échelles. À ce titre, l'étude des mélanges EVA-ATH représente un cas favorable où l'étude de la pyrolyse basée sur un modèle homogénéisé est pertinente. Cependant, deux cas de figure peuvent être envisagés où cette démarche ne serait plus forcément valide. D'une part, la taille des zones réactives macroscopiques peut être bien inférieure à l'échelle des gradients de température, notamment si la cinétique des réactions de pyrolyse est beaucoup plus rapide que la diffusion de la chaleur dans le matériau vers les zones réactives. Dans ce cas, il serait plus pertinent d'utiliser un modèle de pyrolyse basée sur une représentation par fronts minces des zones de réaction. D'autre part, nous avons vu lors d'une étude préliminaire que d'autres matériaux, typiquement le PVC, peuvent former des résidus charbonneux contenant des pores visibles à l'oeil nu. Même si nous n'avons pas pu faire une évaluation quantitative de la taille de ces pores, l'hypothèse de séparation d'échelles a peu de chances d'être valide. Il faut noter que malgré cela, les modèles de pyrolyse continus sont largement utilisés dans la littérature pour simuler la pyrolyse de tels matériaux intumescents. Dans ce contexte, l'utilisation de simulations directes de la pyrolyse permettrait en fait de déterminer si, dans un échantillon de morphologie donnée, il existe une zone où certaines propriétés moyennes sont malgré tout uniformes, auquel cas l'utilisation de modèles homogénéisés redeviendrait pertinente.

## Hypothèses d'équilibres thermique et compositionnel locaux

Deux hypothèses importantes pour l'établissement des propriétés effectives, que ce soit de la conductivité ou des taux de réaction, sont les hypothèses H. 5 et H. 6 d'équilibre thermique et compositionnel local. Il a été montré que ces hypothèses pouvaient être satisfaites dès lors qu'un déséquilibre dû à des processus macroscopiques (transport, conduction, dégradation) est caractérisé par une échelle de temps beaucoup plus longue que l'échelle de temps suivant laquelle les effets diffusifs locaux permettent de ramener le milieu à l'équilibre. Deux types de contraintes sont alors établies, $lPe_G/L \ll 1$ et $l^2 D_{\text{eff}}/L^2 D \ll 1$, où $Pe_G$ est le nombre de Péclet associé au transport des gaz à l'échelle des pores, $D_{\text{eff}}$ est la diffusivité (thermique ou moléculaire) effective du milieu et $D$ la diffusivité (thermique ou moléculaire) locale d'une phase donnée. Or, les taux de perte de masse mesurés et simulés (cf. chapitre 10) sont de l'ordre, au maximum, de quelques grammes par mètres carrés par seconde, soit une vitesse de Darcy d'au plus quelques millimètres par seconde. Compte tenu du fait que la vitesse locale à l'intérieur des pores est du même ordre de grandeur que la vitesse de Darcy, et de la taille caractéristique des pores dans notre matériau (100 microns), le nombre de Péclet local est au plus de l'ordre de

$Pe_G = 10^{-2}$, les phénomènes de transport au sein du milieu poreux sont dominés par les effets diffusifs et la contrainte $lPe_G/L \ll 1$ est vérifiée. Notons en outre que la valeur obtenue du Péclet local justifie l'hypothèse H. 10 selon laquelle les effets de dispersion sont négligeables dans les équations de transport de la température et de les fractions massiques d'espèces. Pour la seconde contrainte portant sur les rapports entre la diffusivité du milieu effectif et celle des différents constituants, le cas le plus critique concerne la phase dont la diffusivité est la plus petite par rapport à la diffusivité effective. Dans le cas convectif, il a été montré que $D_{\text{eff}}/D_{mol}$ =0.0014 pour le matériau à l'état interméidiaire et $D_{\text{eff}}/D_{mol}$ =0.19 à l'état final. La contrainte ne pose pas de problème. Pour le problème thermique, le cas le plus critique est celui de la phase contenant le polymère EVA, dont la diffusivité thermique est de l'ordre de $10^{-7}$ m$^2$/s, à compararer à une diffusivité thermique effective de l'ordre de $10^{-6}$ m$^2$/s compte tenu de la conductivité effective variant schématiquement entre 1 et 0.1 W/m/K (cf. chap. 8) et une inertie thermique variant entre $10^6$ et $10^5$ J/m$^3$/K, de l'état intial à l'état intermédiaire. La condition $l^2 D_{\text{eff}}/L^2 D \ll 1$ est donc vérifiée grâce à la relativement bonne séparation d'échelles. Cependant, là encore, des déséquilibres notamment thermiques peuvent facilement apparaître si les pores sont de la taille des phénomènes macroscopiques. Les erreurs issues d'un équilibre thermique ou compositionnel non-vérifié ont des conséquences sur les phénomènes de transport, mais surtout, dans le cas de la pyrolyse, sur la modélisation des taux de réaction. Dans le cas de nos travaux, c'est surtout sur ces paramètres effectifs qui jouent l'hypothèse d'équilibre thermique local, dans la mesure où c'est ce qui justifie l'utilisation de taux de réaction modélisés sous la forme de lois d'Arrhénius caractérisées par mesures ATG. Le défaut d'équilibre compositionnel aurait également des conséquences importantes dans le cas où ces taux de réaction dépendraient des concentrations des différentes espèces gazeuses. C'est pourquoi il peut être nécessaire de dissocier les températures moyennes des différentes phases et de distinguer les concentrations moyennes en volume et en surface des différents constituants. Cette approche requiert en outre la caractérisation non seulement des conductivités effectives relatives à chaque phase, mais également de coefficients d'échanges entre les phases, ce qui rend le travail de modélisation beaucoup plus fastidieux.

## Hypothèse de fluide dilatable mais non-compressible

Une troisième hypothèse importante, qui n'a pas d'influence sur le processus d'homogénéisation mais qui peut être remise en cause par les caractéristiques du milieu poreux étudié, est l'hypothèse de H. 9 consistant à supposer la montée en pression dans le matériau négligeable par rapport à la pression atmosphérique, ce qui permet d'utiliser cette dernière pour calculer la densité des gaz. Or, dans le cas de la pyrolyse de mélanges EVA traité dans nos travaux, il a été montré par la simulation numérique au chapitre 10 que la surpression maximale dans le matériau est atteinte dans une zone de réaction où celui-ci est dans un état proche de son état final ; de même, les gaz produits par la pyrolyse traversent des zones où le matériau est dans son état final de dégradation. Or, la perméabilité du milieu poreux correspondant est alors de l'ordre de $10^{-11}$ m$^2$, perméabilité pour laquelle le modèle de pyrolyse prédit des surpressions qui n'excèdent pas la dizaine de millibar. Ce constat est cohérent avec les observations : dans la mesure où la matrice EVA du mélange est liquide à

l'état intermédiaire, et le résidu final est pulvérulent tout en restant cohésif en fin d'essai, il était *a priori* peu probable que d'importantes montées en pression interviennent dans le milieu. Mais là encore, ce cas fait partie des plus favorables parmi les matériaux dont on cherche à modéliser la pyrolyse. En particulier, de nombreux matériaux intumescents — typiquement le PVC — peuvent donner lieu à des montées en pression au cours de leur pyrolyse. Dans ce cas, il est nécessaire de remettre en cause l'hypothèse H. 9 et de proposer un modèle de pyrolyse compressible. Cela peut également nécessiter de modéliser avec attention les termes liés aux travaux des forces de pression dans l'équation de conservation de l'enthalpie.

### Originalité de la modélisation proposée de la conductivité effective

La première partie a également permis de préciser la notion de propriété effective en tant que moyenne volumique de propriétés locales dépendant de la morphologie du matériau. On a pu vérifier en particulier que la conductivité thermique effective, telle que définie dans le modèle de pyrolyse utilisé dans ces travaux, coïncide bien avec la conductivité effective calculée par des outils d'homogénéisation numérique à partir de la donnée de la morphologie d'un milieu poreux et la conductivité locale des différentes phases. Cette approche est différente de celle classiquement mise en œuvre dans la littérature, dans la mesure où les modèles de pyrolyse prennent plus souvent en compte des matériaux ou pseudo-matériaux (*i.e.* les états de dégradation) que les constituants. Typiquement dans le cas de la conductivité, ces modèles proposent d'évaluer la conductivité effective du milieu en tant que moyenne des propriétés effectives des différents matériaux présents localement, elles-mêmes supposées connues par une caractérisation expérimentale. L'approche proposée ici est différente : l'idée est de travailler directement à partir de l'évolution de la répartition des différents constituants du milieu pour déterminer la conductivité effective. Celle-ci ne dépend pas en premier lieu de la présence relative des différents états de dégradation, mais de l'avancement de la dégradation des différents constituants.

## Modélisation de la conductivité effective par méthodes d'homogénéisation

Cette modélisation présentée en deuxième partie constitue donc l'aspect le plus original de ces travaux. Quatre étapes ont été nécessaires pour mettre au point un modèle de conductivité effective pertinent, à savoir i) la caractérisation morphologique des deux états (intermédiaire et final) du matériau au cours de sa dégradation à l'aide d'imagerie MEB et de tomographies (chapitre 5) ; ii) le développement d'un modèle conceptuel géométrique anisotrope à double-échelle permettant de représenter l'évolution de la structure du matériau au cours de sa dégradation (chapitre 6) ; iii) l'évaluation de la conductivité effective du solide apparent du matériau du point de vue de les tomographies (chapitre 7) ; et iv) le développement d'un modèle conceptuel évolutif de la conductivité effective du matériau valable tout au long de sa dégradation, et sa validation par comparaison au calcul direct de la conductivité sur la géométrie issue des tomographies (chapitre 8).

## Limites liées à l'exploitation des tomographies

Dans l'étape de caractérisation morphologique, l'utilisation conjointe d'images MEB (2D) et de tomographies (3D) a bien permis de mettre au point un modèle d'évolution de la morphologie du matériau. Ce modèle conduira à un modèle de conductivité effective pertinent dans la mesure où il est cohérent en lui-même, comme le montre sa validation par paliers du chapitre 8 basée sur le calcul de la conductivité à partir de différentes combinaisons de milieux poreux synthétiques ou mesurés sensés représenter le même milieu, et dans la mesure où il conduit à des résultats cohérents avec des mesures expérimentales (section 10.5). Cependant, plusieurs éléments ne plaidaient pas *a priori* en faveur d'un résultat aussi bon.

- La limite de résolution des tomographies aurait pu poser problème dans d'autres contextes. En effet, celles-ci ne permettent pas d'observer la morphologie du milieu jusqu'à l'échelle des grains d'ATH, nécessitant de passer par la modélisation d'un solide apparent. Ce problème a pu être contourné pour deux raisons. D'une part la conductivité de ce solide apparent a pu être modélisée à partir de la connaissance des conductivités de ses constituants, d'un modèle simple de morphologie sub-voxel observée par imagerie MEB et surtout d'un modèle de micro-porosité établi à partir d'arguments physiques (modèle de croissance des bulles au sein de la mésophase liquide de l'EVA). D'autre part, le contraste de conductivité entre ce solide apparent et la phase gazeuse reste raisonnable. Ces deux éléments ont donc permis de limiter les incertitudes sur le calcul de la conductivité effective du milieu.
- Un second problème a porté sur le volume des échantillons. En effet il est nécessaire qu'existe une séparation d'échelles entre la taille des plus grandes structures poreuses et la taille de l'échantillon pour que pouvoir mettre en oeuvre une procédure d'upscaling numérique. Compte tenu en outre de la nécessité d'extraire un volume parallélépipédique de ces échantillons pour réaliser un upscaling numérique à partir des tomographies, cette contrainte reste à peu près pertinente pour l'échantillon à l'état intermédiaire, mais n'est pas du tout vérifiée par l'échantillon à l'état final. Le principal problème qui peut découler de ce manque de séparation d'échelles est un plus grand degré d'incertitude sur le calcul de la conductivité effective, notamment à cause de l'influence des conditions aux limites sur la résolution du problème de Fourier et sur le calcul de la conductivité effective, comme montré en annexe A.6. Cependant, le contraste de conductivité modéré considéré pour l'upscaling numérique limite les erreurs liées à ce problème.

## Intérêt vis-à-vis de tomographies mieux résolues

Dans l'absolu, la possibilité de réaliser des tomographies portant vraiment sur un VER et disposant d'une résolution suffisante pour observer directement les grains et la micro-porosité conduirait donc à plusieurs améliorations.

En premier lieu, une meilleure résolution permettrait de définir plus facilement le seuil de niveau de gris correspondant à la distinction gaz/solide grâce à une segmentation plus précise des niveaux de gris. Cela rendrait précise la mesure de la porosité. L'amélioration de la résolution permettrait également de décrire directe-

ment toute le spectre de porosité et d'inclusions, notamment la micro-porosité et la structure 3D selon laquelle les grains sont disposés. En particulier, une meilleure caractérisation de la connectivité de ces phases sous-résolues sur les tomographies utilisées ici permettrait de mieux évaluer d'éventuels seuils de percolation. Même si les hypothèses effectuées à partir d'arguments portant d'avantage sur le schéma de dégradation du matériau et sur ses propriétés physiques, semblent validées par la comparaison des différents modèles de milieux synthétiques et réels du chapitre 8, la comparaison à un upscaling portant sur le milieu réel serait bénénfique. Enfin, l'acquisition de tomographies résolues jusqu'à la micro-structure rendrait également possible l'observation des gradients morphologiques au sein du matériau. Cela nous donnerait alors des indications sur le scénario de formation de la porosité et d'éventuelles transitions entre différents états de dégradation. Pour ces raisons, il serait également intéressant de réaliser des tomographies à d'autres moments de la dégradation du matériau réalisées sur des matériaux dégradés de manière uniforme, mais également de dégrader ces matériaux suivant une direction privilégiée pour regarder l'effet de la propagation de la dégradation sur la morphologie de l'échantillon.

Notons que, dans d'autres contextes, typiquement le calcul de la perméabilité ou de la diffusivité effective, la limite de résolution des tomographies peut avoir des conséquences plus critiques sur la qualité des résultats, dans la mesure où le contraste de propriétés locales est infini entre phase solide et phase gaz, et où l'existence de conduits à l'échelle sub-voxel peut notablement affecter les résultats, notamment lorsque la phase conductrice est proche d'un seuil de percolation. Ainsi, il faut considérer que la perméabilité ou de la diffusivité effective des deux états de dégradation intermédiaire et final évaluée par homogénéisation numérique au chapitre 9 sont probablement sous-évaluées, du fait de la probable existence de conduits non-résolus sur les tomographies. L'augmentation de la résolution sur les tomographies aurait donc un bien plus bénéfique sur le calcul de ces propriétés de transport que sur le calcul de la conductivité effective en termes de précision.

## Pistes d'évolution et d'utilisation du modèle évolutif de conductivité effective

Comme expliqué plus haut, la principale originalité de ces travaux est de proposer un modèle analytique valable tout au long de la dégradation du matériau pour la conductivité effective. Ce travail a été rendu possible par l'utilisation successive de modèles de conductivité adaptés à la morphologie des différentes échelles du matériau.

Or, ce modèle est fondé sur l'hypothèse d'une distinction stricte entre macro et méso-porosité. Il est rappelé que cette distinction provient d'observations de visu des tomographies, mais qu'elle n'est pas corroborée par les mesures de fonctions de corrélation. Une première piste d'amélioration consisterait donc à l'introduction d'une distribution continue de la taille des pores à la place de la distribution bimodale proposée ici, sur laquelle pourrait s'appuyer le calcul de la conductivité effective.

Cependant, même en l'état, le modèle de conductivité effective évolutif peut être facilement utilisé dans un périmètre étendu par rapport aux travaux présentés ici. Comme montré aux chapitres 7 et 8, ce modèle peut d'ores et déjà être utilisé pour étudier l'effet d'incertitudes sur l'intumescence du matériau et la fraction volumiques de grains d'ATH dans le mélange initial. Ce modèle peut donc facilement donner des informations sur la conductivité de mélanges issus du même type de procédé (inclusion de grains dans une matrice) pour des paramètres différents (nature du matériau, nature, taille et fraction volumique des grains, modèle d'évolution de la porosité, etc.).

Ce modèle peut également être utilisé pour caractériser d'autres propriétés effectives dont le calcul est analogue à celui de la conductivité — typiquement la diffusivité effective ou la perméabilité issue de l'upscaling de la loi de Darcy supposée représenter localement l'écoulement. En particulier, une comparaison de ce modèle avec les résolutions directes présentées en section 9 donnerait des indications sur la pertinence des valeurs avancées dans le cadre de ces travaux, et donc sur la sensibilité du modèle conceptuel aux incertitudes liées à la méconnaissance de la micro-structure. Cela revient en réalité à faire le travail effectué pour différents contrastes de conductivité dans le cadre de ces travaux pour un contraste de conductivité infini. Notons qu'un premier exemple d'extension de l'utilisation du modèle conceptuel a d'ailleurs été réalisée dans le cadre de ces travaux pour évaluer l'émissivité de surface (chapitre 9), et a permis de révéler la forte influence de la porosité sur ce paramètre effectif qui est en outre déterminant dans l'évaluation du bilan thermique à la surface de l'échantillon. Il serait donc intéressant de confronter ces résultats à des résultats de simulation numérique ou à de mesures expérimentales.

## Avancées relatives à la simulation de la pyrolyse

La dernière partie de ces travaux, en réalité le chapitre 10, a porté sur la simulation numérique de la pyrolyse des mélanges EVA-ATH à l'aide du modèle détaillé au chapitre 2 et à la comparaison de ces résultats numériques à des résultats d'essais de dégradation effectués sous cône calorimètre. Or, d'emblée, ce travail s'est heurté à la dispersion entre différents résultats expérimentaux de la littérature portant sur des mélanges EVA-ATH *a priori* très similaires dans des conditions typiques d'essais normalisés sous cône calorimètre. C'est pourquoi une étude de sensibilité numérique a été effectuée pour déterminer l'effet respectif d'incertitudes sur les différents paramètres du problème, en faisant la distinction entre les paramètres liés aux matériaux et les paramètres liés aux effets de système, c'est-à-dire en fait aux conditions aux limites à imposer.

Or, il a été montré que, du côté des propriétés effectives intervenant dans le modèle de pyrolyse, l'étude des mélanges EVA-ATH correspond au cas favorable où certaines propriétés mal connues (perméabilité, diffusivité effective) n'ont aucune influence sur le taux de perte de masse, et où toutes les autres propriétés (conductivité effective, taux de dégradation moyens, dans une certaine esure émissivité de surface) sont relativement bien connues. Dans ce contexte, l'étude de sensibilité relative aux effets des incertitudes de composition et d'intumescence du matériau sur

la conductivité effective ne semble pas pouvoir expliquer la dispersion des résultats expérimentaux. En revanche, cette étude de sensibilité a montré que les effets de système, en particulier la méconnaissance des propriétés thermiques des matériaux isolants appliqués en fond de porte-échantillon lors des essais sous cône, pouvaient expliquer en partie une forte dispersion des résultats expérimentaux.

Or, une première série de simulations sur des cas nécessitant de recaler les paramètres thermiques — mal connus — de l'isolant a été effectuée. Il faut garder en tête que le bon accord obtenu peut parfaitement être issu d'une compensation d'erreur. Un argument qui penche cependant sur la pertinence de ces résultats est le fait que le recalage effectué sur une seule valeur de flux imposé donne de bons résultats dans le cas des autres flux, même si demeure une incertitude sur l'effet de la rétroaction thermique de la flamme sur la surface de l'échantillon. Une deuxième simulation a porté sur un cas plus pratique d'essai sous cône calorimètre en atmosphère neutre pour lequel les propriétés de l'isolant en face arrière de l'échantillon étaient connues. Après s'être assurés que le modèle de conductivité effective développé dans le cadre des présents travaux était en bon accord avec les mesures effectuées sur le mélange EVA-ATH testé, après avoir circonscrit autant que possible les incertitudes liées aux effets de système, les simulations ont malgré tout conduit à calculer un taux de perte de masse plus fort que celui mesuré. La principale source restante d'incertitudes est donc liée à la cinétique de la dégradation, et en particulier à trois phénomènes difficiles à quantifier exactement : la superposition d'une première étape de dégradation de l'EVA (négligée ici) sur la déshydratation de l'ATH ; la cinétique peut-être plus lente que supposé ici de la déshydratation de l'ATH ; et la possible interaction chimique entre une partie des volatiles de dégradation de l'EVA et le milieu poreux résiduel.

Cette démarche de simulation proposée en fin de thèse peut donc conduire à un certain nombre d'extensions.

Concernant sur les effets chimiques négligés, ceux-ci peuvent facilement être intégrés à la modélisation de la pyrolyse. Cependant cette intégration comporte deux freins. D'une part ces effets sont difficilement quantifiables. Ils devraient donc être étudiés sous l'angle d'une étude de sensibilité. Mais d'autre part, nous avons vu que le modèle de porosité évolutive, notamment pour ce qui concerne le milieu sous-résolu, dépend d'hypothèses relatives au mécanisme de dégradation des différents constituants. Pour garder la cohérence de notre modélisation, il faudrait donc vérifier que les modifications du schéma de dégradation du matériau restent compatible avec la modélisation évolutive de la porosité et donc de la conductivité. Notamment, peut se poser le problème d'une dégradation prématurée de l'EVA qui pourrait modifier le scénario d'apparition de la porosité.

D'autre part, il serait intéressant de caractériser de manière systématique l'effet de différences de composition initiale des matériaux sur les taux de perte de masse, grâce à l'utilisation du modèle conceptuel évolutif qui donne facilement accès à la conductivité effective pour ces matériaux modifiés. De manière plus générale, les présents travaux ont montré l'intérêt pratique de l'établissement d'un modèle conceptuel va-

lable tout au long de la dégradation d'une classe de matériaux, dans la mesure où ce type de modèle facilite grandement l'étude de ses propriétés effectives et permet de caractériser rapidement leur sensibilité à des modifications de composition.

En revanche, il faut garder à l'esprit que l'utilisation d'un modèle de pyrolyse homogénéisé pour l'étude des mélanges EVA-ATH s'est révélée pertinente dans la mesure où les propriétés morphologiques ne présentent pas d'incompatibilités trop flagrantes vis-à-vis des hypothèses d'établissement du modèle. Ce matériau est faiblement intumescent, la morphologie de ses résidus présente des pores de taille raisonnable par rapport aux dimensions d'un échantillon testé. Il n'en serait pas ainsi pour de nombreux autres matériaux charbonneux, au premier rang desquels le PVC, lui aussi intervenant dans la fabrication de câbles utilisés dans les installations nucléaires. Dans ce cas, l'utilisation du modèle de pyrolyse dans sa forme présente se heurterait à deux écueils : le caractère peu pertinent de l'hypothèse de séparation d'échelles, et surtout l'effet, négligé ici, des transferts radiatifs dans les résidus poreux. Pour le premier problème, un recours à la simulation directe permettrait de déterminer si malgré tout des propriétés effectives peuvent être caractérisées. Pour le second, la démarche d'upscaling numérique et le développement des modèles de milieux poreux évolutifs pourraient être étendues à l'étude des propriétés radiatives effectives.

# Bibliographie


[1] P. Zavaleta, S. Charbaut, G. Basso, and L. Audouin. Multiple horizontal cable tray fire in open atmosphere. In Interscience Communications Limited, editor, Proceedings of the Fire and Materials 2013 Conference, volume 13, pages 57–68. Interscience Communications Limited, Interscience Communications Limited, 2013.

[2] P. Zavaleta and L. Audouin. Cable tray fire tests in a confined and mechanically ventilated facility. Fire and Materials, pages 1–16, jul 2017.

[3] L. Audouin, H. Pretrel, and P. Zavaleta. Oecd prisme 2 fire research project (2011-2016) current status and perspectives. In 13th International Seminar on Fire Safety in Nuclear Power Plants And Installations (SMIRT 22 - Post Conference Seminar), Columbia-SC (USA), 2013.

[4] K. B. Mc Grattan, A. Lock, N. Marsh, M. R. Nyden, M. Price, A. B. Morgan, M. Galaska, and K. Schenck. Cable heat release, ignition, and spread in tray installations during fire (christifire) - volume 1 : Horizontal trays. NUREG Report CR-7010, Vol. 1, Office of Nuclear Regulatory Research, 2010.

[5] V. Babrauskas. Estimating large pool fire burning rates. Fire Technology, 19 :251–261, 1983.

[6] M. J. Peatross and C. L. Beyler. Ventilation effects on compartment fire characterization. In International Symposium of Fire Safety Science, pages 403–414. IAFSS, 1997.

[7] D. Alibert, M. Coutin, M. Mense, Y. Pizzo, and B. Porterie. Effect of oxygen concentration on the combustion of horizontally-oriented slabs of pmma. In 11th International Symposium on Fire Safety Science. IAFSS, 2017.

[8] B. T. Lee. Heat release rate characteristics of some combustible fuel sources in nuclear power plants. Technical Report NBSIR-85-3195, National Bureau of Standards, 1985.

[9] Fire PRA methodology for nuclear power facilities, nureg/cr-6850 edition, 2004.

[10] J. G. Quintière. Surface flame spread. National Fire Protection Association, 2002.

[11] K. B. Mc Grattan, S. Hostikka, R. Mc Dermott, J. Floyd, C. Weinschenk, and K. Overholt. Fire dynamics simulator technical reference guide (version 6) - volume 1 : Mathematical model. Technical Report NIST Special Publication 1018-1, National Institute of Standards and Technology, 2017.

[12] K. B. Mc Grattan, S. Hostikka, R. Mc Dermott, J. Floyd, C. Weinschenk, and K. Overholt. Fire dynamics simulator technical reference guide (version 6) -

volume 2 : Verification. Technical Report NIST Special Publication 1018-2, National Institute of Standards and Technology, 2017.

[13] K. B. Mc Grattan, S. Hostikka, R. Mc Dermott, J. Floyd, C. Weinschenk, and K. Overholt. Fire dynamics simulator technical reference guide (version 6) - volume 3 : Validation. Technical Report NIST Special Publication 1018-3, National Institute of Standards and Technology, 2017.

[14] Yi Wang, Prateep Chatterjee, and John L. De Ris. Large eddy simulation of fire plumes. Proceedings of the Combustion Institute, 33(2) :2473–2480, 2011.

[15] C. J. Wang, J. X. Wen, and Z. B. Chen. Simulation of large-scale lng pool fires using firefoam. Combustion Science and Technology, 186(10-11) :1632–1649, 2014.

[16] F. Babik, J. C. Latché, G. Boyer, Lapuerta, S. Vaux, and L. Audouin. ISIS 5.0.0 : Physical modelling. Technical report, IRSN/PSN-RES/SA2I/LIE, 2017.

[17] F. Babik, J. C. Latché, G. Boyer, Lapuerta, S. Vaux, and L. Audouin. ISIS 5.0.0 : Validation. Technical report, IRSN/PSN-RES/SA2I/LIE, 2017.

[18] S. Suard, S. Forestier, and S. Vaux. Toward predictive simulations of pool fires in mechanically ventilated compartments. Fire Safety Journal, 61 :54–64, 2013.

[19] S. Bascou, P. Zavaleta, and F. Babik. Cable tray fire tests simulations in open atmosphere and in confined and mechanically ventilated compartments with the calif3s/isis cfd software. Fire and Materials, Pre-print, 2019.

[20] ISO. Sécurité au feu - vocabulaire. Organisation internationale de normalisation, 13943 :2017, 2017.

[21] Sophie Duquesne and Thomas Rogaume. Decomposition thermique des solides. Ecole des Sciences des Incendies et Applications (ESIA 2018), 2018.

[22] Ferouz MOHAMED. Caractérisation des propriétés thermiques, thermocinétiques et topographiques de résidus de combustion. Technical report, IMT Mines Alès, Alès, 2018.

[23] S. I. Stoliarov, S. Crowley, R. N. Walters, and R. E. Lyon. Prediction of the burning rates of charring polymers. Combustion and Flame, 157 :2024–2034, 2010.

[24] Romain Meinier. Étude expérimentale et analytique de la propagation du feu sur des câbles électriques. Technical report, IMT Mines Alès, Alès, 2016.

[25] Aurélien Thiry-Muller. Modélisation de la décomposition thermique des solides. PhD thesis, Université de Lorraine, 2018. Thèse de doctorat dirigée par Pascal Boulet.

[26] T. Rogaume, L. Bustamante Valencia, E. Guillaume, F. Richard, J. Luche, G. Rein, and J. Luis Torero. Development of the thermal decomposition mechanism of polyether polyurethane foam using both condensed and gas-phase release data. Combustion Science and Technology, 183 :627–644, 2011.

[27] Girardin Bertrand, Fontaine Gaelle, Duquesne Sophie, Forsth Michael, and Bourbigot Serge. Characterization of thermo-physical properties of eva/ath : Application to gasification experiments and pyrolysis modeling. Materials (Basel), 161 :7837–7863, 2015.

[28] R. E. Lyon and R. N. Walters. Pyrolysis combustion flow calorimetry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71 :27–46, 2004.

[29] Silas Gustafsson. Device for measuring thermal properties of a test substance — the transient plane source (tps) method, 1991.

[30] Michael Försth and Arne Roos. Absorptivity and its dependence on heat source temperature and degree of thermal breakdown. Fire and Materials, 35(5) :285–301, 2011.

[31] N. Bal, J. Raynard, G. Rein, J.L. Torero, M. Försth, P. Boulet, G. Parent, Z. Acem, and G. Linteris. Experimental study of radiative heat transfer in a translucent fuel sample exposed to different spectral sources. International Journal of Heat and Mass Transfer, 61 :742 – 748, 2013.

[32] Pascal Boulet, Jonathan Gerardin, Zoubir Acem, Gilles Parent, Anthony Collin, Y. Pizzo, and B. Porterie. Optical and radiative properties of clear PMMA samples exposed to a radiant heat flux. International Journal of Thermal Sciences, 82 :1 – 8, 2014.

[33] A. Tewarson. Generation of Heat and Chemical Compounds in Fires. National Fire Protection Association, 2002.

[34] C. W. Lautenberger. A Generalized Pyrolysis Model for Combustible Solids. Mechanical engineering, University of California, Berkeley, 2007.

[35] C. W. Lautenberger and A. C. Fernandez-Pello. Generalized pyrolysis model for combustible solids. Fire Safety Journal, 44 :819–839, 2009.

[36] S. I. Stoliarov, S. Crowley, R. E. Lyon, and G. T. Linteris. Prediction of the burning rates of non-charring polymers. Combustion and Flame, 156 :1068–1083, 2009.

[37] J. Li and S. I. Stoliarov. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for non-charring polymers. Combustion and Flame, 160 :1287–1297, 2013.

[38] Jing Li and Stanislav I. Stoliarov. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for charring polymers. Polymer Degradation and Stability, pages –, 2013.

[39] A.Yu. Snegirev, V.A. Talalov, V.V. Stepanov, and J.N. Harris. A new model to predict pyrolysis, ignition and burning of flammable materials in fire tests. Fire Safety Journal, 59 :132 – 150, 2013.

[40] A. Kacem, M. Mense, Y. Pizzo, G. Boyer, S. Suard, P. Boulet, G. Parent, and B. Porterie. A fully coupled fluid/solid model for open air combustion of horizontally-oriented pmma samples. Combustion and Flame, 170 :'135–147', 2016.

[41] Bertrand Girardin, Gaëlle Fontaine, Sophie Duquesne, Michael Försth, and Serge Bourbigot. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for flame retarded materials : Application to eva/ath/nc. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 124, 02 2017.

[42] D. Alibert. Effet de la sous-oxygénation sur les paramètres de combustion. PhD thesis, Aix-Marseille Université, 2017.

[43] Joshua D. Swann, Yan Ding, Mark B. McKinnon, and Stanislav I. Stoliarov. Controlled atmosphere pyrolysis apparatus ii (capa ii) : A new tool for analysis of pyrolysis of charring and intumescent polymers. Fire Safety Journal, 91 :130 – 139, 2017. Fire Safety Science : Proceedings of the 12th International Symposium.

[44] Gillian Leplat and Valentin Biasi. Etude expérimentale et numérique de la dégradation laser des matériaux composites aéronautiques stratifiés. In Congrès de la Société Française de thermique, mai 2015.

[45] E. P. Chang and R. Salowey. Pyrolysis of poly(vinyl chloride). Journal of Polymer Science, 17 :2927–2941, 1974.

[46] A. Marcilla and M. Beltrán. Thermogravimetric kinetic study of poly(vinyl chloride) pyrolysis. Polymer Degradation and Stability, 48(2) :219 – 229, 1995.

[47] Ian C. McNeill, Livia Memetea, and William J. Cole. A study of the products of pvc thermal degradation. Polymer Degradation and Stability, 49(1) :181 – 191, 1995.

[48] Rosa Miranda, Jin Yang, Christian Roy, and Cornelia Vasile. Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing pvc i. kinetic study. Polymer Degradation and Stability, 72(3) :469 – 491, 2001.

[49] Rosa Miranda, Jin Yang, Christian Roy, and Cornelia Vasile. Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing pvc ii : Product analysis. Polymer Degradation and Stability, 66(1) :108–125, 1999.

[50] Yannick Soudais, Ludivine Moga, Jaroslav Blazek, and Florent Lemort. Coupled dta-tga-ft-ir investigation of pyrolytic decomposition of eva, pvc and cellulose. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78(1) :46 – 57, 2007.

[51] Z. Al-Hassany, A. Genovese, and Shanks R. A. Fire-retardant and fire-barrier poly(vinyl acetate) composites for sealant application. eXPRESS Polymer Letters, 4(2) :79–93, 2010.

[52] Pedro E. Sánchez-Jiménez, Antonio Perejón, José M. Criado, María J. Diánez, and Luis A. Pérez-Maqueda. Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). Polymer, 51(17) :3998 – 4007, 2010.

[53] J. Li, J. Gong, and S. I. Stoliarov. Development of pyrolysis models for charring polymers. Polymer Degradation and Stability, 115 :138 – 152, 2015.

[54] Sachin Kumar and R. K. Singh. Thermolysis of high-density polyethylene to petroleum products. Journal of Petroleum Engineering, 28(9), 2013.

[55] Jerzy Walendziewski and Mieczysław Steininger. Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines. Catalysis Today, 65(2) :323 – 330, 2001. Catatysis for Refining and Fuels Reformulation.

[56] Roberto Aguado, Gorka Elordi, Aritz Arrizabalaga, Maite Artetxe, Javier Bilbao, and M. Olazar. Principal component analysis for kinetic scheme proposal in the thermal pyrolysis of waste hdpe plastics. Chemical Engineering Journal, 254 :357 – 364, 2014.

[57] J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, and A. Marcilla. Dsc and tga study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixtures of pe and eva copolymer with a crosslinking agent. Polymer, 47(24) :8194 – 8202, 2006.

[58] Xiao Mei Shi, Jinglai Zhang, Junxun Jin, and Shiuh-Yung James Chen. Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents. eXPRESS Polymer Letters, 2(9) :623–629, 2008.

[59] Oriane Cérin, Sophie Duquesne, Gaëlle Fontaine, Andreas Roos, and Serge Bourbigot. Thermal degradation of elastomeric vulcanized poly(ethylene-co-vinyl acetate) (evm) : Chemical and kinetic investigations. Polymer Degradation and Stability, 96(10) :1812 – 1820, 2011.

[60] Carmen Hoffendahl, Sophie Duquesne, Gaëlle Fontaine, Frank Taschner, Martin Mezger, and Serge Bourbigot. Decomposition mechanism of fire retarded ethylene vinyl acetate elastomer (eva) containing aluminum trihydroxide and melamine. Polymer Degradation and Stability, 113 :168 – 179, 2015.

[61] Artur Witkowski, Bertrand Girardin, Michael Försth, Fiona Hewitt, Gaëlle Fontaine, Sophie Duquesne, Serge Bourbigot, and T. Richard Hull. Development of an anaerobic pyrolysis model for fire retardant cable sheathing materials. Polymer Degradation and Stability, 113 :208 – 217, 2015.

[62] Rodolphe Sonnier, Amandine Viretto, Loïc Dumazert, Marc Longerey, Sylvain Buonomo, Benjamin Gallard, Claire Longuet, Florian Cavodeau, Raphaël Lamy, and Andrea Freitag. Fire retardant benefits of combining aluminum hydroxide and silica in ethylene-vinyl acetate copolymer (eva). Polymer Degradation and Stability, 128 :228 – 236, 2016.

[63] Fiona Hewitt, Diana Eid Rhebat, Artur Witkowski, and T. Richard Hull. An experimental and numerical model for the release of acetone from decomposing eva containing aluminium, magnesium or calcium hydroxide fire retardants. Polymer Degradation and Stability, 127 :65 – 78, 2016. Special Issue on Thermophysical Properties, Thermal Stability and Fire Retardancy of Polymers Blends and Filled Polymers.

[64] Abhishek Bhargava, Patrick Van Hees, Bjarne Husted, Antonio Rodolfo Junior, and Corina Neumeister. Performance analysis of a heat transfer and sub-grid chemical reaction distributed activation energy model for fire simulations. Journal of Fire Sciences, 37(1) :18–46, 2019.

[65] Anna Matala and Simo Hostikka. Pyrolysis modelling of pvc cable materials. In Fire Safety Science — Proceedings of the tenth international symposium, pages 917–930, 2011.

[66] Joshua D. Swann, Yan Ding, and Stanislav I. Stoliarov. Characterization of pyrolysis and combustion of rigid poly(vinyl chloride) using two-dimensional modeling. International Journal of Heat and Mass Transfer, 132 :347 – 361, 2019.

[67] Florian Cavodeau, Rodolphe Sonnier, Belkacem Otazaghine, José-Marie Lopez-Cuesta, and Christelle Delaite. Ethylene-vinyl acetate copolymer/aluminium trihydroxide composites : A new method to predict the barrier effect during cone calorimeter tests. Polymer Degradation and Stability, 120 :23 – 31, 2015.

[68] Sarang V. Muley and Nuggehalli M. Ravindra. Emissivity of electronic materials, coatings, and structures. JOM, 66(4) :616–636, Apr 2014.

[69] Olivier Rozenbaum, Domingos De Sousa Meneses, and Patrick Echegut. Texture and porosity effects on the thermal radiative behavior of alumina ceramics. International Journal of Thermophysics, 30(2) :580–590, Apr 2009.

[70] Aleksey V. Lisitsyn, Leonid A. Dombrovsky, Vladimir Ya. Mendeleyev, Anatoly V. Grigorenko, Mikhail S. Vlaskin, and Andrey Z. Zhuk. Near-infrared optical properties of a porous alumina ceramics produced by hydrothermal oxidation of aluminum. Infrared Physics & Technology, 77 :162 – 170, 2016.

[71] D Demange, M Bejet, and B Dufour. New methods for measuring the thermal emissivity of semi-transparent and opaque materials. Technical report, ONERA, 01 2006.

[72] N. Bal. Uncertainty and complexity in pyrolysis modelling. PhD thesis, University of Edinburgh, 2012.

[73] Zohreh Ghorbani, Robert Webster, Mariano Lázaro, and Arnaud Trouvé. Limitations in the predictive capability of pyrolysis models based on a calibrated semi-empirical approach. Fire Safety Journal, 61 :274 – 288, 2013.

[74] C. Lautenberger, G. Rein, and C. Fernandez-Pello. The application of a genetic algorithm to estimate material properties for fire modeling from bench-scale fire test data. Fire Safety Journal, 41 :204–14, 2006.

[75] M. Chaos, M. M. Khan, N. Krishnamoorthy, J. L. De Ris, and S. B. Dorofeev. Bench-scale flammability experiments : Determination of material properties using pyrolysis models for use in cfd fire simulations. Interflam 2010, pages 697–708, 2010.

[76] Marcos Chaos, Mohammed M. Khan, Niveditha Krishnamoorthy, John L. de Ris, and Sergey B. Dorofeev. Evaluation of optimization schemes and determination of solid fuel properties for cfd fire models using bench-scale pyrolysis tests. Proceedings of the Combustion Institute, 33(2) :2599 – 2606, 2011.

[77] Chris Lautenberger and A. Fernandez-Pello. Optimization algorithms for material pyrolysis property estimation. Fire Safety Science, 10 :751–764, 01 2011.

[78] Nicolas Bal and Guillermo Rein. On the effect of inverse modelling and compensation effects in computational pyrolysis for fire scenarios. Fire Safety Journal, 72 :68 – 76, 2015.

[79] A. Matala, C. Lautenberger, and S. Hostikka. Generalized direct method for pyrolysis kinetic parameter estimation and comparison to existing methods. Journal of Fire Sciences, 30 :339–356, 2012.

[80] H. Vahabi, Q. Lin, C. Vagner, M. Cochez, M. Ferriol, and P. Laheurte. Investigation of thermal stability and flammability of poly(methylmethacrylate) composites by combination of app with zro2, sepiolite or mmt. Polymer Degradation and Stability, 124 :60–67, 2016.

[81] Gizem Okyay, Anil D. Naik, Fabienne Samyn, Maude Jimenez, and Serge Bourbigot. Fractal conceptualization of intumescent fire barriers, toward simulations of virtual morphologies. Scientific Reports, 9, 2019.

[82] P. M. Adler. Porous Media : Geometry and Transports. Butterworth-Heinemann, 1992.

[83] S. Whitaker. The Method of Volume Averaging. Kluwer Academic Publishers, 1999.

[84] Yohan Davit, Christopher G. Bell, Helen M. Byrne, Lloyd A.C. Chapman, Laura S. Kimpton, Georgina E. Lang, Katherine H.L. Leonard, James M. Oliver, Natalie C. Pearson, Rebecca J. Shipley, Sarah L. Waters, Jonathan P. Whiteley, Brian D. Wood, and Michel Quintard. Homogenization via formal multiscale asymptotics and volume averaging : How do the two techniques compare ? Advances in Water Resources, 62, Part B(0) :178 – 206, 2013.

[85] J.R. Willis. Bounds and self-consistent estimates for the overall properties of anisotropic composites. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 25(3) :185 – 202, 1977.

[86] M. Kaviany. Principles of Heat Transfer in Porous Media. Mechanical Engineering Series. Springer, second edition, 1995.

[87] J.-F. Clouet. The rosseland approximation for radiative transfer problems in heterogeneous media. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 58(1) :33 – 43, 1997.

[88] H. Cheng and S. Torquato. Effective conductivity of periodic arrays of spheres with interfacial resistance. Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 453(1956) :145–161, 1997.

[89] S. Torquato. Random Heterogeneous Materials - Microstructure and Macroscopic Properties, volume 16 of Interdisciplinary Applied Mathematics. Springer, first edition, 2002.

[90] Karol Pietrak and T.S. Wisniewski. A review of models for effective thermal conductivity of composite materials. J. Power Technol., 95 :14–24, 01 2014.

[91] Sylvie Grandjean, Joseph Absi, and David Smith. Numerical calculations of the thermal conductivity of porous ceramics based on micrographs. Journal of The European Ceramic Society - J EUR CERAM SOC, 26 :2669–2676, 09 2006.

[92] Moran Wang and Ning Pan. Modeling and prediction of the effective thermal conductivity of random open-cell porous foams. International Journal of Heat and Mass Transfer, 51(5) :1325 – 1331, 2008.

[93] O. Gerbaux, F. Buyens, V.V. Mourzenko, A. Memponteil, A. Vabre, J.-F. Thovert, and P.M. Adler. Transport properties of real metallic foams. Journal of Colloid and Interface Science, 342(1) :155 – 165, 2010.

[94] J.E.J. Staggs. Thermal conductivity estimates of intumescent chars by direct numerical simulation. Fire Safety Journal, 45(4) :228 – 237, 2010.

[95] J.-F. Thovert and P. M. Adler. Grain reconstruction of porous media : Application to a bentheim sandstone. Phys. Rev. E, 83 :056116, May 2011.

[96] G. Debenest. Simulation numérique tridimensionnelle, à la microéchelle, de la combustion en lit fixe de schistes bitumineux. PhD thesis, Université de Poitiers, 2003.

[97] G. Debenest, V. V. Mourzenko, and J. F. Thovert. Smouldering in fixed beds of oil shale grains : governing parameters and global regimes. Combustion Theory and Modelling, 9(2) :301–321, 2005.

[98] G. Debenest, V. V. Mourzenko, and J.-F. Thovert. Three-dimensional microscale numerical simulation of smoldering process in heterogeneous porous media. Combustion Science and Technology, 180(12) :2170–2185, 2008.

[99] M. Elayeb. Modélisation à l'échelle microscopique de transports avec réaction en milieu poreux : Combustion en lit fixe. PhD thesis, ENSMA, 2008.

[100] M. Elayeb, Gerald Debenest, Valeri Mourzenko, and Jean-Francois Thovert. 3d microscale simulation of smoldering. In Sixth Mediterranean Combustion Symposium, 06 2009.

[101] H. C. Kung. A mathematical model of wood pyrolysis. Combustion and Flame, 18 :185–195, 1972.

[102] K.D. Steckler, T. Kashiwagi, H.R. Baum, and K. Kanemaru. Analytical model for transient gasification of noncharring thermoplastic materials. Fire Safety Science, 3 :895–904, 1991.

[103] C. Qian, H. Ishida, and K. et Saito. Upward flame spread along the vertical corner walls. Technical Report NBS-GCR-94-648, National Institute of Standards and Technology, 1994.

[104] B. Moghtaderi, V. Novozhilov, D.F. Fletcher, and J.H. Kent. An integral model for the pyrolysis of non-charring materials. International Association for Fire Safety Science, 2, 2006.

[105] A. Atreya. Pyrolysis, ignition and fire spread on horizontal surfaces of wood. PhD thesis, Cambridge, MA, Harvard University, 1983.

[106] Y. Chen, M.A. Delichatsios, and V. Motvalli. Material pyrolysis properties, part i : An integral model for one-dimensional transient pyrolysis of charring and non-charring materials. Combustion Science and Technology, 88(5-6) :309–328, 1993.

[107] C. Di Blasi. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. Progress in Energy and Combustion Science, 34 :47–90, 2008.

[108] Talal Fateh, Thomas Rogaume, Jocelyn Luche, Franck Richard, and Florent Jabouille. Characterization of the thermal decomposition of two kinds of plywood with a cone calorimeter – ftir apparatus. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 107 :87–100, 5 2014.

[109] T. Fateh, T. Rogaume, and F. Richard. Multi-scale modeling of the thermal decomposition of fire retardant plywood. Fire Safety Journal, 64 :36 – 47, 2014.

[110] Benjamin Batiot, Jocelyn Luche, and Thomas Rogaume. Thermal and chemical analysis of flammability and combustibility of fir wood in cone calorimeter coupled to ftir apparatus. Fire and Materials, 38(3) :418–431, 2014.

[111] S. W. Baek, T. Y. Kim, and C. R. Kaplan. Ignition phenomenon of solid fuel in a confined rectangular enclosure. Int. J. Heat Mass Transf., 40(1) :89–99, 1997.

[112] Antonio Galgano and Colomba Di Blasi. Modeling wood degradation by the unreacted-core-shrinking approximation. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42(10) :2101–2111, 2003.

[113] Takashi Kashiwagi and Thomas J. Ohlemiller. A study of oxygen effects on nonflaming transient gasification of pmma and pe during thermal irradiation. In Nineteenth Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, pages 815–823, 1982.

[114] A. Kacem. Modélisation numérique de la pyrolyse en atmosphères normalement oxygénée et sous-oxygénée. PhD thesis, Aix-Marseille Université, 2016.

[115] Gandhi P. D. and A. M. Kanury. Criterion for spontaneous ignition of radiantly heated organic solids. Combust. Sci. Technol., 50(4-6) :233–254, 1986.

[116] Y.A Sohn, S.W.A Baek, and T.B Kashiwagi. Transient modeling of thermal degradation in non-charring solids. Combustion science and technology, 145(1) :83–108, 1999.

[117] Germain Boyer. Fully coupled cfd simulation of the pyrolysis of non-charring polymers : A predictive approach. Fire Safety Journal, 91 :208–217, 2017. Fire Safety Science : Proceedings of the 12th International Symposium.

[118] Colomba Di Blasi. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. Progress in Energy and Combustion Science, 19(1) :71 – 104, 1993.

[119] Morten G Groenli. A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass. PhD thesis, NTNU, Dec 1996.

[120] S. Salvador, M. Quintard, and C. David. Combustion of a substitution fuel made of cardboard and polyethylene : influence of the mix characteristics—modeling. Fire and Materials, 32(7) :417–444, 2008.

[121] Nguyen Khac Tien. Dégradation thermique de matériaux solides poreux exposés au feu — Simulation numérique avec prise en compte des processus chimiques et des mécanismes de transfert. PhD thesis, Institut P', 2014.

[122] V. Pozzobon. Biomass gasification under high solar heat flux. PhD thesis, Ecole des Mines d'Albi, 2015.

[123] S. I. Stoliarov and R. E. Lyon. Thermo-kinetic model of burning for pyrolyzing materials. In Fire Safety Science—Proceedings of the Ninth International Symposium, pages 1141–1152, 2008.

[124] J. Li, J. Gong, and S. I. Stoliarov. Gasification experiments for pyrolysis model parameterization and validation. International Journal of Heat and Mass Transfer, 77 :738–744, 2014.

[125] Isaac T. Leventon, Jing Li, and Stanislav I. Stoliarov. A flame spread simulation based on a comprehensive solid pyrolysis model coupled with a detailed empirical flame structure representation. Combustion and Flame, 162(10) :3884 – 3895, 2015.

[126] Valentin Biasi, Gillian Leplat, Frédéric Feyel, and Pierre Beauchêne. Heat and mass transfers within decomposing carbon fibers/epoxy resin composite materials. In 11th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, 2014.

[127] Valentin Biasi. Modélisation thermique de la dégradation d'un matériau composite soumis au feu. PhD thesis, ISAE, 2014.

[128] Jean Lachaud and Nagi Mansour. Porous-material analysis toolbox based on openfoam-extend and applications. In 44th AIAA Thermophysics Conference, 2013.

[129] Jean Lachaud and Nagi N. Mansour. Porous-material analysis toolbox based on openfoam and applications. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 28(2) :191–202, 2014.

[130] Jean Lachaud, Tom van Eekelen, James B. Scoggins, Thierry E. Magin, and Nagi N. Mansour. Detailed chemical equilibrium model for porous ablative materials. International Journal of Heat and Mass Transfer, 90 :1034 – 1045, 2015.

[131] J. Lachaud, J.B. Scoggins, T.E. Magin, M.G. Meyer, and N.N. Mansour. A generic local thermal equilibrium model for porous reactive materials submitted to high temperatures. International Journal of Heat and Mass Transfer, 108 :1406 – 1417, 2017.

[132] Stephen Whitaker. Flow in porous media i : A theoretical derivation of darcy's law. Transport in Porous Media, 1(1) :3–25, Mar 1986.

[133] R.G. Carbonell and S. Whitaker. Dispersion in pulsed systems — ii : Theoretical developments for passive dispersion in porous media. Chemical Engineering Science, 38(11) :1795 – 1802, 1983.

[134] M. Quintard and S. Whitaker. One- and two-equation models for transient diffusion processes in two-phase systems. In Advances in Heat Transfer, volume 23, pages 369–464. Academic Press, New York, 1993.

[135] J.L. Auriault and P.M. Adler. Taylor dispersion in porous media : Analysis by multiple scale expansions. Advances in Water Resources, 18(4) :217 – 226, 1995.

[136] M. Quintard, L. Bletzacker, D. Chenu, and S. Whitaker. Nonlinear, multicomponent, mass transport in porous media. Chemical Engineering Science, 61(8) :2643 – 2669, 2006.

[137] S. Whitaker. Heat and mass transfer in granular porous media. In Advances in Drying, volume 1, pages 23–61. Hemisphere, New-York, 1980.

[138] Chella, R., Lasseux, D., and Quintard, M. Multiphase, multicomponent fluid flow in homogeneous and heterogeneous porous media. Rev. Inst. Fr. Pét., 53(3) :335–346, 1998.

[139] Jean Taine, Fabien Bellet, Vincent Leroy, and Estelle Iacona. Generalized radiative transfer equation for porous medium upscaling : Application to the radiative fourier law. International Journal of Heat and Mass Transfer, 53(19) :4071 – 4081, 2010.

[140] Chen Yang, Jean-François Thovert, and Gérald Debenest. Upscaling of mass and thermal transports in porous media with heterogeneous combustion reactions. International Journal of Heat and Mass Transfer, 84 :862 – 875, 2015.

[141] Stevan Nemoda, D. Trimis, and Goran Živković. Numerical simulation of porous burners and hole plate surface burners. Thermal Science, 8 :3–17, 01 2004.

[142] Guillermo Rein, A. Carlos Fernandez-Pello, and David L. Urban. Computational model of forward and opposed smoldering combustion in microgravity. Proceedings of the Combustion Institute, 31(2) :2677 – 2684, 2007.

[143] Nickolay A. Lutsenko. Numerical model of two-dimensional heterogeneous combustion in porous media under natural convection or forced filtration. Combustion Theory and Modelling, 22(2) :359–377, 2018.

[144] K. B. Mc Grattan, S. Hostikka, J. E. Floyd, H. R. Baum, R. G. Rehm, W. E. Mell, and R. Mc Dermott. Fds technical reference guide. volume 1 : Mathematical model. Technical report, NIST, dec 2009. FDS Version 5.4.

[145] E. Theuns, J. Vierendeels, and P. Vandevelde. A moving grid model for the pyrolysis of charring materials. International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow, 12(5) :541–559, 2002.

[146] Jean Donea, Antonio Huerta, J.-Ph. Ponthot, and A. Rodríguez-Ferran. Arbitrary Lagrangian Eulerian Methods, chapter 14. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

[147] Randall McDermott, Chao Zhang, Morgan Bruns, and Salah Benkorichi. Development of 3d heat transfer and pyrolysis in fds. In Fire and Evacuation Modeling Technical Conference, 2018.

[148] T. Fateh, F. Richard, J. Zaida, T. Rogaume, and P. Joseph. Multi-scale experimental investigations of the thermal degradation of pine needles. Fire and Materials, 41(6) :654–674, 2017.

[149] Cheng Qian, Hiroki Ishida, and Kozo Saito. Upward flame spread along pmma vertical corner walls part ii : Mechanism of "m" shape pyrolysis front formation. Combustion and Flame, 99(2) :331–338, 1994. 25th Symposium (International) on Combustion Papers.

[150] Joshua D. Swann, Yan Ding, and Stanislav I. Stoliarov. Characterization of pyrolysis and combustion of rigid poly(vinyl chloride) using two-dimensional modeling. International Journal of Heat and Mass Transfer, 132 :347 – 361, 2019.

[151] E. Thibert. Modélisation de la combustion des gaines de cables électriques. Energetique, Universite de Poitiers, 1999.

[152] A. Matala and S. Hostikka. Probabilistic simulation of cable performance and water based protection in cable tunnel fires. Nuclear Engineering and Design, 241 :5263–5274, 2011. doi :10.1016/j.nucengdes.2011.09.014.

[153] Stephen Whitaker. Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media : A theory of drying. In James P. Hartnett and Thomas F. Irvine, editors, Advances in Heat Transfer, volume 13, pages 119 – 203. Elsevier, 1977.

[154] M.Kaviany. Principles of Heat transfer in Porous Media. Springer, second edition, 1995.

[155] William G. Gray. A derivation of the equations for multi-phase transport. Chemical Engineering Science, 30(2) :229 – 233, 1975.

[156] Jacob Bear and M. Yavuz Corapcioglu, editors. Heat and Mass Transfer in Porous Media, pages 121–198. Springer Netherlands, Dordrecht, 1984.

[157] M. Quintard, M. Kaviany, and S. Whitaker. Two-medium treatment of heat transfer in porous media : Numerical results for effective properties. Advances in Water Resources, 20(2–3) :77–94, 1997.

[158] Peter J. Linstrom and William G. Mallard. The nist chemistry webbook : A chemical data resource on the internet. Journal of Chemical & Engineering Data, 46(5) :1059–1063, 2001.

[159] Kuo. Principles of Combustion. John Wiley & Sons, Inc, second edition, 1986.

[160] M.F. Modest. Radiative Heat Transfer. Elsevier Science, 2013.

[161] A. Schuster. Radiation through a foggy atmosphere. Astrophys. J., 21 :1–22, 1905.

[162] K. Schwarzschild. Equilibrium of the sun's atmo. Akad Wiss Gottingen Math-Phys Kl Nachr, 195 :41–53, 1906.

[163] Henriette A., C.G. Jacquin, and P.M. Adler. The effective permeability of heterogeneous porous media. Phys. Chem. Hydrodynamics, 11 :63–80, 1989.

[164] R. Lemaitre and P. M. Adler. Fractal porous media iv : Three-dimensional stokes flow through random media and regular fractals. Transport in Porous Media, 5(4) :325–340, Aug 1990.

[165] Peter Joslin. Génération, géométrie et propriétés de transport de milieux granulaires. PhD thesis, Université de Poitiers, Poitiers, 1996.

[166] J.-F. THOVERT, J. SALLES, and P. M. ADLER. Computerized characterization of the geometry of real porous media : their discretization, analysis and interpretation. Journal of Microscopy, 170(1) :65–79, 1993.

[167] Thovert J.-F., F. Yousefian, P. Spanne, C.G. Jacquin, and P.M. Adler. Grain reconstruction of porous media : application to a low-porosity fontainebleau sandstone. Physical review. E, 63 :61307–61323, 2001.

[168] Thovert J.-F. and P.M. Adler. Grain reconstruction of porous media : Application to a bentheim sandstone. Physical review. E, 83 :056116, 2011.

[169] N. Sultanova, S. Kasarova, and I. Nikolov. Dispersion properties of optical polymers. Acta Physica Polonica A, 14(73) :585–587, 2009.

[170] M.A. Reno B.J. McBride, S. Gordon. Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species. NASA Technical Memorandum 4513, 1993.

[171] Bertrand Girardin. NUMERICAL MODELLING AND SMALL SCALE TESTING OF FIRE PERFORMANCES FOR HALOGEN-FREE CABLE. PhD thesis, Université Lille1 - Sciences et Technologies, Lille, 2016.

[172] Ki iti Horai and G. Simmons. Thermal conductivity of rock-forming minerals. Earth and Planetary Science Letters, 6(5) :359 – 368, 1969.

[173] R. W Powell, P. E Liley, and Jianye He. Thermal conductivity of selected materials. Washington : U. S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1966.

[174] O. Wiener. Die theorie des mischkorpers fur das feld des stationaren stromung. Physichen Klasse Konigl, 32 :509–604, 1912.

[175] Fengkui Li, Wei Zhu, Xian Zhang, Chuntian Zhao, and Mao Xu. Shape memory effect of ethylene–vinyl acetate copolymers. Journal of Applied Polymer Science, 71(7) :1063–1070, 1999.

[176] James G. Berryman. Relationship between specific surface area and spatial correlation functions for anisotropic porous media. Journal of Mathematical Physics, 28(1) :244–245, 1987.

[177] Gizem Okyay, Fabienne Samyn, Maude Jimenez, and Serge Bourbigot. A facile technique to extract the cross-sectional structure of brittle porous chars from intumescent coatings. Polymers, 11(4), 2019.

[178] K. J. Falconer. The Geometry of Fractal Sets. Cambridge Tracts in Mathematics. Cambridge University Press, 1985.

[179] Sophie Duquesne, Gaëlle Fontaine, Oriane Cérin-Delaval, Bastien Gardelle, Grégory Tricot, and Serge Bourbigot. Study of the thermal degradation of an aluminium phosphinate–aluminium trihydrate combination. Thermochimica Acta, 551 :175 – 183, 2013.

[180] Zhe Chen, Pengfei Fang, Hongmei Wang, Shaoping Zhang, and Shaojie Wang. Property of ethylene vinyl acetate copolymer in melting processing. Journal of Applied Polymer Science, 101(3) :2022–2026, 2006.

[181] George Gabriel Stokes. On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. Transactions of the Cambridge Philosophical Society, 9 :8–106, 1851.

[182] S. Torquato, editor. Random Heterogeneous Materials. Springer, first edition, 2002.

[183] Vadim A. Markel. Introduction to the maxwell garnett approximation : tutorial. J. Opt. Soc. Am. A, 33(7) :1244–1256, Jul 2016.

[184] Jianchao Cai, Wei Wei, Xiangyun Hu, and David A. Wood. Electrical conductivity models in saturated porous media : A review. Earth-Science Reviews, 171 :419 – 433, 2017.

[185] E Tsotsas and H Martin. Thermal conductivity of packed beds : A review. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification, 22(1) :19 – 37, 1987.

[186] Isaac I.Kantorovich and Ezra Bar-Ziv. Heat transfer within highly porous chars : a review. FUEL, 78 :279–299, 1999.

[187] Karol Pietrak and Tomasz S.Wisniewski. A review of models for effective thermal conductivity of composite materials. Journal of Power Technologies, 95(1) :14 – 24, 2015.

[188] Z. Hashin and S. Shtrikman. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. J. Appl. Phys., 33 :3125–3131, 1962.

[189] G. W. Milton. Concerning bounds on the transport and mechanical properties of multicomponent composite materials. Applied Physics A, 26 :125–130, 1981.

[190] J. C. Maxwell, editor. A Treatise on Electricity and Magnetism. Clarendon Press, first edition, 1873.

[191] J. F. Thovert, F. Wary, and P. M. Adler. Thermal conductivity of random media and regular fractals. Journal of Applied Physics, 68(8) :3872–3883, 1990.

[192] E. J. Garboczi and J. F. Douglas. Intrinsic conductivity of objects having arbitrary shape and conductivity. Phys. Rev. E, 53 :6169–6180, Jun 1996.

[193] D. J. Jeffrey and George Keith Batchelor. Conduction through a random suspension of spheres. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 335(1602) :355–367, 1973.

[194] J.F. THOVERT and A. ACRIVOS. The effective thermal conductivity of a random polydispersed suspension of spheres to order c2. Chemical Engineering Communications, 82(1) :177–191, 1989.

[195] D. A. G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. i. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen. Annalen der Physik, 416(7) :636–664, 1935.

[196] R. Landauer. Electrical conductivity in inhomogeneous media. AIP Conference Proceedings, 40 :2–43, 1978.

[197] J. Warnatz, U. Maas, and R.W. Dibble. Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation. Springer, 2006.

[198] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and B.E. Poling. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill Education, fourth edition, 1986.

[199] Carmen Hoffendahl, Gaëlle Fontaine, Sophie Duquesne, Frank Taschner, Martin Mezger, and Serge Bourbigot. The combination of aluminum trihydroxide (ath) and melamine borate (mb) as fire retardant additives for elastomeric ethylene vinyl acetate (eva). Polymer Degradation and Stability, 115 :77 – 88, 2015.

[200] J. R. Willis. Bounds and self-consistent estimates for the overall properties of anisotropic composites. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 25 :185–202, 1977.

[201] SAMUEL SUMIN SIH and JOEL W.BARLOW. The prediction of the emissivity and thermal conductivity of powder beds. Particulate Science and Technology, 22(3) :291–304, 2004.

[202] R. E. Bedford. Calculation of Effective Emissivities of Cavity Sources of Thermal Radiation, chapter 12, pages 651–772. John Wiley & Sons, Ltd, 1988.

[203] A. Ono. Methods for Reducing Emissivity Effects, chapter 10, pages 565–623. John Wiley & Sons, Ltd, 1988.

[204] C. L. Yaws. Yaws' Handbook o Thermodynamic Properties for Hydrocarbons and Chemicals. Knovel, 2009.

[205] Rodolphe Sonnier, Amandine Viretto, Loïc Dumazert, Marc Longerey, Sylvain Buonomo, Benjamin Gallard, Claire Longuet, Florian Cavodeau, Raphaël Lamy, and Andrea Freitag. Fire retardant benefits of combining aluminum hydroxide and silica in ethylene-vinyl acetate copolymer (eva). Polymer Degradation and Stability, 128 :228 – 236, 2016.

[206] Franck-Estime Ngohang, Gaëlle Fontaine, Laurent Gay, and Serge Bourbigot. Smoke composition using mlc/ftir/elpi : Application to flame retarded ethylene vinyl acetate. Polymer Degradation and Stability, 115(Complete) :89–109, 2015.

[207] Serge Bourbigot, Johan Sarazin, Fabienne Samyn, and Maude Jimenez. Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer : Reaction to fire and mechanistic aspects. Polymer Degradation and Stability, 161 :235 – 244, 2019.

[208] Florian Cavodeau, Rodolphe Sonnier, Belkacem Otazaghine, José-Marie Lopez-Cuesta, and Christelle Delaite. Ethylene-vinyl acetate copolymer/aluminium trihydroxide composites : A new method to predict the barrier effect during cone calorimeter tests. Polymer Degradation and Stability, 120 :23 – 31, 2015.

[209] Laurent Ferry. Caractérisation de résidus de combustion de câble électriques. Technical report, IMT Mines Alès, Alès, 2018.

[210] Artur Witkowski, Anna A. Stec, and T. Richard Hull. The influence of metal hydroxide fire retardants and nanoclay on the thermal decomposition of eva. Polymer Degradation and Stability, 97(11) :2231 – 2240, 2012.

[211] Abhishek Bhargava, Patrick Van Hees, Bjarne Husted, Antonio Rodolfo Junior, and Corina Neumeister. Performance analysis of a heat transfer and sub-grid chemical reaction distributed activation energy model for fire simulations. Journal of Fire Sciences, 37(1) :18–46, 2019.

[212] Fiona Hewitt, Diana Eid Rhebat, Artur Witkowski, and T. Richard Hull. An experimental and numerical model for the release of acetone from decomposing eva containing aluminium, magnesium or calcium hydroxide fire retardants. Polymer Degradation and Stability, 127 :65 – 78, 2016. Special Issue on Thermophysical Properties, Thermal Stability and Fire Retardancy of Polymers Blends and Filled Polymers.

[213] C. G. Mccoy, J. L. Tilles, and S. I. Stoliarov. Empirical model of flame heat feedback for simulation of cone calorimetry. Fire Safety Journal, 103 :38–48, 2019.

[214] Alessandro Tugnoli, Raffaela Moricone, Giordano Emrys Scarponi, and Valerio Cozzani. Effective thermal conductivity of fibrous fireproofing materials. International Journal of Thermal Sciences, 136 :107 – 120, 2019.

[215] A. Marcilla and M. Beltrán. Kinetic study of the thermal decomposition of polystyrene and polyethylene-vinyl acetate graft copolymers by thermogravimetric analysis. Polymer Degradation and Stability, 50(1) :117 – 124, 1995.

[216] X. Cai and H. Shen. Apparent activation energies of the non-isothermal degradation of eva copolymer. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 55(1) :67–76, 1999.

[217] De Paul H. Sidles and G. C. Danielson. Thermal conductivity of metals at high temperatures. Technical report, IOWA State University, 1951.

[218] Elisabeth E.C. Monteiro and Clelio Thaumaturgo. Surface phenomena and polymer miscibility of pvc/eva blends. Composites Science and Technology, 57(8) :1159 – 1165, 1997. 6th International Conference On Composite Interfaces.

[219] Ki-iti Horai. Thermal conductivity of rock-forming minerals. Journal of Geophysical Research (1896-1977), 76(5) :1278–1308, 1971.

[220] Engineering ToolBox. Water - thermal conductivity. Engineering ToolBox, 2018.

[221] A. S. Sangani and A. Acrivos. The effective conductivity of a periodic array of spheres. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 386(1791) :263–275, 1983.

[222] Spanne P., J.-F. Thovert, C.J. Jacquin, W.B. Lindquist, K.W. Jones, and P.M. Adler. Synchrotron computed microtomography of porous media. topology and transports. Phys. Rev. Lett., 14(73) :2001–2004, 1994.

# Annexe A

# Annexe

## A.1 Pré-traitements de la caractérisation de tomographie 3D

Dans cette section, on cherche à modéliser la distribution des niveaux de gris des images 3d bruitées d'un matériau diphasique(que nous avons regardé dans le chapitre 5), en vue de la détermination d'un niveau de seuillage approprié pour la binarisation. Deux groupes de tomographies ont ete utilisés dans ce travail : le premier, nommé "noir", sont les tomographies de la caractérisation sur l'échantillon à l'état intermédiaire ; le deuxième, nommé "Blanc", est la caractérisation sur le résidu final.

### A.1.1 Point de départ et objectif

1. Nous traitons des images tomographiques 3d, voxels de taille px , en niveau de gris, de matériaux binaires vide/solide[1]. Il apparaît visuellement (et cela est également suggéré par la façon dont ils ont été produits) que les matériaux sont constitués d'un solide contenant des bulles, i.e., des cavités disjointes de formes convexes (propriété utilisée dans la modélisation).
2. Le niveau de bruit est tellement important que la pdf des gris de "Noir" apparaît comme monomodale.
3. Pour réduire ce bruit, un filtrage est effectué par prise de moyenne flottante sur un volume $H$ autour de chaque voxel ($H = 81\ {P_x}^3$ pour le "Noir", $H = 19\ {P_x}^3$ pour le "Blanc"). Suite à ce traitement, un caractère bimodal apparaît clairement, bien que les pics soient étalés et se recouvrent fortement. Noter que les niveaux de gris obtenus peuvent prendre 255x81 ou 255x19 valeurs, plus finement séparées que les [0 :255] de la plage initiale.
4. Puisque les supports des prises de moyenne pour deux voxels voisins se recouvrent fortement, le filtrage réduit de facto la résolution spatiale et il est inutile de conserver la totalité des voxels. On opère donc un sous-échantillonnage,

1. En réalité, dans le cas du "Noir", le matériau est ternaire puisque le solide est un mélange de polymère et d'alumine. La résolution spatiale est largement insuffisante pour prendre ceci en compte. Nous ne considérons donc qu'une phase "solide" sans distinguer ses deux constituants. Des fluctuations locales de leurs proportions peut expliquer une part du bruit dans l'image tomographique.

en ne retenant qu'un voxel par bloc de $3^3$ voxels. On obtient ainsi une image constituée de "super-voxels" de taille $P_x = 3\ P_x$.

5. Ces super-voxels contiennent une information(bruitée) qui correspond à une intégration sur un certain volume de mesure, assimilable à une sphère de rayon $r_m$ , mal connu mais résultant de :
   - la résolution spatiale réelle de la tomographie (volume certainement plus grand que $p_x{}^3$).
   - la prise de moyenne, sur un volume $H$ proche de $P_x{}^3$ pour le "Blanc", et de 3 $P_x{}^3$ pour le "Noir".

La figure A.1 donne une illustration des pdf des gris obtenues (courbes bleues). Le caractère bimodal est visible, mais le choix du seuil à adopter pour une binarisation n'est pas évident [2]. Ce choix est pourtant critique, puisque le minimum de la pdf n'étant pas proche de zéro, la porosité résultante est très sensible à la valeur du seuil. Sa détermination est l'objet du travail qui suit, basé sur une modélisation des mécanismes qui se combinent pour donner ces pdf.

### A.1.2 Principe de la modélisation

Idéalement, les niveaux de gris dans un matériau binaire ne devraient prendre que deux valeurs, $L_p$ pour les pores et $L_s$ pour le solide (en pratique dans nos images, $L_s > L_p$). La pdf des gris serait alors la somme de deux diracs :

$$\phi(L) = \varepsilon\, \sigma(L_p) + (1 - \varepsilon)\, \sigma(L_s) \tag{A.1}$$

où $\varepsilon$ est la porosité. Toutefois, les données tomographiques sont très bruitées. L'image originale ne fait même pas apparaître l'existence de deux modes, et le filtrage opéré qui les révèle n'élimine pas tout le bruit. On s'attend donc à ce que ces deux diracs soient remplacés par des courbes en cloches.

La figure A.1 pour le "Noir" correspond assez bien à cette prédiction. Deux modes sont construits en symétrisant les parties de la pdf avant le premier maximum (mode 1, côté pores, à gauche) et après le second maximum (mode 2, côté solide, à droite). Ces parties extrêmes sont supposées fournir des estimations raisonnables du bruit entachant les données dans les régions "pores" et "solide", donc la dispersion autour de $L_p$ et $L_s$, respectivement. La somme des deux modes est assez proche de la pdf complète. Son intégrale vaut 0.956.

Toutefois, la même procédure appliquée au "Blanc" est beaucoup moins satisfaisante. Les deux modes identifiés ne rendent compte que de 71.5% de la pdf. Un très fort déficit est visible dans la partie centrale, entre les deux pics.

Nous supposons que ces niveaux de gris "manquants" résultent d'un effet de mélange, le volume d'intégration (assimilé à une sphère de rayon $r_m$) contenant un mélange de vide et de solide. Ce phénomène, évident dans le "Blanc", existe sans doute aussi dans le "Noir". La vision simple d'une pdf résultant de la somme de

2. Fixer le seuil au minimum de la pdf est le premier réflexe, mais l'analyse qui suit montre que ce n'est pas forcément une bonne idée.

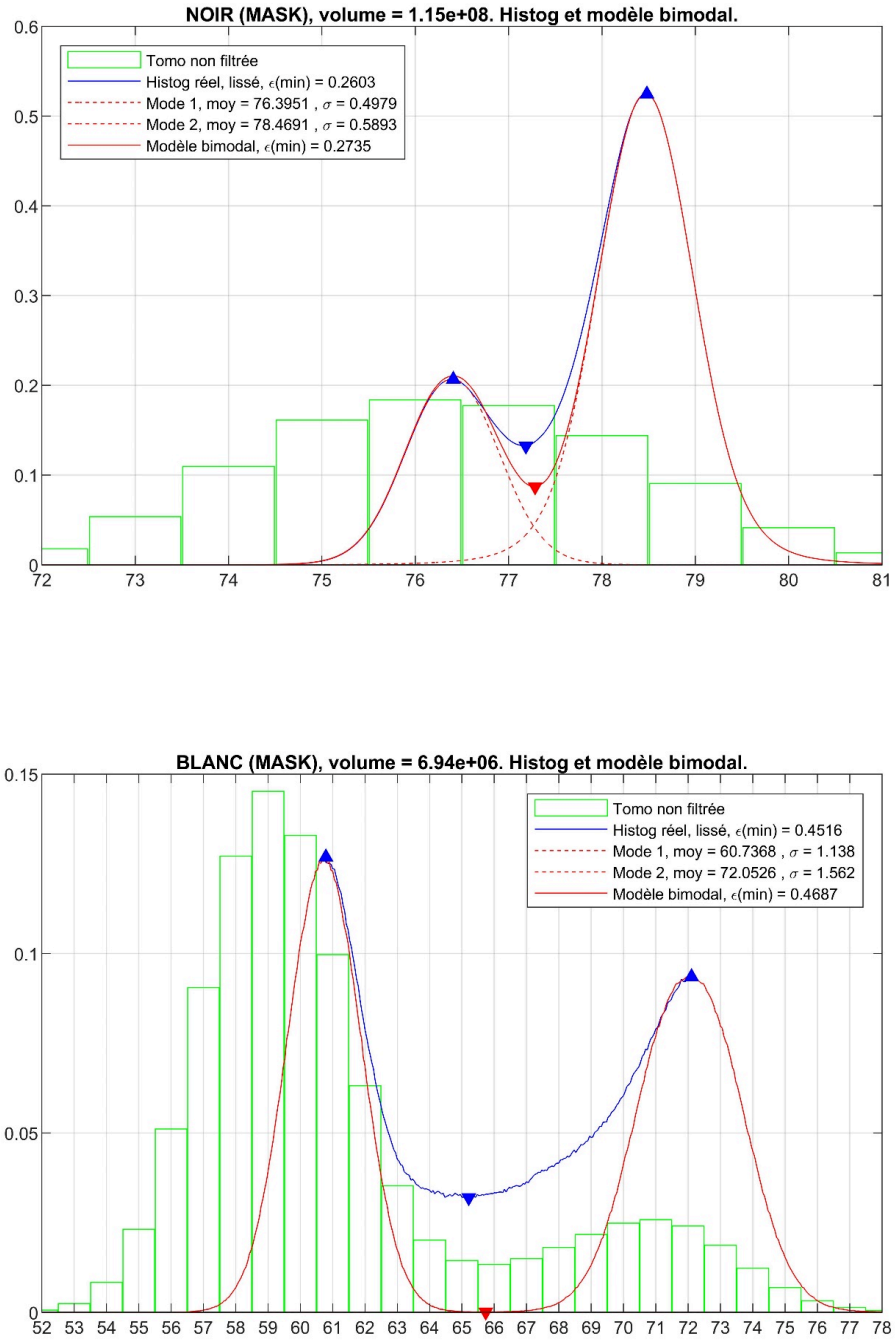



FIGURE A.1 – Pdf $\phi_{mes}(L)$ des niveaux de gris des images "Noir" et "Blanc", après filtrage (courbes bleues) et positions des maxima ($\Delta$) et minima ($\nabla$). Les courbes en pointillés rouges sont obtenues en symétrisant les parties de la pdf avant le premier maximum (mode 1, côté pores, à gauche) et après le second maximum (mode 2, côté solide, à droite). La courbe rouge continue est la somme des deux modes. Les histogrammes des niveaux de gris avant filtrage sont indiqués en vert.

deux modes purs est donc potentiellement abusive même dans ce cas.

La **modélisation** comprend les étapes suivantes, prenant en compte ces deux effets, mélange et bruit.

1. Etant donné la porosité $\varepsilon$ et les deux niveaux de gris intrinsèques ($L_p$ , $L_s$ ), on obtient directement la pdf idéale de la formule A.1.
2. Effet de mélange : pour une valeur donnée du rayon $r_m$, on peut estimer la pdf $\psi(\eta)$ de la fraction volumique $\eta$ de pore dans le volume d'intégration. Si $r_m$ =0, $\psi(\eta)$ se réduit à deux diracs $\psi(\eta) = \varepsilon\,\sigma(1) + (1-\varepsilon)\,\sigma(0)$. Si $r_m \neq 0$, l'amplitude des diracs diminue et $\psi$ présente un spectre continu entre 0 et 1. Le niveau de gris associé à $\eta$ et sa pdf sont donnés par

$$L(\eta) = \eta L_p + (1-\eta) L_s \tag{A.2}$$

$$\phi(L) = \int_0^1 \psi\,(\eta)\,L\,(\eta)\,d\eta \tag{A.3}$$

   Outre le rayon $r_m$, l'estimation de $\psi(\eta)$ nécessite des hypothèses concernant la morphologie du matériau. En premier lieu, la surface volumique, qui détermine la fraction des volumes d'intégration qui contiennent les deux phases (i.e., interceptent l'interface), et par conséquent la partie du spectre dans l'intervalle 0 <$\eta$<1. En second lieu, la courbure de cette interface [3] qui détermine la forme (dissymétrique) de $\psi$ pour les $\eta$ intermédiaires. Nous négligeons en outre la probabilité qu'un volume d'intégration intercepte deux bulles, ce qui implique que $r_m$ est suffisamment petit.
3. Bruit : la pdf des niveaux de gris est entachée de bruit, et même en l'absence de mélange A.1 doit être remplacée par

$$\phi(L) = \varepsilon\,G(L_p, \sigma_p) + (1-\varepsilon)\,G(L_s, \sigma_s) \tag{A.4}$$

   où $G$ est une pdf représentant la dispersion des niveaux de gris obtenus dans les pores et dans le solide. Nous allons supposer que $G$ est une gaussienne, centrée en $L_p$ et d'écart-type $\sigma_p$ pour les pores (resp. $L_s$ et $\sigma_s$ pour le solide). Il est difficile d'estimer le bruit attendu dans un volume contenant un mélange. Nous appliquons en pratique une règle similaire à A.2,

$$\sigma(\eta) = \eta\sigma_p + (1-\eta)\sigma_s \tag{A.5}$$

   qui n'a pas de justification théorique mais constitue une approximation raisonnable dans la mesure où les écart-types $\sigma_p$ et $\sigma_s$ effectivement observés ne sont pas très différents (environ 20% pour le "Noir", et 30% pour le "Blanc", cf. Table A.1). En appliquant cette dispersion à chaque niveau de gris moyen $\bar{L}(\eta)$ attendu selon A.2, on obtient finalement la pdf

$$\phi(L) = \int_0^1 \psi\,(\eta)\,G\left(L, \bar{L}(\eta), \sigma(\eta)\right) d\eta \tag{A.6}$$

3. Plus précisément, la moyenne surfacique de cette courbure.

Rappelons que l'objectif est de déterminer un seuil approprié $L_{th}$ pour la binarisation de l'image, c'est-à-dire indirectement la porosité $\varepsilon$ de l'échantillon, liée à $L_{th}$ par

$$\varepsilon = \int_0^{L_{th}} \phi_{mes}(L) dL \tag{A.7}$$

où $\phi_{mes}$ est la pdf des niveaux de gris mesurée, après les prétraitements décrits au $A.1.1$ (filtrage et sous-échantillonnage). La démarche est d'identifier un jeu de paramètres, incluant notamment la porosité, pour lequel la pdf $A.6$ résultant des étapes [1,2,3] reproduit fidèlement $\phi_{mes}$.

Les **paramètres du modèle** sont de deux natures distinctes. Certains sont liés aux caractéristiques de la tomographie et des prétraitements (filtrage, sous-échantillonnage) :

- $L_p$ et $L_s$, $\sigma_p$ et $\sigma_s$ : niveaux de gris intrinsèques et intensités de bruit
- $r_m$ : taille du volume d'intégration.

Les autres sont liés à la morphologie du matériau concerné :

- $\varepsilon$, $\mathcal{S}$ et $R_b$ : porosité, surface volumique et rayon des bulles.

Le rayon est $R_b$ une valeur moyenne, au sens d'une moyenne surfacique de la courbure. La surface volumique $\mathcal{S}$ est le ratio $\mathcal{S} = S/V$, où $S$ est l'aire interfaciale dans le volume $V$.

Les premiers paramètres ($L_p$, $\sigma_p$) et ($L_s$, $\sigma_s$) peuvent être estimés directement, à partir de $\phi_{mes}$ ou de pdf des niveaux de gris mesurés dans des régions particulières (voir page 264). D'autre part, le nombre de paramètres géométriques se trouve réduit par l'utilisation d'un modèle géométrique interprétatif simple, ou on considère les bulles comme des sphères de rayon $R_b$ . Dans ces conditions, la pdf $\psi(\eta)$ ne dépend que des ratios adimensionnels $r_m\mathcal{S}$ et $r_m/R_b$. Par ailleurs, la porosité, la surface volumique et le rayon sont reliés par

$$\mathcal{S} = 3\,\varepsilon\,/R_b \tag{A.8}$$

Ainsi, en notant $r'_m = r_m/R_b$, $\psi$ ne dépend que de $\varepsilon$ et $r'_m$. En faisant apparaître tous les paramètres, la pdf A.6 s'écrit

$$\phi(L) = \int_0^1 \psi\left(\varepsilon, r'_m, \eta\right) G\left(L, L_p, L_s, \sigma_p, \sigma_s, \eta\right) d\eta \tag{A.9}$$

Puisque les paramètres en vert, ($L_p$, $L_s$) et ($\sigma_p$, $\sigma_s$) sont déterminés directement, les deux paramètres en rouge, $\varepsilon$ et $r'_m$, sont les seuls degrés de liberté à explorer pour ajuster $\phi$ à $\phi_{mes}$. Un examen visuel guide aisément vers une première estimation de $\varepsilon$. En revanche, il est difficile d'estimer a priori $r'_m = r_m/R_b$. Bien que les bulles ne soient en réalité ni monodisperse ni sphériques, il est possible et relativement aisé de mesurer la moyenne surfacique de la courbure qu'il conviendrait de substituer à $R_b$. On sait aussi que le volume d'intégration est au moins le volume de prise de moyenne lors du filtrage (jusqu'à 3 $P_x{}^3$ pour le noir). En revanche, on ne sait rien de la résolution spatiale réelle de la tomographie.

### A.1.3 Implémentation

La mise en œuvre de la modélisation, i.e., de la construction de la pdf A.6, fait intervenir les étapes suivantes.

### Détermination de $\psi(\eta)$

Cette étape consiste à déterminer, pour un matériau de porosité $\varepsilon$ contenant des bulles sphériques de rayon $R_b$ , la pdf $\psi(\eta)$ de la fraction volumique de pore dans un volume d'intégration de rayon $r_m$. Si l'on écarte la possibilité que ce volume intercepte deux bulles (donc pour $r_m$ pas trop grand), $\psi$ ne dépend en réalité que de $\varepsilon$ et $r'_m$. Il est donc possible d'établir dans une étape préliminaire une tabulation de $\psi$, indépendante de l'image traitée et susceptible d'être réutilisée dans d'autres traitements. Une telle tabulation a été effectuée pour ($\varepsilon$, $r'_m$, $\eta$) à [0 , 0.70] x [0 , 0.50] x [0 , 1 ], avec un pas 0.01 pour chacun des trois paramètres. Les détails théoriques et méthodologiques sont décrits en section $A$.1.6.

Cette tabulation est suffisante pour s'approcher d'un optimum, mais il peut être nécessaire de la compléter pour des valeurs intermédiaires de $\varepsilon$ et/ou $r'_m$, pour affiner l'ajustement. Ceci est effectué à la demande, selon les situations.

### Détermination de ($L_p$, $L_s$) et ($\sigma_p$, $\sigma_s$)

Ces paramètres peuvent être estimés directement, à partir de $\phi_{mes}$ ou de pdf des niveaux de gris mesurés dans des régions particulières.

On peut considérer par exemple que la position des pics dans la figure A.1 constituent une première approximation de ($L_p$, $L_s$) et que ($\sigma_p$, $\sigma_s$) peuvent être mesurés sur les courbes en cloches obtenues par symétrisation des parties extrêmes de $\phi_{mes}$ (pointillés rouges dans la figure A.1).

On peut être plus précis en examinant les pdf obtenues dans des régions de l'image contenant exclusivement de l'espace poral ou du solide, qui doivent selon nos hypothèses prendre la forme des deux modes présents dans A.4. Il est difficile en 3d d'identifier visuellement de telles zones, de tailles suffisantes pour obtenir de bonnes statistique. Nous avons optimisé et automatisé cette étape de la façon suivante. Après une première binarisation avec un seuil semblant raisonnable, l'ensemble des voxels de pore (resp. de solide) à une distance $>$ 2Px du plus proche solide (resp. pore) est identifié (figure A.2). Ces deux domaines représentent les "cœurs" de chacune des phases et servent de supports pour la mesure de $G(L_p, sigma_p)$ et $G(L_s, sigma_s)$, respectivement (figure A.2).

Il peut s'avérer que la valeur de $L_{th}$ résultant en fin de compte de l'optimisation soit sensiblement différente du guess initial. On peut donc avoir à reprendre la procédure (section A.1.3 et A.1.3) en remplaçant ce guess par le $L_{th}$ obtenu à la première itération.

### Optimisation

Après mesure de ($L_p$, $L_s$) et ($\sigma_p$, $\sigma_s$), la moyenne et l'écart-type attendus pour le niveau de gris dans un volume contenant une fraction de vide peuvent être calculée via A.5 et A.6, et la pdf $G$ dans A.6 ou A.9 est obtenue en supposant le bruit

gaussien,

$$G(L,\eta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(\eta)} e^{-\frac{(L-\bar{L}(\eta))^2}{2\sigma(\eta)^2}} \tag{A.10}$$

Allié à la tabulation de $\psi(\varepsilon, r'_m, \eta)$ , ceci permet de calculer via A.9 la pdf $\psi(L)$ pour un couple de valeurs ($\varepsilon$, $r'_m$), à comparer à $\phi_{mes}$.

Disposant comme point de départ d'une estimation grossière de $\varepsilon$ correspondant à un seuillage au minimum de $\phi_{mes}$ entre les deux pics, il n'a pas été jugé nécessaire de mettre en place d'une procédure automatique de recherche d'un optimum. Cette recherche est faite manuellement, en faisant varier $\varepsilon$ et $r'_m$ jusqu'à obtenir la superposition des courbes de $\phi$ et $\phi_{mes}$. Noter qu'un très léger ajustement de ($L_p$, $L_s$) est généralement nécessaire pour parfaire l'accord. Les écart-types ($\sigma_p, \sigma_s$) issus des mesures ne sont jamais modifiés.

### A.1.4 Application

Domaines de mesure :
La procédure est appliquée à la partie (MASK) des images qui contient l'échantillon, après élimination de l'espace vide environnant et de la gomme-support. Cette opération n'est pas triviale, du fait d'anfractuosités ou de pores débouchant sur l'extérieur, et la frontière tracée entre les vides "intérieurs" (retenus dans MASK et pris en compte dans la mesure de la porosité) et "extérieurs" (espace environnant) est en partie arbitraire. L'identification de ce domaine repose sur un grand nombre [4] de dilatations [5] successives du solide (défini par un seuillage préliminaire, sujet à vérification a posteriori), suivies d'un nombre identique d'érosions. Une illustration du résultat est visible dans la figure A.3 Les échantillons occupent des volumes 1.15 $10^8$ ${P_x}^3$ pour "Noir" et 6.94 $10^6$ ${P_x}^3$ pour "Blanc".

Le traitement a aussi été appliqué dans le cas de "Noir" à un volume (BLOC) parallélépipédique [381x401x331] à l'intérieur de l'échantillon, qui recouvre 44% de son volume (5.06 $10^7$ ${P_x}^3$).

Les pdf des niveaux de gris mesurées dans les domaines MASK ("Noir" et "Blanc") et BLOC ("Noir") sont présentées dans la figure A.2.

Statistiques en cœurs de phase :
Comme mentionné à la section A.1.3, les distributions des niveaux de gris sont mesurées séparément dans des régions, pore ou solide, suffisamment éloignées de la phase opposée, en vue d'estimer le spectre associé à chacune des phases pures.

Pour ce faire, une distance est associée à chaque voxel du domaine, distance $d_p$ au plus proche pore pour chaque voxel solide et distance $d_s$ au plus proche solide, pour chaque voxel de l'espace des pores (figure A.3). Ces distances sont mesurées en 3d, de centre à centre de voxels, et exprimées en unité $P_x$. Toutefois, cette mesure né-

4. 18 pour "Noir", 100 pour "Blanc".
5. Avec l'élément structurant minimal constitué des six premiers voisins d'un voxel.

cessite deux opérations préliminaires.

- Lissage de l'interface : du fait du bruit, la binarisation produit une interface très irrégulière, qui est lissée par l'application d'une séquence "EDDE" (érosion des pores, suivie de 2 dilatations et une érosion). Cette opération induit des changements de fraction volumique : baisse notable de la porosité de 0.2751 à 0.2406 ("Noir" MASK), de 0.3016 à 0.2744 ("Noir" BLOC) ou de 0.5196 A 0.4612 ("Blanc").[6] Toutefois, ces changements n'affectent que la zone proche de l'interface et n'influent pas sur les statistiques des gris dans les régions qui en sont éloignées. Par ailleurs, une procédure de lissage différente (remplaçant "EDDE" par "DEED"), beaucoup moins perturbatrice de ce point de vue, sera appliquée dans une deuxième passe (cf. section A.1.5).

- Nettoyage des solides isolés : tous les clusters de voxels solides sont identifiés, et les petits volumes solides sans contact avec le reste de la structure sont convertis en pore, puisque pour des raisons mécaniques, ces solides en "lévitation" ne peuvent résulter que d'artefacts d'acquisition. Le volume concerné est minime (fraction volumique $< 10^{-4}$), mais la présence de ces petits objets aurait des conséquences importantes dans la détermination de $d_s$.

Les pdf des niveaux de gris mesurées par classes de $d_s$ (pour les pores) et $\mathrm{d_p}$ (pour le solide) sont présentées dans figures A.4 ("Noir", MASK), A.5 ("Noir", BLOC) et A.6 ("Blanc", MASK), pour $d_s$, $\mathrm{d_p}$ à (0,1], (1,2], (2,3] et (3, inf].

L'intervalle (0, 1] correspond aux voxels directement en contact avec l'interface. Les pdf des gris dans les pores et dans le solide se recouvrent fortement. Ceci est une conséquence du lissage, qui modifie selon des critères topologiques le statut vide/solide établi par le seuillage.

Ce recouvrement diminue fortement pour les valeurs plus grandes de $d_s$ et $\mathrm{d_p}$, sans totalement disparaître. Cette persistance résulte également du lissage et du nettoyage, qui éliminent des petits objets (présentant une dimension inférieure $\leq 2\ P_x$) isolés au cœur de la phase opposée. La plupart de ces objets est une conséquence du bruit, mais certains peuvent correspondre à des détails réels à la limite de la résolution spatiale de l'image : principalement de petites bulles qui sont assimilées à du solide (ce qui explique l'excursion de la pdf au-delà du seuil plus importante pour le solide que pour les pores), mais aussi éventuellement de connexions non détectées entre la structure et des solides qui apparaissent comme isolés.

Les mesures par intervalles de $d_s$ et $\mathrm{d_p}$ pour "Noir" dans MASK et BLOC sont comparées en figure A.7. Il apparaît que les pdf globales diffèrent sensiblement, car la porosité de BLOC est supérieure, mais présentent les mêmes tendances quand on considère les décompositions selon les classes de distance.

Pour chaque pdf associée à une phase pure, la position du pic ($L_p$ ou $L_s$) est identifiée en premier lieu, puis la partie de la courbe la moins exposée à des perturbations

6. Ces valeurs de la porosité n'ont qu'une valeur indicative, puisqu'elles sont associées à une valeur préliminaire du seuil de binarisation, qui sera à corriger ultérieurement.

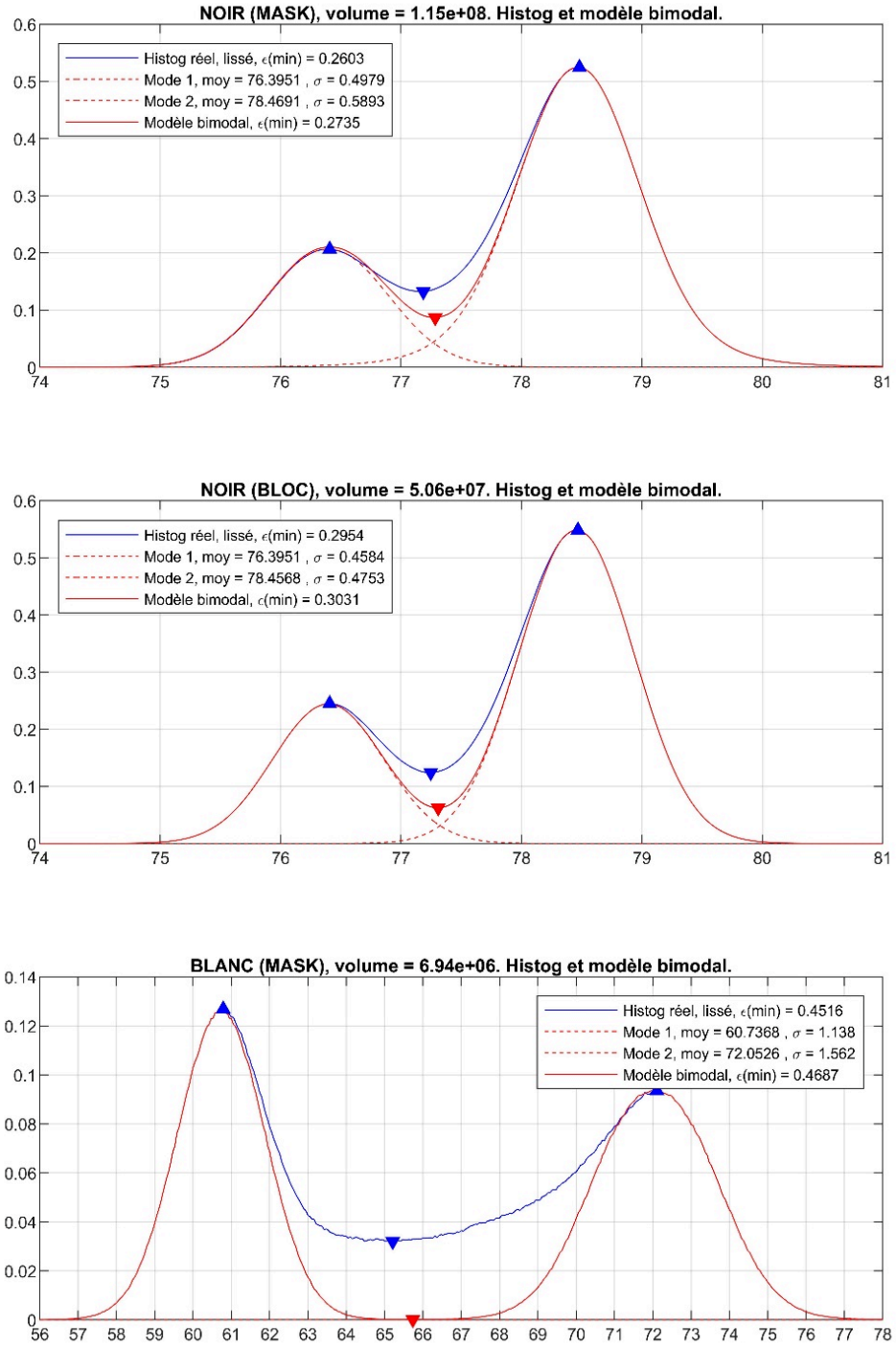



FIGURE A.2 – Pdf des niveaux de gris des images de "Noir" et "Blanc", après filtrage, mesurées dans les domaines MASK (haut et bas) et dans BLOC (pour "Noir", au centre). Mêmes convention qu'en figure A.1

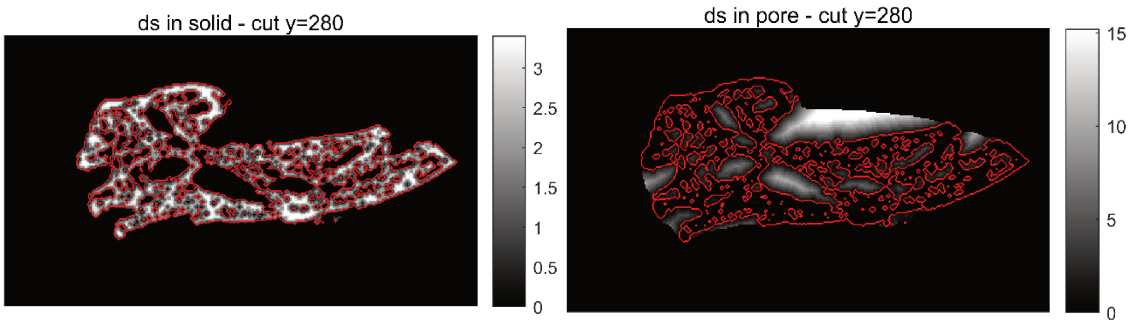



FIGURE A.3 – Illustration dans une section de "Blanc" de la distance $d_p$ au plus proche pore, pour chaque voxel solide (à gauche) et de la distance $d_s$ au plus proche solide, pour chaque voxel de l'espace des pores (à droite). Ces distances sont calculées en 3d, dans le volume MASK.

($L \leq L_p$ pour les pores, $L \geq L_s$ pour le solide) est utilisée, en la symétrisant par rapport à $L_p$ ou $L_s$ , pour mesurer la dispersion ($\sigma_p$ ou $\sigma_s$). En pratique, on a retenu les domaines suivants pour la mesure des statistiques des niveaux dans les phases pures :

"NOIR"(MASK) : pores à $d_s > 3$, solide à $d_p > 3$
"NOIR"(BLOC) : pores à $d_s > 2$, solide à $d_p > 2$
"BLANC"(MASK) : pores à $d_s > 2$, solide à $d_p > 1$

L'échantillon "Noir" (MASK), de par son volume important et l'existence de grandes régions vides ou solides, permet le critère le plus exigeant. A l'opposé, "Blanc" présente un volume bien plus faible et une texture plus fine. On a augmenté la quantité de données statistiques en diminuant les seuils de distance. Les résultats obtenus de cette façon et retenus pour la suite du traitement sont données dans la Table A.1. Noter que les pics $L_p$ et $L_s$ correspondant aux phases pures sont toujours légèrement plus espacés que les maxima de la pdf complète $\phi_{mes}$ (cf. figure A.3).

| | $L_p$ | $\sigma_p$ | $L_s$ | $\sigma_s$ | $\varepsilon$ | $r'_m$ | $L_{th}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| "NOIR" (MAKS) | 76.321 (-0.02) | 0.4398 | 78.481 (+0.01) | 0.5416 | 0.260 | 0.12 | 77.1728 |
| "NOIR" (MAKS) | 76.358 (-0.03) | 0.4324 | 78.469 (+0.02) | 0.4613 | 0.310 | 0.15 | 77.3580 |
| "BLANC" (MAKS) | 60.579 (+0.05) | 1.0899 | 72.421 (+0.20) | 1.4487 | 0.510 | 0.20 | 66.8947 |

TABLE A.1 – Paramètres ($L_p$, $L_s$) et ($\sigma_p$, $\sigma_s$), caractérisant la moyenne et la dispersion des niveaux de gris dans les pores et dans le solide, issus de la mesure. Les valeurs entre parenthèse sont les ajustements utilisés pour optimiser la simulation de $\phi_{mes}$. Paramètres ($\varepsilon$, $r'_m$) optimisant l'ajustement de modèle à $\phi_{mes}$ et niveau de seuillage $L_{th}$ recommandé qui en découle. Pour "Noir" (MASK), deux jeux de paramètres sont acceptables. Pour "Blanc", deux variantes sont aussi possibles, mais avec le même $L_{th}$. Rappel : après filtrage, les niveaux de gris prennent des valeurs entre 0 et 255 avec un pas de 1/81 ("Noir") ou 1/19 ("Blanc"), ce qui explique les valeurs non entières.

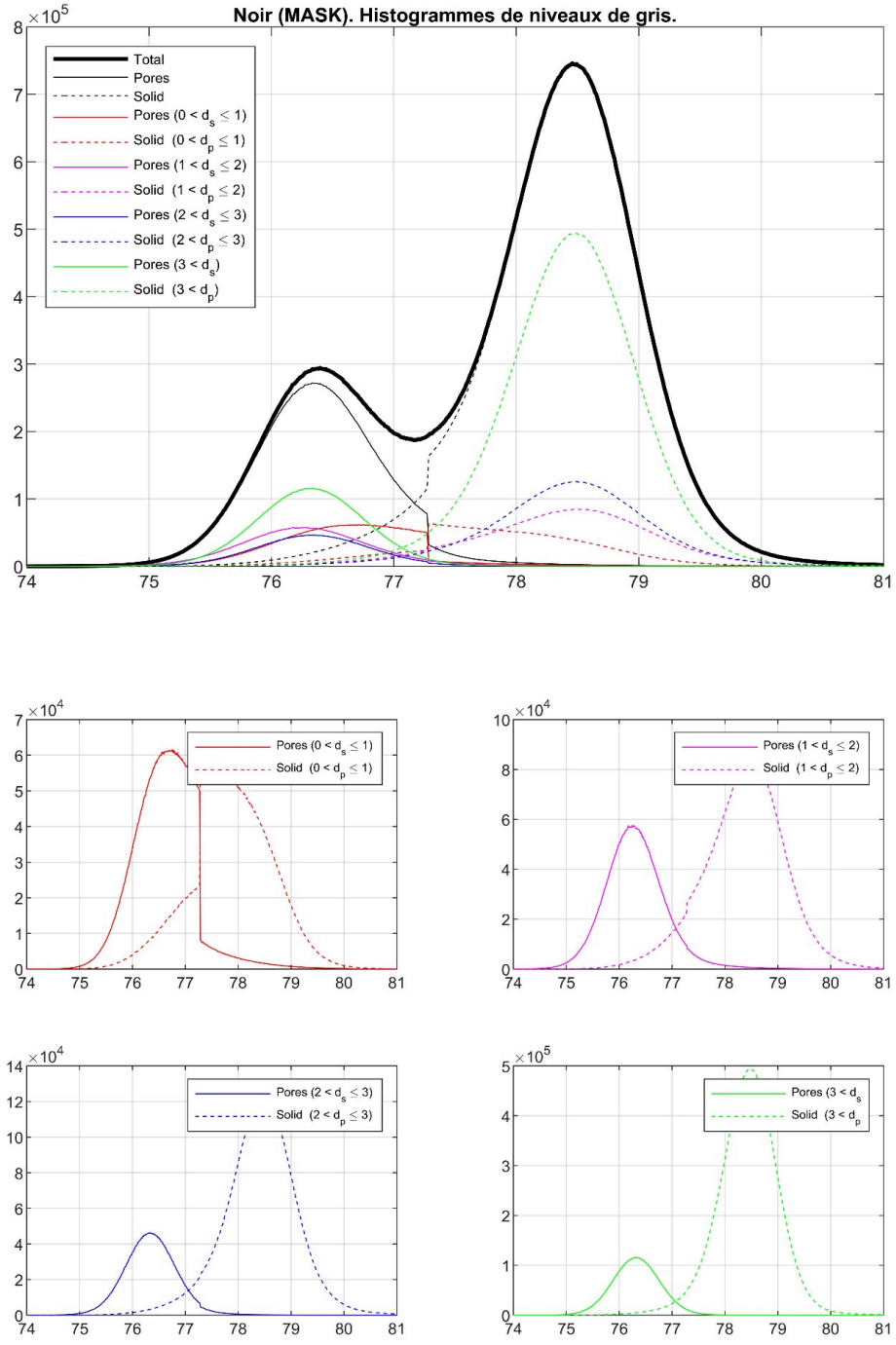



FIGURE A.4 – "Noir" (MASK). Pdf des niveaux de gris mesurées par intervalles de $d_s$ (pour les pores, traits continus) et $\mathrm{d_p}$ (pour le solide, traits pointillés) : $0 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 1$ (rouge) ; $1 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 2$ (magenta) ; $2 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 3$ (bleu) ; $3 < d_s$, $\mathrm{d_p}$ (vert).

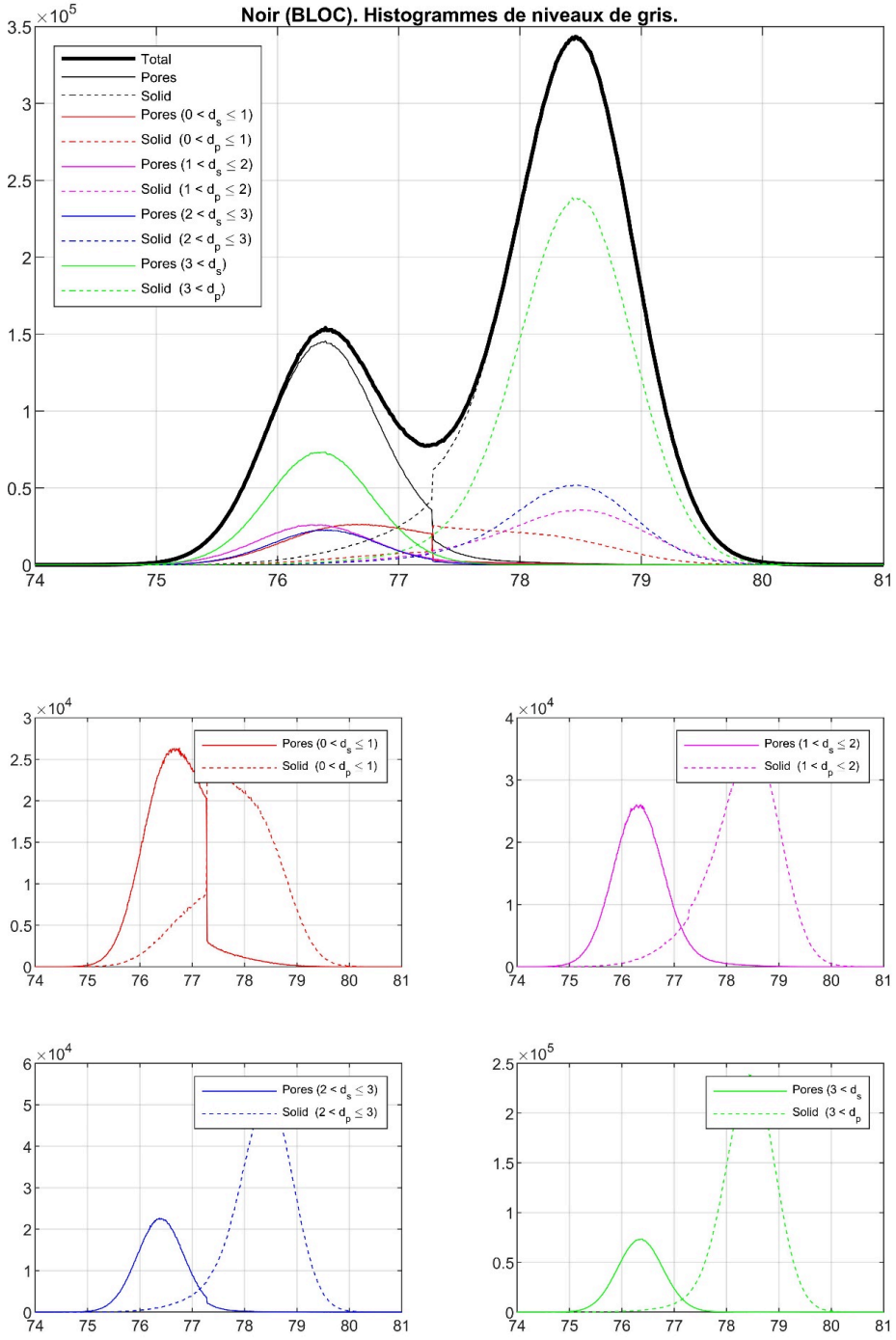



FIGURE A.5 – "Noir" (BLOC). Pdf des niveaux de gris mesurées par intervalles de $d_s$ (pour les pores, traits continus) et $\mathrm{d_p}$ (pour le solide, traits pointillés) : $0 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 1$ (rouge) ; $1 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 2$ (magenta) ; $2 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 3$ (bleu) ; $3 < d_s$, $\mathrm{d_p}$ (vert).

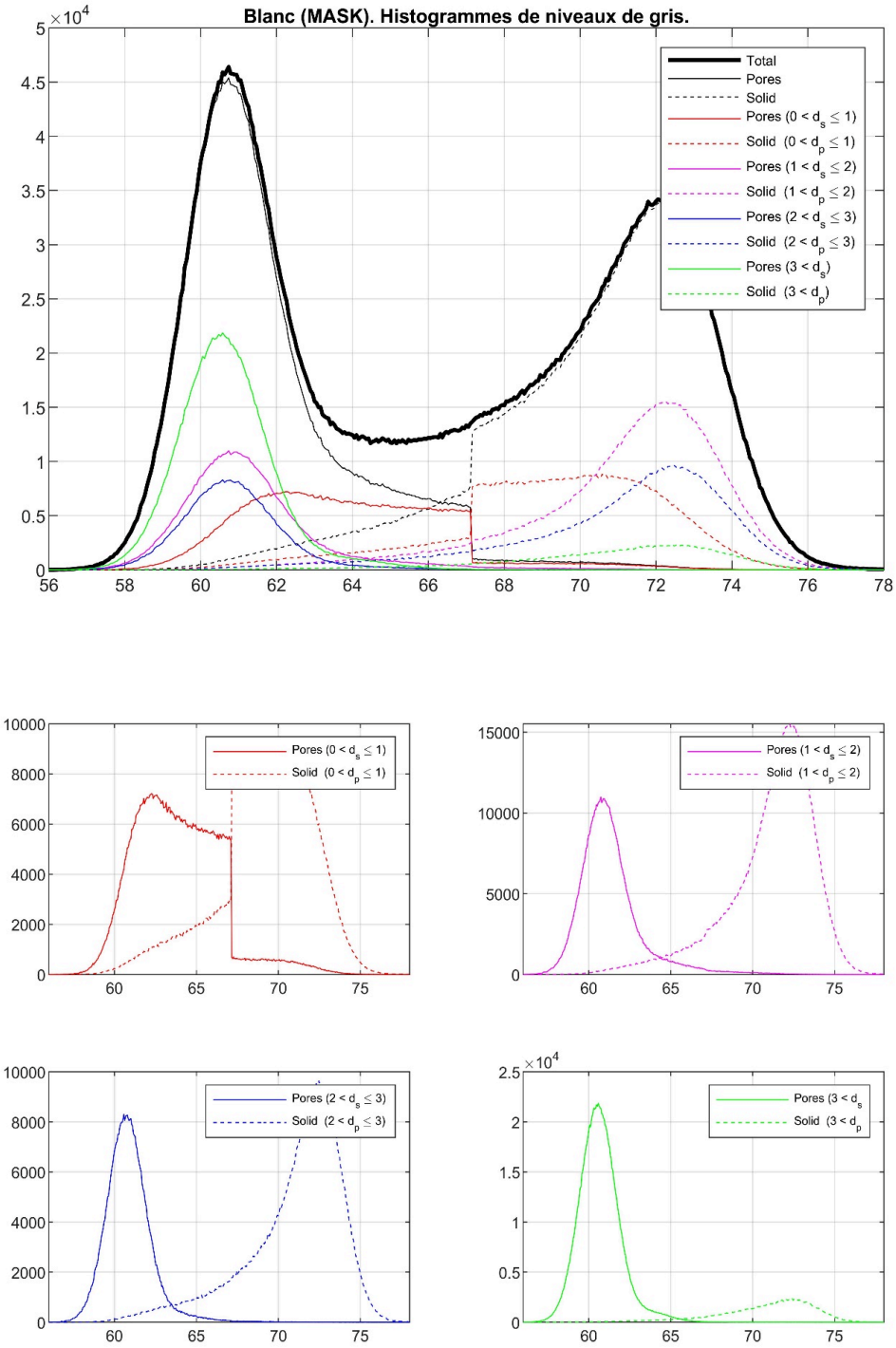



FIGURE A.6 – "Blanc" (MASK). Pdf des niveaux de gris mesurées par intervalles de $d_s$ (pour les pores, traits continus) et $\mathrm{d_p}$ (pour le solide, traits pointillés) : $0 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 1$ (rouge) ; $1 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 2$ (magenta) ; $2 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 3$ (bleu) ; $3 < d_s$, $\mathrm{d_p}$ (vert).

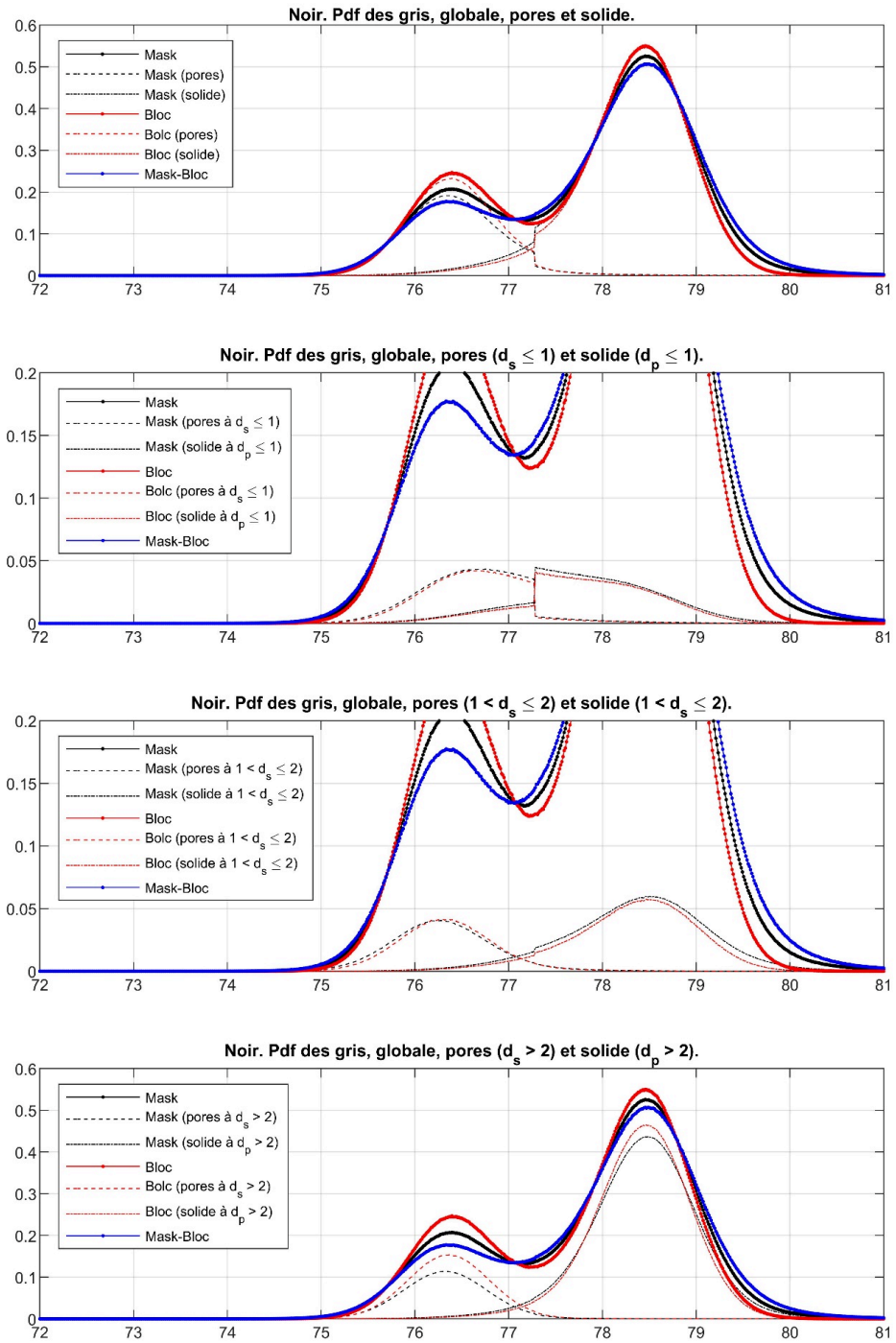



FIGURE A.7 – "Noir", comparaison de MASK et BLOC. Pdf des niveaux de gris globales, et (de haut en bas) mesurées par intervalles de $d_s$ (pour les pores) et $\mathrm{d_p}$ (pour le solide) : $0 < d_s$, $\mathrm{d_p}$ ; $0 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 1$ ; $1 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 2$ ; $2 < d_s$, $\mathrm{d_p}$.

Optimisation : Une recherche manuelle d'un optimum, en jouant sur les quantités (porosité) et $r'_m$ (mesure du volume d'intégration) qui interviennent dans A.10 permet dans chaque cas d'identifier un jeu de paramètres qui conduit à un bon accord entre le modèle A.10 et la pdf mesurée $\phi_{mes}$ . On en déduit à l'aide de A.7 la valeur $L_{th}$ du seuil de binarisation qui correspond à la porosité obtenue. Les résultats sont donnés dans la Table 1, et les ajustements sont illustrés dans les figures A.8 et A.9.

Noter que le seuil issu de la modélisation ne correspond pas au minimum de $\phi_{mes}$ entre les deux pics. Il est toujours légèrement supérieur, i.e., conduit à des porosités supérieures. Ceci est un phénomène attendu, résultant de la convexité des pores dans ces matériaux à bulles. On observerait l'effet inverse dans un milieu granulaire (solide convexe, pores concaves).

Pour "Noir" (MASK), deux ajustements acceptables ont été obtenus, avec des paramètres, et notamment des porosités, légèrement différents ($\varepsilon = 0.260$ et $0.265$). Le premier présente un léger désaccord dans la partie centrale de la courbe, tandis que le second la respecte mieux mais présente un pic légèrement atténué pour le solide. Il est difficile de trancher entre ces deux variantes, mais il semble raisonnable de privilégier la seconde, qui prédit un seuil $L_{th}$ plus proche de celui obtenu pour "Noir" (BLOC), pour lequel un excellent accord a pu être obtenu (figure A.8). Deux variantes sont également acceptables pour "Blanc" (figure A.9). Toutefois, elles ne diffèrent que par $r'_m$ (0.200 ou 0.195), et présentent des porosités (et donc des seuils de binarisation $L_{th}$ recommandés) identiques.

L'aspect le plus préoccupant de ces résultats est la différence entre les seuils $L_{th}$ prédits par les traitements de "Noir" (MASK) et "Noir" (BLOC). Ces deux volumes (l'un contenant l'autre) ont des porosités différentes, et éventuellement des tailles typiques de bulles (et donc des $r'_m$ ) différentes, mais ils devraient présenter des paramètres ($L_p$, $L_s$) et ($\sigma_p$, $\sigma_s$) identiques, puisque ceux-ci caractérisent les spectres des gris des phases pore et solide, que nous supposons indépendants de la position dans l'image. Dès lors, on s'attend à obtenir des seuils $L_{th}$ identiques, bien que prédisant des porosités différentes quand appliqués aux pdf $\phi_{mes}$ mesurées dans MASK ou BLOC. Ce n'est pas ce qu'on obtient, et les prédictions de porosités en croisant les déterminations de $L_{th}$ et de $\phi_{mes}$ sont discordantes, avec des écarts de l'ordre de 0.02 (cf. Table A.2).

Ceci semble remettre en cause si ce n'est le principe de la modélisation, du moins certaines hypothèses, et en premier lieu l'uniformité de ($L_p$, $L_s$) et ($L_p$, $L_s$) dans l'image. En effet, les valeurs de $L_p$ mesurées dans MASK et BLOC diffèrent d'environ 0.04. Il faut toutefois relativiser. Il est difficile d'espérer une précision meilleure que 0.15 pour $L_{th}$ au vu du contraste infime (2 niveaux de gris) entre pore et solide, et du bruit énorme présent dans l'image initiale (cf. histogramme en vert, figure A.1).

Il est à noter que les voxels solides à $\mathrm{d_p} \leq Px$ correspondent au volume couvert par une dilatation des pores avec l'élément structurant $B_1$= { voxel + ses 6 premiers voisins} . De même, les pores à $\mathrm{d_s} \leq Px$ correspondent à la réduction du volume de pore causée par une érosion (volume $\delta V^+$).

| $L_{th}$ prédit sur la base de : | Valeur de $L_{th}$ | porosité par $\phi_{mes}^{noir,mask}$ | porosité par $\phi_{mes}^{noir,bloc}$ |
|---|---|---|---|
| "NOIR" (MAKS), var.1 | 77.1728 | 0.260 | 0.289 |
| "NOIR" (MAKS), var.2 | 77.2099 | 0.265 | 0.294 |
| "BLANC" (MAKS) | 77.3580 | 0.286 | 0.310 |

TABLE A.2 – Porosités prédites dans "Noir"" (MASK) et (BLOC) selon les diverses détermination de $L_{th}$.

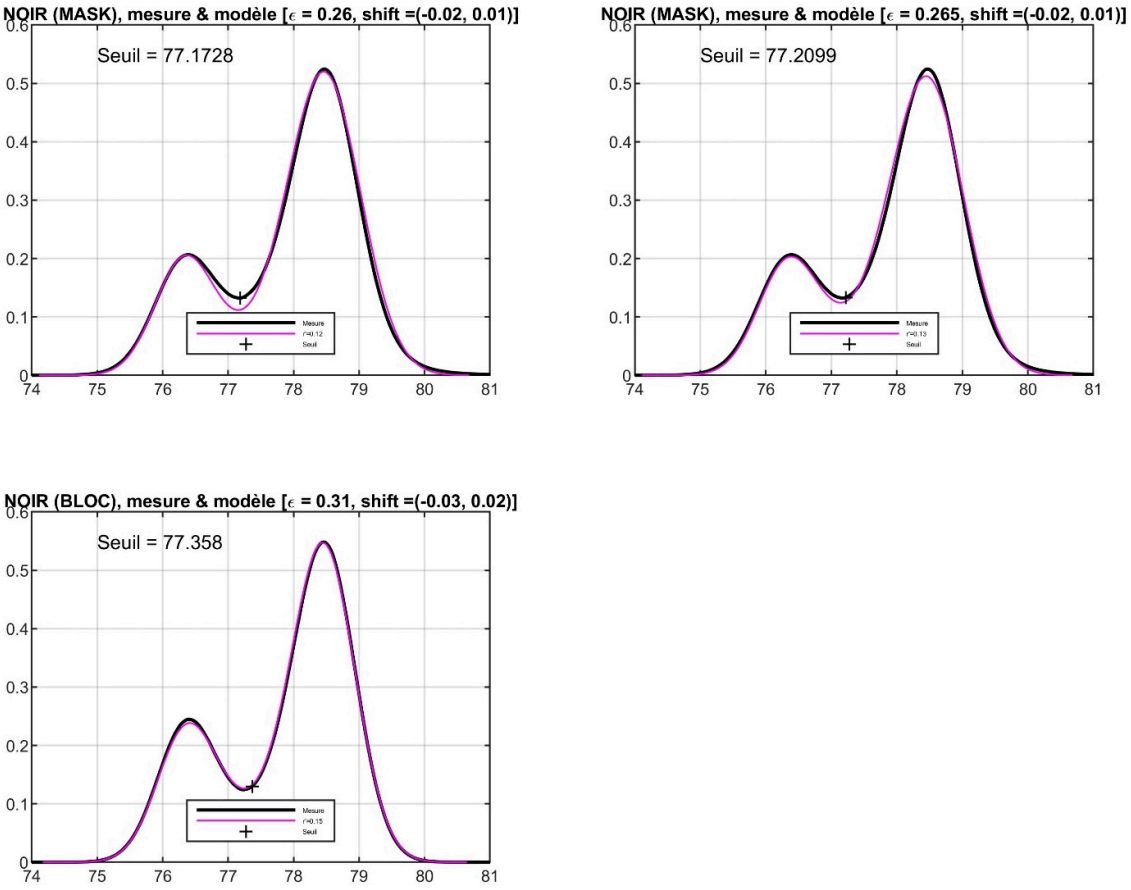



FIGURE A.8 – Ajustement du modèle A.9 à la pdf $\phi_{mes}$ . Deux variantes acceptables pour "Noir" (MASK), et et un excellent ajustement pour "Noir" (BLOC).

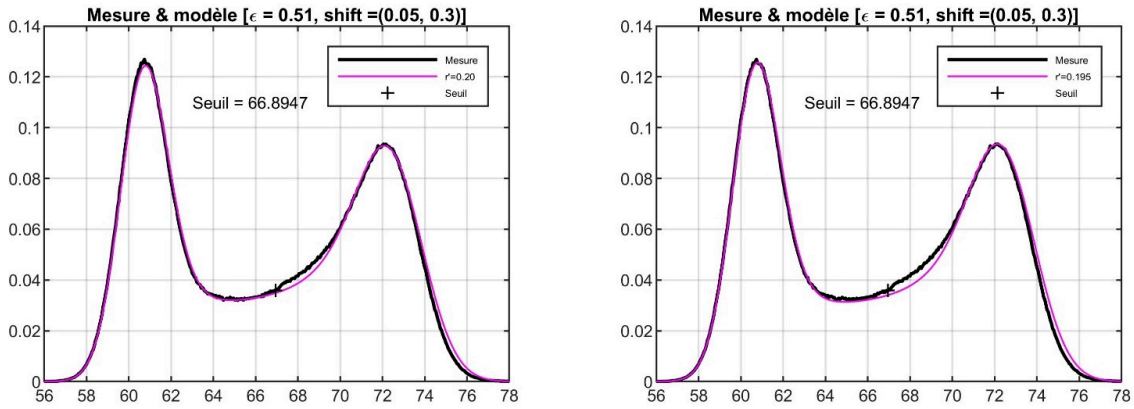



FIGURE A.9 – Ajustement du modèle A.9 à la pdf $\phi_{mes}$ . Deux variantes acceptables pour "Blanc", avec les mêmes seuils et porosités.

Les résultats sont donnés dans la Table A.3. Ils confirment les impressions visuelles, avec des bulles plus grandes dans "Noir" que dans "Blanc", et encore plus grandes au centre de "Noir" (dans BLOC). La connaissance de la courbure moyenne permet aussi d'évaluer le rayon $r_m$ du volume d'intégration, à partir de la valeur adimensionnelle $r'_m$ suggérée par l'optimisation et donnée dans la Table A.1. Dans tous les cas, $r_m$ est de l'ordre de la taille $P_x$ des super-voxels (après sous-échantillonnage, voir section A.1.1). Il est à comparer au rayon équivalent $r_H = (3H/4\pi)^{1/3}$ du kernel utilisé pour le filtrage ($H = 81\ {P_x}^3 = 3\ {P_x}^3$ pour le "Noir", $H = 19\ {P_x}^3$ 0.70 ${P_x}^3$ pour le "Blanc"), également donné dans la Table A.3. On constate qu'aussi bien pour "Noir" que pour "Blanc", la résolution spatiale effective $2r_m$ vaut environ 6 $P_x$, et que cette valeur dépasse (un peu pour "Noir", et par un facteur 2 pour "Blanc") le diamètre du kernel $H$ pour le filtrage.

Comme dans la discussion précédente concernant les paramètres ($L_p$, $L_s$) et ($\sigma_p$, $\sigma_s$ ), il apparaît que les rayons d'intégration $r_m$ résultant des $r'_m$ issus de l'optimisation pour "Noir" MASK et BLOC sont différents. Tous ces paramètres ne résultent pourtant en principe que de la métrologie et de la procédure de prétraitement (filtrage) et sont mesurés sur la même image, la seule différence étant le domaine dans l'image utilisé pour la mesure (MASK ou BLOC, avec BLOC $\in$ MASK).

Comme c'était déjà le cas pour ($L_p$, $L_s$) et ($\sigma_p$, $\sigma_s$ ), cette observation semble remettre en cause l'hypothèse de l'uniformité de la résolution spatiale, dont $r_m$ est une mesure. On peut imaginer qu'elle diffère entre les zones centrales (où se trouve BLOC) et périphériques (atteintes par MASK) de l'image [7]. On peut aussi imaginer qu'elle soit affectée par le contenu même de l'image.

7. Cette explication est peu probable dans ce cas, puisque les valeurs de rm impliqueraient que la résolution est meilleure en périphérie qu'au centre de l'image, ce qui serait surprenant.

| | "Noir" (MASK) | "Noir" (BLOC) | "Blanc" (MASK) |
|---|---|---|---|
| Surface volumique, S [$P_x^{-1}$] | 0.0805 | 0.0732 | 0.1773 |
| Courbure moyenne, $\overline{C}$ [$P_x^{-1}$] | 0.1314 | 0.1089 | 0.1952 |
| Rayon correspondant, $1/\overline{C}$ [$P_x^{-1}$] | 7.61 | 9.18 | 5.12 |
| Rayon d'intégration $r_m$=r'$_m/\overline{C}$ [$P_x^{-1}$] | 0.91 ou 0.99 | 1.38 | 1.02 ou 1.00 |
| Rayon équivalent du filtre, $r_H$ [$P_x^{-1}$] | 0.895 | 0.895 | 0.552 |

TABLE A.3 – Surface volumique, courbure moyenne, et rayon du volume d'intégration.

Modèle simplifié :
Pour éviter un grand nombre d'opérations assez lourdes, et en particulier la détermination en chaque voxel de la distance $d_s$ ou $d_p$ à la phase opposée et la mesure de ($L_p$, $L_s$) et ($\sigma_p$, $\sigma_s$), on peut imaginer une procédure très simplifiée.

Ignorant l'influence du bruit, on peut assimiler ($L_p$, $L_s$) aux positions des maximas de la pdf complète $\phi_{mes}$ (moyennes des modes 1 et 2 indiqués dans la figure A.2) qui en diffèrent assez peu. D'autre part, la mesure de $\overline{C}$ est possible sans recourir à ($d_s$, $d_p$), puisque les volumes $\delta V^+$ et $\delta V^-$ peuvent être déterminés par de simples opérations d'érosion et dilatation, après un seuillage préliminaire. On peut enfin faire l'hypothèse que $r_m \approx P_x$ , conformément à ce qu'on observe dans la Table A.3, et par conséquent $r'_m \approx Px\overline{C}$. Dès lors, une estimation du seuil $L_{th}$ est fournie par (A.17).

Le résultat est présenté dans la Table A.4. On y donne également la prédiction d'un méthode encore plus simple consistant à seuiller à la position du minimum de $\phi_{mes}$ entre ses deux pics.

On constate que pour "Noir", le seuillage au minimum de $\phi_{mes}$ et l'application du modèle d'optimisation donne des résultats assez similaires, alors que la prédiction simplifiée basée sur (A.17) et ignorant l'influence du bruit prédit une porosité bien supérieure. Pour "Blanc", le modèle complet et le modèle (A.17) sans prise en compte du bruit donne des résultats très similaires. Ceci peut se comprendre car le rapport signal/bruit de "Blanc" est bien meilleur que celui de "Noir" : $\delta_s/(L_s\text{-}L_p)$ $\approx$ 12% pour "Blanc" et 25% pour "Noir" (cf Table A.1). Par contre, le seuillage au minimum de $\phi_{mes}$ prédit une porosité très inférieure.

Ceci constitue probablement la principale conclusion à tirer de cette comparaison : en présence d'un bruit modéré, l'application de (A.17) peut suffire. Cette prédiction corrige celle issue de la position du minimum de la pdf des gris en ne prenant en compte que le biais résultant des effets de mélange dans un volume d'intégration et de la courbure des interfaces.

Il faut se souvenir que le grand succès de (A.17) pour "Blanc" repose sur le fait que l'hypothèse $r_m \approx P_x$ est justifiée (cf. Table A.3). Face à une autre image tomographique, sans connaissance a priori du volume effectif d'intégration et sans application de la modélisation complète, il est difficile d'estimer $r_m$. Toutefois, il ne

faut pas s'exagérer la sensibilité de la prédiction de (A.17) à ce paramètre. Si on remplace $r_m = P_x$ par $r_m = 0.62P_x$ (i.e., volume d'intégration = un voxel, ce qui est un minimum), on obtient $L_{th,0} = 66.652$ et une porosité 0.501, s'écartant seulement de -0.009 de la prédiction $_{\text{opt}}$ du modèle complet. Si à l'inverse on augmente $r_m$ en prenant $r_m = 2P_x$, on obtient $L_{th,0} = 67.222$ et une porosité 0.522, s'écartant seulement de +0.012 de $\varepsilon_{opt}$.

| | "Noir" (MASK) | "Noir" (BLOC) | "Blanc" (MASK) |
|---|---|---|---|
| $L_p$ (mesure dans les pores) | 76.321 | 76.358 | 60.579 |
| $L_p$ (pic de de $\phi_{mes}$) | 76.395 | 76.395 | 60.579 |
| $L_p$ (min de $\phi_{mes}$), $\varepsilon_{min}$ | 77.185, 0.260 | 77.247, 0.295 | 65.211, 0.452 |
| $L_{min}$ (optimisation), $\varepsilon_{opt}$ | 77.210 , 0.265 | 77.358, 0.310 | 66.895 , 0.510 |
| $L_{th,0}$, $\varepsilon_0$ | 77.483, 0.305 | 77.484, 0.330 | 66.819, 0.508 |
| $L_s$ (pic de de $\phi_{mes}$) | 78.469 | 78.457 | 72.053 |
| $L_s$ (mesure dans le solide) | 78.481 | 78.469 | 72.421 |

TABLE A.4 – Valeurs des seuils et porosités qui en découlent, selon différentes approches : ($L_{min}$, $\varepsilon_{min}$ en seuillant au minimum de $\phi_{mes}$ ; ($L_{th}$, $\varepsilon_{opt}$ en appliquant le modèle d'optimisation ; ($L_{th,0}$, $\varepsilon_0$ par application de (A.17) en ignorant l'influence du bruit.

### A.1.5 Seconde passe, reprise de la procédure, avec adaptation du prétraitement

- Modification du seuil pour la binarisation, selon les résultats du premier traitement (cf. Table A.1).
- Modification de l'étape de lissage de l'interface. Une séquence "DEED" est appliquée (au lieu de "EDDE" dans la première passe), qui affecte moins les fractions volumiques : baisse de la porosité de 0.2593 à 0.2570 ("Noir"), et augmentation de 0.5005 à 0.5190 ("Blanc"). Ces variations incluent l'effet (très mineur) du nettoyage des solides isolés. On a également examiné "Blanc" sans application d'un lissage. Il subsiste dans ce cas plus de solide isolé, et sa suppression à un impact petit mais décelable : augmentation de la porosité de 0.5086 à 0.5124.
- Dans tous les cas, les mesures sont prises sur la totalité du domaine "MASK" de l'image contenant l'échantillon, obtenu à nouveau par un grand nombre [8] de dilatations successives du solide, suivies d'un nombre identique d'érosions. Les pdf des niveaux de gris mesurées dans les domaines MASK sont présentées dans la figure A.10. Les échantillons occupent des volumes 1.15 $10^8$ ${P_x}^3$ pour "Noir" et 6.90 $10^6$ ${P_x}^3$ pour "Blanc", avec lissage DEED, et 7.01 $10^6$ ${P_x}^3$ pour "Blanc" sans lissage. Noter que les MASK obtenus pour "Blanc" avec ou sans application du lissage sont différents (en volume, en porosité, et en pdf des niveaux de gris).

8. 18 pour "Noir", 100 pour "Blanc".

Les pdf des niveaux de gris mesurées par classes de $d_s$ (pour les pores) et $d_p$ (pour le solide) sont présentées dans figures A.11 ("Noir"), A.12 ("Blanc") et A.13 ("Blanc", sans lissage). Le remplacement du lissage EDDE par DEED influence peu les pdf pour $d_s$, $d_p > 2$, mais modifie fortement celles concernant les voxels voisins de l'interface, avec $0 < d_s$, $d_p \leq 1$, surtout pour "Blanc" (figures A.11, A.12 à comparer à figures A.4, A.6). Dans le cas de "Blanc" sans lissage, l'aspect des pdf est très différent. Puisque c'est le lissage qui causait principalement le basculement de voxels de "pore" en "solide" (ou inversement) en dépit des niveaux de gris qui les situaient dans la phase opposée, le recouvrement des pdf des gris pour les deux phases disparaît [9].

Les positions ($L_p$ ou $L_s$ ) et dispersions ($\delta_p$ ou $\delta_s$) des pdf pour les phases pures sont identifiées de la même façon que la section A.1.4 et sont données dans la Table A.5 et diffèrent assez peu de celles issues des mesures précédentes (Table A.1). L'accord optimum entre le modèle A.9 et la pdf mesurée $\phi_{mes}$ est obtenu pour les paramètres $\varepsilon$, $r'_m$ et $L_{th}$ donnés dans la Table A.5, qui sont très proches de ceux de la Table A.1, et les ajustements sont illustrés dans la figure A.14. On observe également que les mesures et optima pour "Blanc" avec et sans lissage sont très proches.

| | $L_p$ | $\sigma_p$ | $L_s$ | $\sigma_s$ | $\varepsilon$ | $r'_m$ | $L_{th}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| "NOIR" (DEED) | 76.321 (-0.02) | 0.4398 | 78.494 (+0.01) | 0.5315 | 0.265 | 0.13 | 77.2099 |
| "Blanc" (DEED) | 60.579 (+0.05) | 1.0891 | 72.474 (+0.20) | 1.4452 | 0.510 | 0.20 | 67.0000 |
| "BLANC" (sans lissage) | 60.579 (+0.00) | 1.0908 | 72.684 (+0.00) | 1.3895 | 0.520 | 0.200 | 66.8421 |

TABLE A.5 – Paramètres *($L_p$ , $L_s$ )* et ($\delta_p$, $\delta_s$), caractérisant la moyenne et la dispersion des niveaux de gris dans les pores et dans le solide, issus de la mesure. Les valeurs entre parenthèse sont les ajustements utilisés pour optimiser la simulation de $\phi_{mes}$ . Paramètres ( $\varepsilon$, $r'_m$) optimisant l'ajustement de modèle à $\phi_{mes}$ et niveau de seuillage $L_{th}$ recommandé qui en découle.

9. Il subsiste en réalité dans les pores une petite fraction de gris au dessus du niveau de seuillage, du fait de l'élimination des solides isolés, mais elle n'est pas décelable sur la figure A.13.

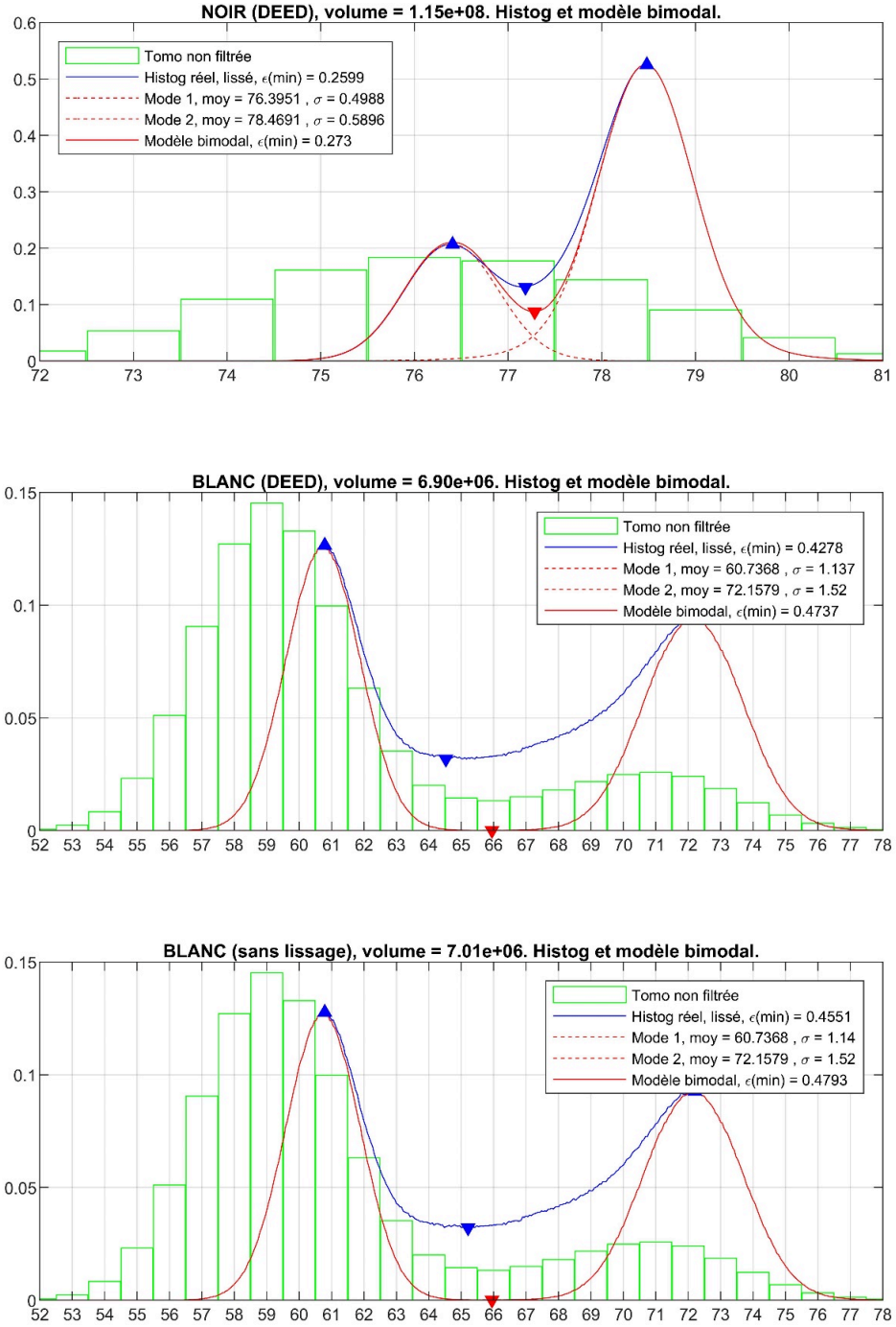



FIGURE A.10 – Pdf $\phi_{mes}(L)$ des niveaux de gris des images "Noir" et "Blanc", après filtrage (courbes bleues) et positions des maxima ( $\Delta$) et minima ($\nabla$). Les courbes en pointillés rouges sont obtenues en symétrisant les parties de la pdf avant le premier maximum (mode 1, côté pores, à gauche) et après le second maximum (mode 2, côté solide, à droite). La courbe rouge continue est la somme des deux modes. Les histogrammes des niveaux de gris avant filtrage sont indiqués en vert.

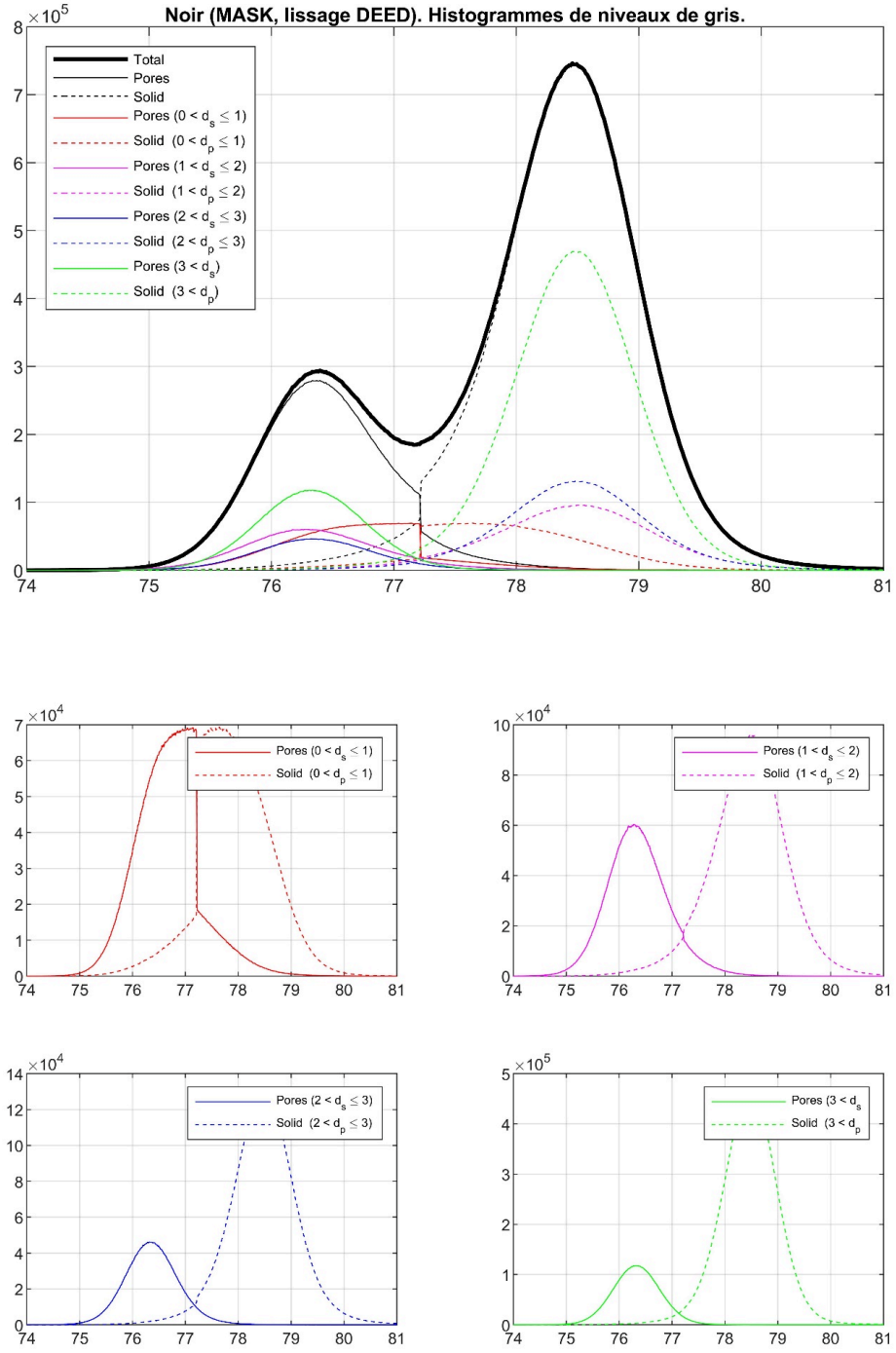



FIGURE A.11 – "Noir" (DEED). Pdf des niveaux de gris mesurées par intervalles de $d_s$ (pour les pores, traits continus) et $\mathrm{d_p}$ (pour le solide, traits pointillés) : $0 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 1$ (rouge) ; $1 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 2$ (magenta) ; $2 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 3$ (bleu) ; $3 < d_s$, $\mathrm{d_p}$ (vert).

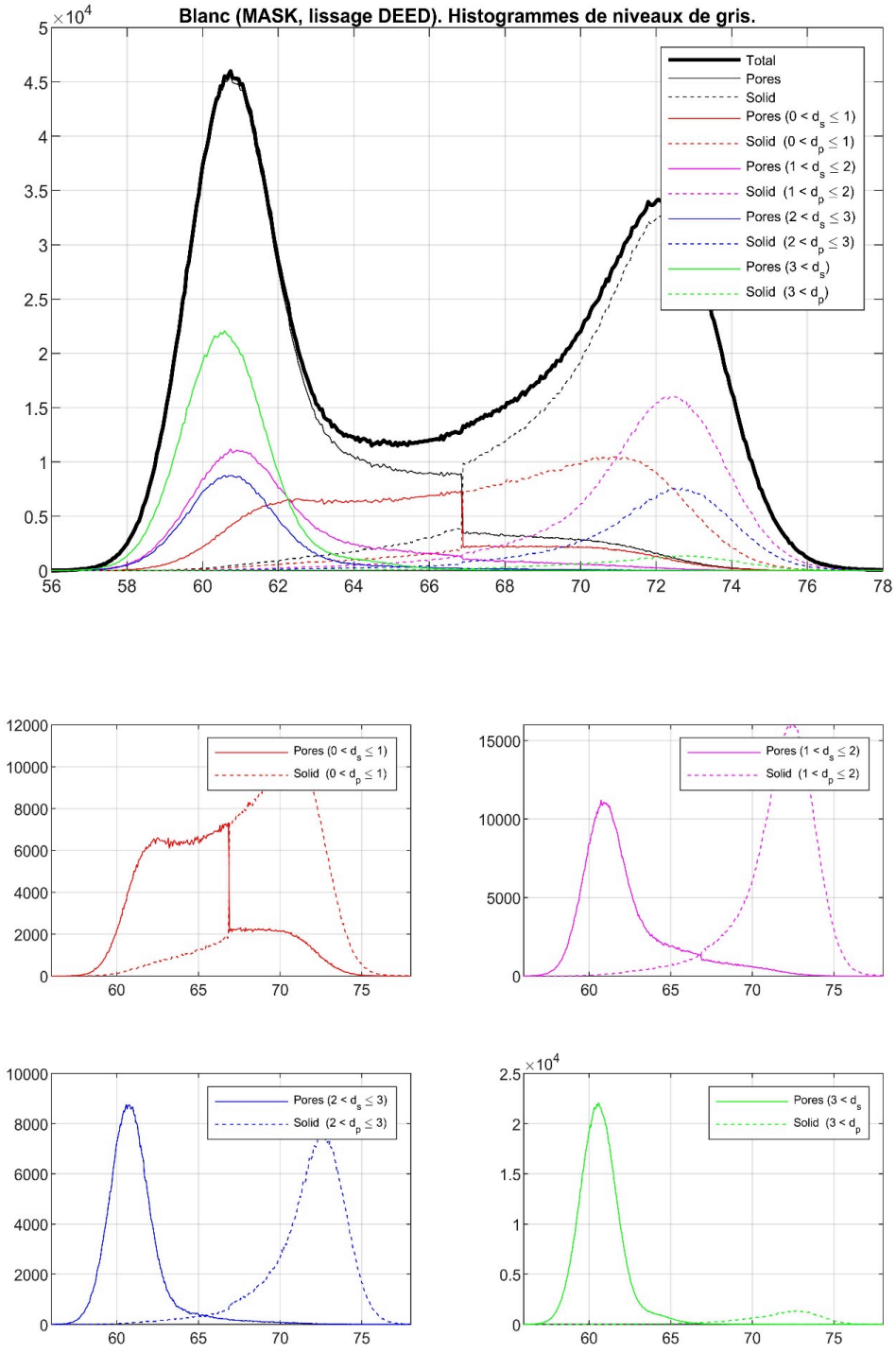



FIGURE A.12 – "Blanc" (DEED). Pdf des niveaux de gris mesurées par intervalles de $d_s$ (pour les pores, traits continus) et $\mathrm{d_p}$ (pour le solide, traits pointillés) : $0 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 1$ (rouge) ; $1 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 2$ (magenta) ; $2 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 3$ (bleu) ; $3 < d_s$, $\mathrm{d_p}$ (vert).

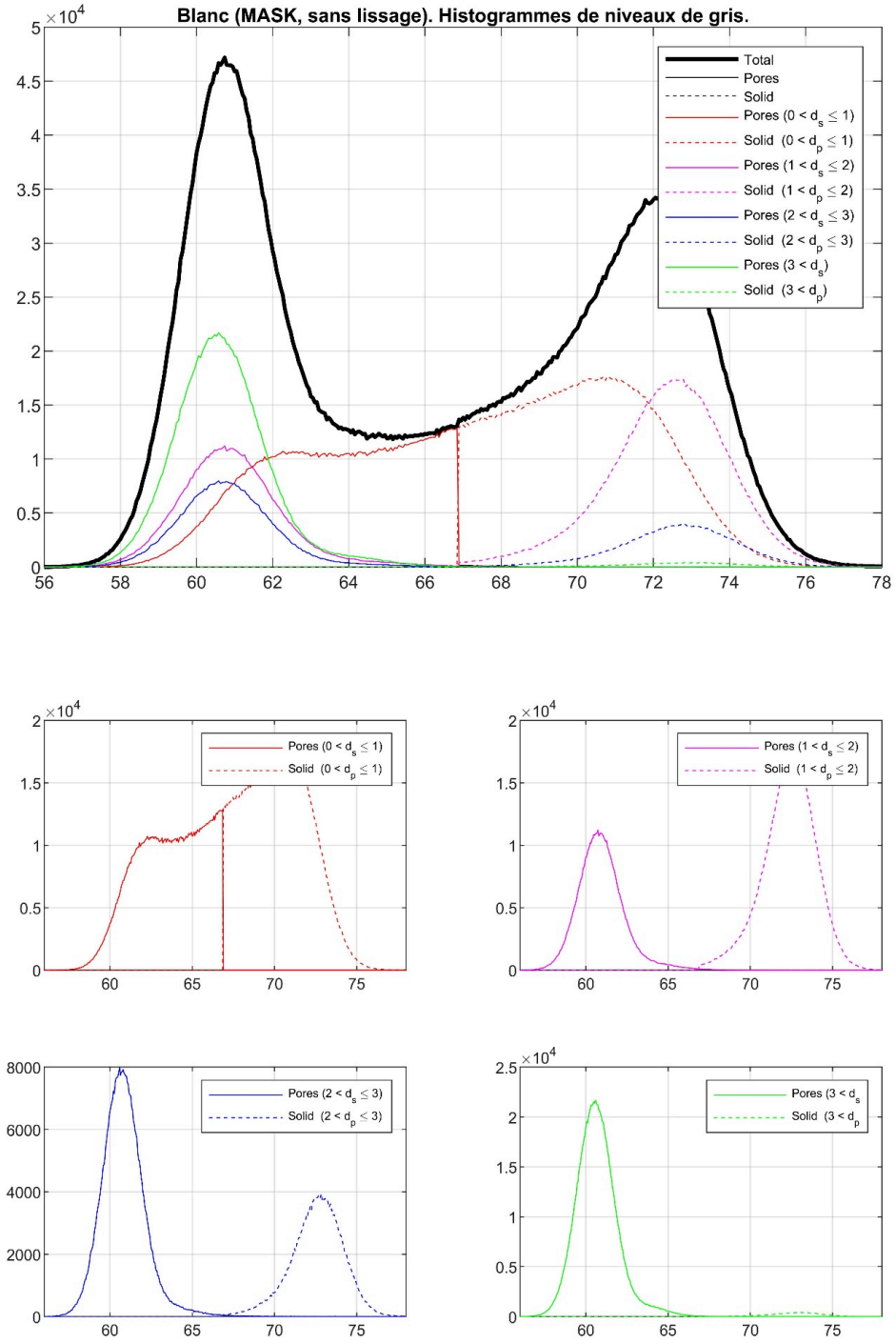



FIGURE A.13 – "Blanc" (sans lissage). Pdf des niveaux de gris mesurées par intervalles de $d_s$ (pour les pores, traits continus) et $\mathrm{d_p}$ (pour le solide, traits pointillés) : $0 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 1$ (rouge) ; $1 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 2$ (magenta) ; $2 < d_s$, $\mathrm{d_p} \leq 3$ (bleu) ; $3 < d_s$, $\mathrm{d_p}$ (vert).

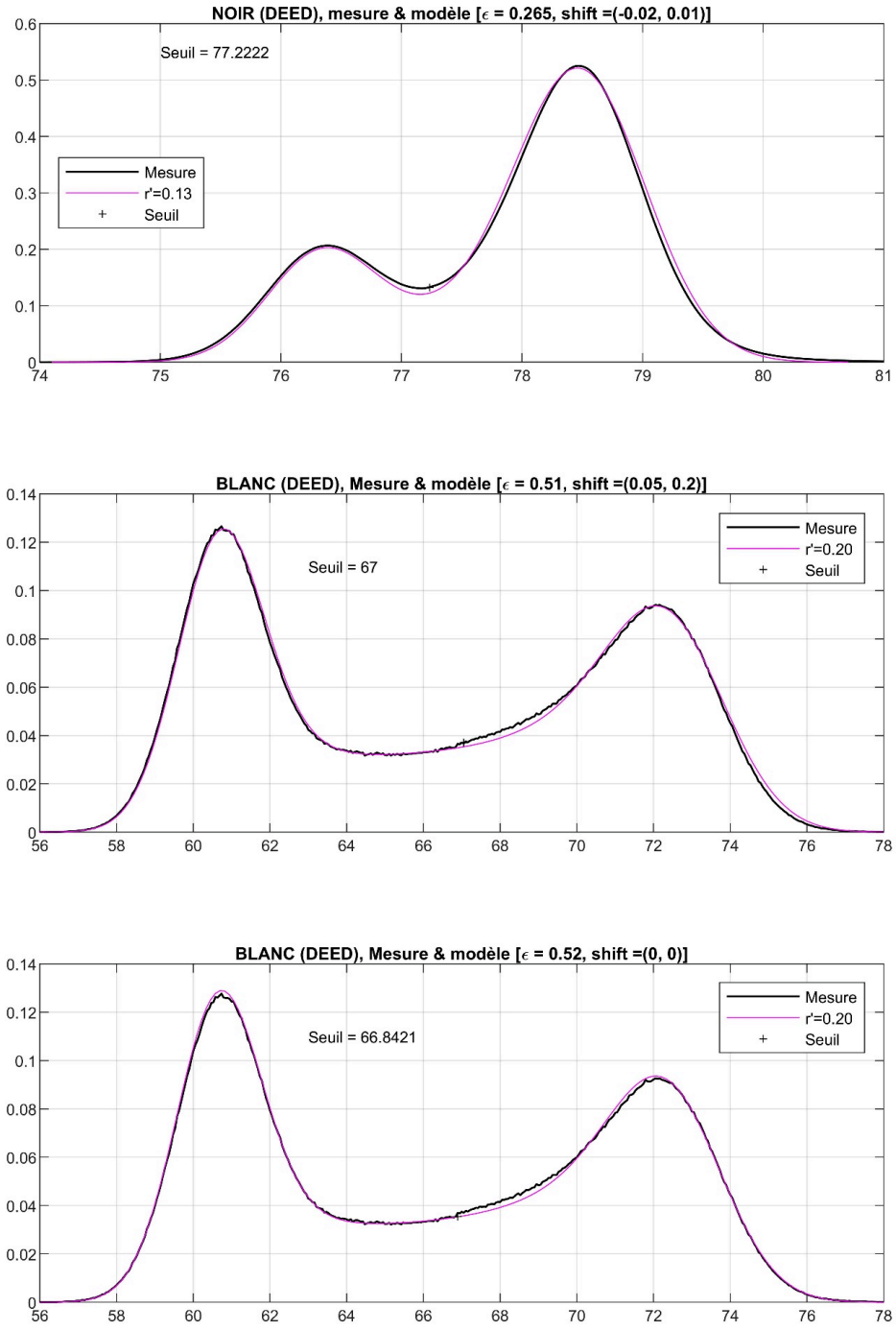



FIGURE A.14 – Ajustement du modèle A.9 à la pdf $\phi_{mes}$ .

Les surfaces volumiques et courbures moyennes estimées de la même façon que la section A.1.4 sont données dans la Table A.6, à comparer à la Table A.3. Les résultats pour "Noir" avec les lissages "EDDE" et "DEED" sont très semblables. On note seulement une augmentation d'environ 12% de la surface volumique, du fait d'une interface plus irrégulière. La procédure "DEED" est moins agressive puisqu'elle modifie moins les fractions volumiques que "EDDE", mais semble aussi moins efficace en termes de lissage. Les différences sont plus sensibles pour "Blanc", et assez incohérentes. La surface volumique est supérieure (environ +15% ), mais la courbure moyenne est plus faible (-30% ). L'absence complète de filtrage conduit à une aire interfaciale et à une courbure moyenne bien plus grande. L'interface plus irrégulière laissée par un lissage moins performant ne s'y conforment sans doute pas, et il faut n'accorder qu'une confiance limitée à leurs prédictions dans cette situation.

| | "Noir" (DEED) | "Blanc" (DEED) | "Blanc" (sans lissage) |
|---|---|---|---|
| Surface volumique, S $[P_x^{-1}]$ | 0.0904 | 0.1990 | 0.2791 |
| Courbure moyenne, $\overline{C}$ $[P_x^{-1}]$ | 0.1262 | 0.1345 | 0.2512 |
| Rayon correspondant, $1/\overline{C}$ $[P_x^{-1}]$ | 7.92 | 7.43 | 3.98 |
| Rayon d'intégration $r_m$=r'$_m/\overline{C}$ $[P_x^{-1}]$ | 0.951 | 1.49 | 0.796 |
| Rayon équivalent du filtre, $r_H$ $[P_x^{-1}]$ | 0.895 | 0.552 | 0.552 |

TABLE A.6 – Surface volumique, courbure moyenne, et rayon du volume d'intégration.

Finalement, le modèle simplifié du A.1.4 basé sur (A.17) qui prend en compte les effets de mélange mais pas le bruit donne les résultats présentés dans la Table A.6, qui se prêtent aux mêmes commentaires que ceux pour le lissage "EDDE" (Table A.4) : bonne précision de (A.17) pour "Blanc" (avec ou sans lissage), donc le rapport signal/bruit est meilleur que celui de "Noir". Il est à noter qu'on a utilisé dans (A.16) $r'_m \approx P_x\overline{C}$, avec les valeurs de $\overline{C}$ de la Table A.6, qui sont sujettes à caution. Mais comme on l'a discuté au A.1.4, cela n'a qu'une faible influence sur la prédiction (A.17). Pour la même raison, en pratique, les seuils recommandés dans table A.4 seront utilisés dans cette étude.

| | "Noir" (DEED) | "Blanc" (DEED) | "Blanc" (sans lissage) |
|---|---|---|---|
| $L_p$ (mesure dans les pores) | 76.321 | 60.579 | 60.579 |
| $L_p$ (pic de de $\phi_{mes}$) | 76.395 | 60.737 | 60.737 |
| $L_p$ (min de $\phi_{mes}$), $\varepsilon_{min}$ | 77.185, 0.260 | 64.526, 0.428 | 65.211, 0.455 |
| $L_{min}$ (optimisation), $\varepsilon_{opt}$ | 77.210, 0.265 | 67.000, 0.510 | 66.985 , 0.520 |
| $L_{th,0}$, $\varepsilon_0$ | 77.481, 0.301 | 66.736, 0.500 | 66.985, 0.516 |
| $L_s$ (pic de de $\phi_{mes}$) | 78.469 | 72.158 | 72.158 |
| $L_s$ (mesure dans le solide) | 78.494 | 72.474 | 72.684 |

TABLE A.7 – Valeurs des seuils et porosités qui en découlent, selon différentes approches : ($L_{min}$, $\varepsilon_{min}$) en seuillant au minimum de $\phi_{mes}$ ; ($L_{th}$ , $\varepsilon_{opt}$) en appliquant le modèle d'optimisation ; ($L_{th,0}$, $\varepsilon_0$) par application de (A.17) en ignorant l'influence du bruit.

### A.1.6 Pdf $\psi(\eta)$ de la fraction volumique de pore dans un volume d'intégration

Remarque préliminaire :
On s'intéresse à des matériaux à bulles, i.e. un solide contenant des cavités que l'on considère comme des objets convexes et disjoints (sans recouvrement). Bien qu'en pratique ces bulles ne soient ni sphériques ni de tailles identiques, les développements qui suivent considèrent le cas de sphères monodisperse. On verra toutefois que les résultats peuvent être appliqués dans un cadre plus général. De fait, les effets pris en compte dépendent de la courbure locale de l'interface pore/solide. Dans une certaine plage ($r_m$ pas trop grand), leur résultante sur l'ensemble de l'image est donc en première approximation celle attendue pour des bulles sphériques monodisperse, de rayon $R_b$ correspondant à la moyenne surfacique de la courbure de l'interface réelle.

Notations :
On considère une bulle sphérique de rayon $R_b$ et de volume $V_b$ entourée de solide, et on s'intéresse au volume $V_I$ de l'intersection d'un volume de mesure sphérique de rayon $r_m \leq R_b$ et de volume $V_m$ avec la bulle. La distance du centre du volume de mesure au centre de la bulle vaut $R_b + \delta$ (-$R_b \leq \delta \leq \infty$ ). Sous forme adimensionnelle, on note

$$r'_m = r_m/R_b, \quad \delta' = \delta/r_m, \quad \eta = V_I/V_m \tag{A.11}$$

$V'_I$ correspond à la fraction volumique de vide (porosité) dans le volume de mesure, et vaut

$$\eta = 1, \quad (\eta' \leq -1) \tag{A.12}$$

$$\eta =, \frac{1}{2}\frac{(1-\delta^{'})^2}{1+\delta' r'_m}\left[\left(1-\frac{3}{8}r^{'}_m\right)+\frac{1}{4}\left(2+r^{'}_m\right)\delta^{'}+\frac{1}{8}r^{'}_m\delta^{'2}\right] \quad (-1 \geq \eta' \leq 1) \tag{A.13}$$

$$\eta = 0, \quad (1 \geq \eta') \tag{A.14}$$

Effets de mélange dans l'image tomographique d'un milieu binaire :
Si le volume de mesure correspond au volume d'intégration réel d'une image tomographique (non bruitée), détermine le niveau de gris d'un voxel (cf. éq. (A.2))

$$L(\eta) = \eta L_p + (1-\eta)L_s \tag{A.15}$$

La pdf des niveaux de gris dans l'image d'un matériau à bulles n'est donc pas seulement la somme de deux diracs (cf. éq. (A.1)). Outre deux diracs qui résultent des nombreux cas relevant de (A.12) et (A.14), il apparaît des niveaux intermédiaires entre $L_p$ et $L_s$, correspondant aux voxels intégrant un mélange de vide et de solide, dans des proportions données par (A.13).

Du fait de la courbure de l'interface, des volumes de mesures qui l'interceptent tendent à sur-échantillonner le solide [10]. Par exemple, un volume de mesure centré à la surface de la bulle donne

$$\eta_0 = \eta(\delta' = 0) = \frac{1}{2}\left(1-\frac{3}{8}r^{'}_m\right) \leq \frac{1}{2} \tag{A.16}$$

10. Bien entendu, l'effet inverse se produit si la concavité est inversée, comme dans un milieu granulaire.

Il importe donc de caractériser la distribution de $L$, et donc de $\eta$, afin de déterminer la valeur seuil qui permettra lors d'une binarisation d'obtenir la valeur correcte de la porosité, i.e., d'affecter le statut "pore" (resp. "solide") aux voxels centrés dans la bulle (resp. hors de la bulle).

Posé ainsi, le problème semble déjà résolu, au vu de (A.16). Tous les voxels présentant un niveau de gris correspondant via (A.15) à une valeur de inférieure (resp. supérieure) à $_0$ sont centrés à l'intérieur (resp. à l'extérieur) de la bulle et doivent être considérés comme vide (resp. solide). Le seuil recherché est donc

$$L_{th,0} = \eta_0 L_p + (1 - \eta_0) L_s \tag{A.17}$$

Toutefois, ceci ne s'applique qu'en l'absence de bruit. En vue de la prise en compte du bruit dans le modèle présenté dans la section A.1.2, nous avons besoin de la pdf $\psi\left(\eta \,|\varepsilon, r'_m\right)$ qui intervient dans (A.9). Sa détermination analytique est difficile, puisqu'elle nécessite l'inversion de (A.12), (A.13) et (A.14), i.e., exprimer $\delta'$ en fonction de et $r'_m$, et sa combinaison avec la pdf de $\delta'$ (qui dépend de $\varepsilon$). Nous avons plutôt choisi de la tabuler, à l'aide d'une méthode de Monte-Carlo.

Tabulation par méthode de Monte-Carlo :
La méthode repose sur l'injection à des positions aléatoires autour d'une bulle d'un grand nombre ($10^8$) de volumes de mesure, pour chaque paire de valeurs de ($\varepsilon$, $r'_m$,), suivie du calcul direct de via (A.12), (A.13) et (A.14). L'opération est menée dans un domaine sphérique, concentrique à la bulle, de rayon $\varepsilon^{-1/3} R_b$ de façon à respecter les fractions volumiques de vide et de solide. En pratique, plutôt que d'opérer en 3d avec le volume de mesure positionné selon une distribution aléatoire uniforme dans le domaine sphérique, il suffit d'engendrer de façon appropriée la distance $D = R_b + \delta$. Pour cela, une variable $D_3$ est engendrée uniformément dans [0 $\mathrm{R_b}^3/\varepsilon$], sa racine cubique représente $D$, et $\delta = D$ - $R_b$. [11]

Noter que ce modèle de sphère vide et solide concentriques respecte la probabilité qu'un volume de mesure soit centré dans chacune des phases, mais que la possibilité qu'un volume de mesure intercepte deux bulles différentes n'est pas considérée. Ceci signifie que les bulles doivent être séparées d'au moins $2r_m$. Inversement, pour une configuration géométrique donnée des bulles, il existe une limite supérieure à la valeur de $r'_m$. Si on suppose pour fixer les idées que les bulles sont arrangées en un réseau cubique, simple (SC) ou à face centrées (FCC), la porosité maximale vaut $\varepsilon_M = \pi/6 \approx 0.5236$ (SC) ou $\varepsilon_M = \pi/3\sqrt{2} \approx 0.7405$ (FCC). Dans les deux cas, les bulles sont séparées de $2R_b\ (\varepsilon_\mathrm{M}/\varepsilon)^{1/3}$. Pour éviter strictement tout risque de doubles interceptions, il faut donc

$$r'_m \leq (\varepsilon_M/\varepsilon)^{1/3} - 1 \tag{A.18}$$

Par exemple, si $\varepsilon$ =0.40, ceci implique $r'_m \leq 0.094$ (SC) ou 0.228 (FCC). On peut toutefois prendre cette contrainte avec une certaine souplesse, puisque même en excédant un peu ce seuil, le secteur angulaire où doit se trouver le volume de mesure pour intercepter deux bulles est assez étroit (surtout pour SC, où une bulle n'a que 6 voisines, vs. 12 en FCC).

11. En termes adimensionnels, d3 uniforme dans [0 , $1/\varepsilon$, $d_1$=$d_3^{1/3}$, et $\delta' = (d_1 - 1)/r'm$.

La pdf $\psi\,(\eta\,|\varepsilon, r'_m)$ a été tabulée systématiquement de cette façon pour ($\varepsilon$, $r'_m$, $\eta$ )[0 , 0.70] x [0 , 0.50] x [0 , 1], avec un pas 0.01 pour chacun des trois paramètres, sachant que certaines combinaisons peuvent être proscrites par (A.18). Des tabulations pour des valeurs intermédiaires de $\varepsilon$/ou $r'_m$ peuvent être effectuée à la demande pour affiner l'ajustement du modèle (A.5).

La figure A.15 présente quelques résultats illustratifs. Comme il se doit, $\psi(\eta)$ se réduit à deux diracs pour $\eta$=0 et 1 quand $r'_m$=0. Quand $r'_m$ augmente, $\psi(0<\eta<1)$ augmente également, de façon asymétrique du fait de la courbure de l'interface. Les fonctions de répartition (colonne de droite) coupent le niveau 1-$\varepsilon$ quand $\eta = \eta_0$ donnée par (A.16).

Généralisation à des sphéroïdes polydisperses :
Les volumes d'intersections obtenus par la méthode de Monte-Carlo se regroupent en deux fortes contributions singulières pour $\eta$ =0 et 1, correspondant à (A.12) et (A.14), et une distribution continue de valeurs intermédiaires, pour des volumes de mesure qui coupent la surface de la bulle. En première approximation, pour $r'_m$ «1, le nombre de ces volumes est directement proportionnel à la surface volumique. D'autre part, l'asymétrie de la pdf pour ces valeurs intermédiaires (figure A.15, à gauche) résulte de la courbure de l'interface $C$=$1/R_b$ , comme le montre (A.16), puisque $r'_m = r_m/R_b = r_m C$.

Si les simulations par Monte-Carlo étaient appliquées avec deux populations de bulles, de courbures $C_1$=$1/R_{b1}$ et $C_2$=$1/R_{b2}$ , présentant des surfaces volumiques $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$, les valeurs de $\eta$ intermédiaires entre 0 et 1 obtenues résulteraient de deux types d'intersections, en quantités proportionnelles à $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$, dont les pdf présenteraient des asymétries résultant des courbures $C_1$ et $C_2$. On peut appliquer la même idée en raisonnant par élément de surface, de courbure locale $C(\boldsymbol{x})$, et étendre l'argument à des interfaces non sphériques (mais convexes), si leurs deux rayons de courbure principaux ne sont pas trop différents de façon à ce que (A.13) reste une approximation raisonnable.

Ces considérations suggèrent que la pdf $\psi(\eta)$ pour une population des sphéroïdes polydisperse est assimilable en première approximation à celle attendue pour une population de sphères monodisperse présentant la même surface volumique $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$ et une courbure équivalente en termes de moyenne surfacique.

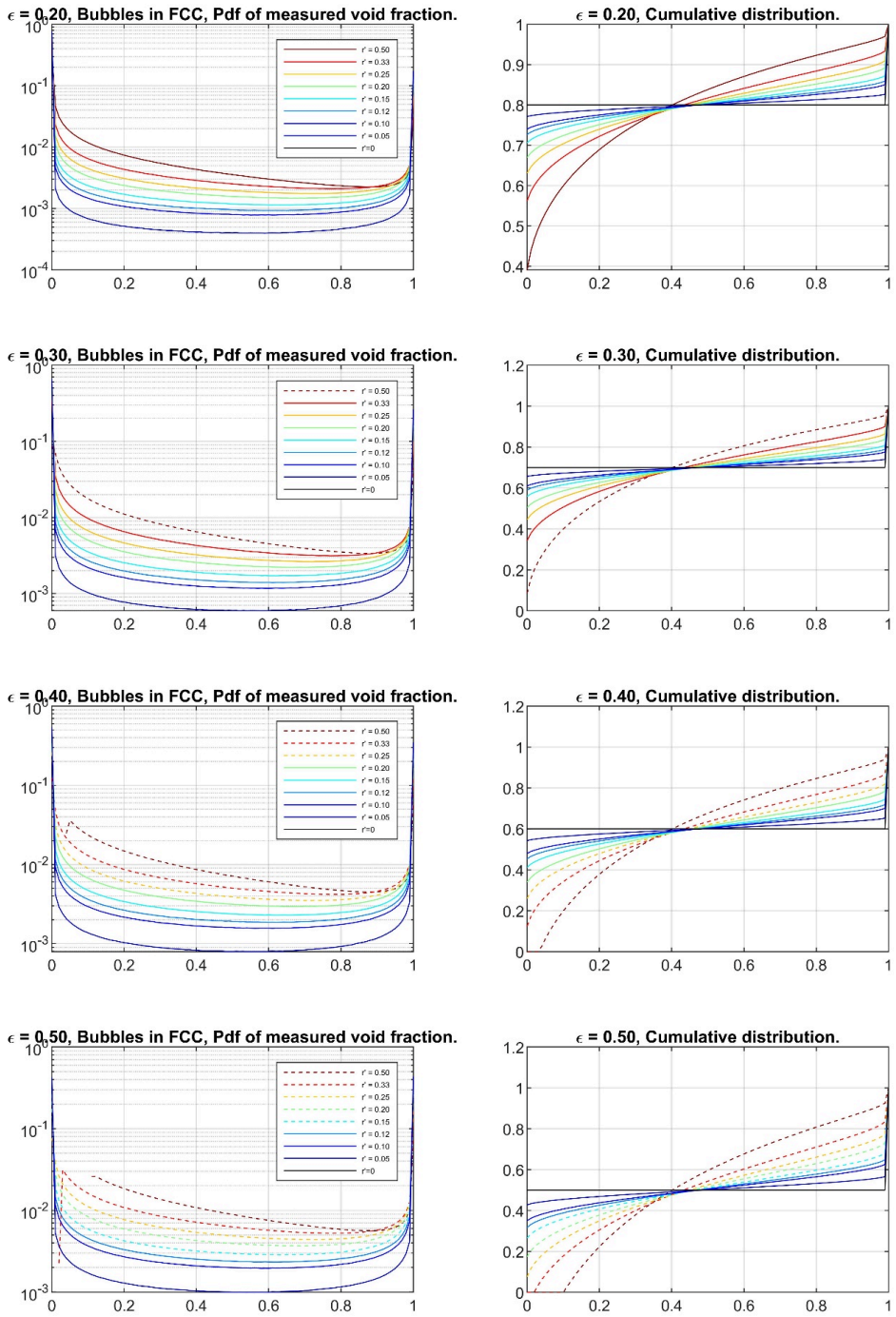



FIGURE A.15 – Pdf $\psi(\eta)$ (à gauche) et fonction de répartition (à droite), pour $\varepsilon =$ 0.20, 0.30, 0.40 et 0.50 (de haut en bas), et diverses valeurs de $r'_m$(couleurs). Les courbes en traits continues sont acceptables au sens de (A.18) pour SC et FCC. Les courbes en pointillés ne sont pas acceptables pour SC.

### A.1.7 Quelques moyennes utiles dans le cas de populations polydisperse

Considérons une population d'objets de formes identiques mais de tailles éventuellement différentes. Ces tailles sont mesurées par une quantité [12] dénotée $R$. Le volume et l'aire de la surface d'un objet de taille unité sont notés $V_1$ et $A_1$. Pour d'autres tailles, le volume et l'aire valent donc $V_1R^3$ et $A_1R^2$. Ces objets sont placés dans l'espace 3d, avec une densité $\rho$ (objets/volume), sans recouvrement. Il en découle que la fraction volumique $\varepsilon$ occupée par les objets et la surface volumique $S$ valent

$$\varepsilon = \rho V_1 \langle R^3 \rangle, \quad S = \rho A_1 \langle R^2 \rangle \tag{A.19}$$

où les crochets $\langle\rangle$ représentent une moyenne en nombre. En éliminant $\rho$ il en résulte une relation entre fraction volumique et surface volumique :

$$S = \varepsilon A_1 \langle R^2 \rangle / V_1 \langle R^3 \rangle \qquad (= 3\varepsilon \langle R^2 \rangle / \langle R^3 \rangle \text{ pour des sphères }) \tag{A.20}$$

Considérons maintenant la moyenne surfacique $\overline{X}$ d'une quantité $X$ attachée à chaque objet. Par sommation sur tous les objets en présence, on obtient

$$\overline{X} = \sum A_1 R^2 X / \sum A_1 R^2 \tag{A.21}$$

En application ceci à $R$, on obtient

$$\overline{R} = \langle R^3 \rangle / \langle R^2 \rangle \tag{A.22}$$

Plus généralement,

$$\overline{R^n} = \langle R^{n+2} \rangle / \langle R^2 \rangle \tag{A.23}$$

Pour des sphères, dont la courbure $C{=}1/R$ est uniforme, on obtient en prenant $n$ =-1 dans (A.23)

$$\overline{C} = \langle R \rangle / \langle R^2 \rangle \tag{A.24}$$

Ce résultat peut s'étendre à d'autres formes, en introduisant la courbure moyenne $C_1$ d'un objet de taille unité

$$\overline{C} = C_1 \langle R \rangle / \langle R^2 \rangle \tag{A.25}$$

On montre facilement, en notant $\sigma_R^2$ est la variance (en nombre) de $R$, que

$$\frac{1}{\overline{C}} = \frac{\langle R \rangle}{C_1} [1 + \sigma_R^2] \tag{A.26}$$

12. Par exemple : diamètre max, rayon de giration, rayon de la sphère de même volume ...

## A.2 Sphéricité des mésos bulles

Dans la section 5.4.2, les micros pores que nous avons observés dans la tomographie consistent des bulles de gaz dans l'EVA fondu. En prenant le rayon du bulle $R$ et le coefficient de tension superficielle $\gamma$, la pression interne des bulles qui tendent à maintenir sa sphéricité peut être écrite comme (pression de Laplace) :

$$P = \frac{2\gamma}{R} \tag{A.27}$$

Si le cisaillement visqueux, $\mu\Delta v$, n'est pas suffisamment grand pour déformer les bulles, le nombre de capillaire doit être beaucoup moins qu'un :

$$Ca = \frac{\mu R \bigtriangledown v}{2\gamma} << 1 \tag{A.28}$$

On peut donc en déduire la limitation du rayon $R$ pour que les bulles restent sphériques :

$$R << \frac{2\gamma}{\mu \bigtriangledown v} \tag{A.29}$$

Dans le cas de la pyrolyse, la viscosité $\mu$ de l'EVA est de l'ordre de $10^3$ $3 * 10^3 Pa \cdot S$. En plus, le gradient de la vitesse de sédimentation des bulles peut être déterminé le rapport de la vitesse de l'intumescence et l'épaisseur de l'échantillon testé :

$$\bigtriangledown v \approx \frac{1mm/10S}{1mm} \approx 10^{-1} \tag{A.30}$$

Supposons que les bulles sont sphériques, en prenant ce gradient de la vitesse et la tension superficielle $\delta$, qui est de l'ordre de $0.03N/m$ [218] pour EVA, le rayon maximal des bulles doivent satisfaire :

$$R << \frac{2 * 0.03}{(1 \text{ à } 3)10^3 * 10^{-1}} \approx 200 \text{ à } 600 \ \mu m \tag{A.31}$$

Ce 200 à 600 $\mu$m correspond à 20 à 60 voxels de notre tomographie, qui est beaucoup plus grande que la taille de nos méso bulles. On peut donc en conclut que les forces capillaires dominent largement dans les bulles. Ces bulles doivent rester en forme sphérique.

## A.3 Tension superficielle dans les micros pores

La pression intérieur dans une bulle fait :

$$P = \frac{2\gamma}{R} \tag{A.32}$$

Dans la littérature, la tension superficielle $\gamma$ de l'EVA est de l'ordre de 0.03 N/m [218]. Sachant que la taille de notre micro bulle est inférieure à 10 $\mu$m (taille du voxel dans la tomographie) et les plus grosses bulles pèsent le plus dans la micro porosité, on peut supposer que le rayon moyen des micros bulles est de l'ordre de 4 $mu$m. Donc la pression dans ces bulles est :

$$P = \frac{2 * 0.03}{4 * 10^{-6}} = 0.015\ bar \tag{A.33}$$

Compte tenue de la précision de l'estimation de $\gamma$, on peut négliger cette contribution et admettre $P_{micro} \approx 1bar$.

Sachant que le rayon des mésos bulles de la méso porosité est supérieure à 5 $\mu$m et celui des macros bulles est supérieur à 30$\mu$m, la pression capillaire des mésos et macros bulles est beaucoup plus faible que celle dans les micros bulles. On peut donc supposer :

$$P_{micro} = P_{méso} = P_{macro} = 1\ bar \tag{A.34}$$

## A.4 Détermination stœchiométrique des paramètres d'avancement

Déterminons en premier lieu le volume de la vapeur éjecté durant la déshydratation de l'ATH. Cette réaction s'exprime en masse de la manière suivante :

$$\mathcal{R}_{\mathrm{ATH}}: \quad \mathrm{ATH} \rightarrow \frac{W_{\mathrm{Al_2O_3}}}{W_{\mathrm{ATH}}}\,\mathrm{Al_2O_3} + \frac{3W_{\mathrm{H_2O}}}{W_{\mathrm{ATH}}}\,\mathrm{H_2O} \tag{A.35}$$

où $W_{\mathrm{ATH}} = 156$ g/mol, $W_{\mathrm{Al_2O_3}} = 102$ g/mol et $W_{\mathrm{H_2O}} = 18$ g/mol sont les masses molaires de l'ATH, de l'alumine et de l'eau. En utilisant la loi des gaz parfaits, la densité de la vapeur d'eau peut être exprimée en fonction de la température :

$$\rho_{\mathrm{H_2O}} = \frac{PW_{\mathrm{H_2O}}}{RT} \tag{A.36}$$

où $R = 8.314$ J/mol/K est le constante universelle des gaz parfaits, $T$ et $P$ sont la température et la pression de la vapeur, respectivement. En prenant en compte l'hypothèse d'équilibre thermique local, la température de la vapeur sera la même de celle des grains d'ATH pendant leur déshydratation (550 K). On peut également supposer que la température de la vapeur ne change pas jusqu'à la fin de la déshydratation. De plus, on a montré en section A.3 que la pression dans les pores reste toujours à la valeur de la pression atmosphérique , d'où $P = 1$ bar. Cela conduit à une densité de la vapeur d'eau égale à $\rho_{\mathrm{H2O}} = 0.4\,kg/m^3$.
Si maintenant $\mathcal{V}_{M_1}^{ini}$ désigne le volume initial du mélange EVA-ATH considéré, la masse totale de la vapeur s'échappe des grains d'ATH pendant la déshydratation s'écrit :

$$m_{H_2O} = 0.375\frac{3W_{\mathrm{H_2O}}}{W_{\mathrm{ATH}}}\rho_{ATH}\mathcal{V}_{M_1}^{ini} \tag{A.37}$$

où $X_{M_1,ATH} = 0.375$ est la fraction volumique d'ATH contenue dans le matériau à l'état initial.
En combinant les formules A.36 et A.37, le volume total de la vapeur d'eau produit pendant la déshydratation est :

$$\mathcal{V}_{\mathrm{H_2O}} = \frac{m_{\mathrm{H_2O}}}{\rho_{\mathrm{H_2O}}} = 779\mathcal{V}_{M_1} \tag{A.38}$$

Le volume de vapeur d'eau produit est donc 779 fois supérieur au volume initial de solide. En supposant que l'intumescence est monodimensionnelle, on n'a donc besoin que $(\beta_{EVA-ATH} - 1)/779 = 0.051\%$ de la vapeur totale retenue dans le matériau EVA-ATH pour obtenir le facteur d'intumescence $\beta_{EVA-ATH} = 1.4$ déterminé en section 6.1.1. Autrement dit, la déshydratation complète de 0.051% des grains d'ATH est suffisante pour produire l'intumescence observée. En attribuant ce 0.051% à la micro, méso et macro porosité selon sa valeur déterminée dans la section 6.1, on peut en déduire le taux $\alpha_1$ de la déshydratation de l'ATH correspondant à la création des pores de différents échelle : $0.051\% \times \frac{0.029}{0.029+0.0715+0.1855}$, $0.051\% \times \frac{0.029}{0.029+0.0715+0.1855}$ et $0.051\% \times \frac{0.029}{0.029+0.0715+0.1855}$], respectivement.

En revanche, dans la deuxième phase, les espaces se libèrent progressivement à cause de la décomposition de l'EVA. Le taux $\alpha_2$ nécessaire pour créer les micro, méso et macro pores est donc proportionnel à (0.213-0.029) :(0.1782-0.0715) :(0.3408-0.1855).

## A.5 Détermination de la conductivité de l'ATH par méthode inverse

Dans cette section, on cherche à déterminer la conductivité de l'ATH à partir des données expérimentales de Horai et al. [172, 219], qui mesure la conductivité de la gibbsite(ATH) sous forme de poudre par une méthode indirecte : ils la noient dans de l'eau, mesurent la conductivité effective de ce mélange de l'eau et de la gibbsite et en déduisent la conductivité des inclusions de gibbsite en inversant un modèle. Malheureusement, le modèle choisi n'est pas très pertinent (moyenne des deux limites de Hashin-Shtrikman, voir section 7.1.2).

En fessant l'hypothèse que Horai et al. ont simplement saturé le lit de poudre avec de l'eau, la fraction du solide est de l'ordre de 50 55%. Avec la conductivité de l'eau $\lambda_{eau}$ = 0.606 W/m.K [220] et la conductivité de de l'ATH $\lambda_{ATH,Horai}$ =6.2 W/m.K , on peut déduire la conductivité effective mesurée par Horaiet al. $\lambda_{mesure}$.

Maintenant, au lieu d'inverser la conductivité par la moyenne de HS+ et HS-, on peut utiliser la formule (31) de Sangani et al. [221], qui est construite pour déterminer la conductivité effective d'un lit de grains de l'arrangement du type "simple cubic" (donc la fraction volumique des gibbsites dans l'eau $\approx$ 52%). Avec cette hypothèse, on peut déduire la conductivité effective mesurée par Horaiet al. $\lambda_{mesure} \approx$ 1.39 W/m.K. La conductivité de la gibbsite de Horai et al. calculée par la formule SC est donc $\lambda_{ATH,Horai,SC} \approx$ 2.53 W/m.K

De plus, la gibbsite de Horai et al. est probablement microporeuse (de l'ordre de 21%), puisque sa densité n'est que 1880 kg/m$^3$ par rapport à sa densité intrinsèque 2400 kg/m$^3$. Donc un deuxième upscaling de la conductivité suite à l'étape précédente est nécessaire pour déterminer la conductivité de la gibbsite massive. Pour ce fait, le modèle SSC présenté dans la section 7.1.2 a été implémenté ici. Enfin, on a trouvé que la conductivité de de la gibbsite massive $\lambda_{ATH} \approx$ 3.73 W/m.K. Cette valeur est ensuite utilisée dans la détermination de la conductivité du solide apparent $\Lambda_{SA}$ du chapitre 7 et de la conductivité effective $\Lambda_{eff}$ du chapitre 8.

## A.6 Influence des conditions imposées aux limites d'un échantillon issu d'une tomographie lors de la détermination de sa conductivité par DNS

Les développements qui suivent interviennent dans l'upscaling numérique direct à partir des images tomographiques décrit dans la section 8.1, selon la procédure décrite dans la section 3.2.1.

Si la résolution des équations locales qui gouvernent un processus de transport, telles que (3.19) pour un problème thermique, directement dans la géométrie fournie par une tomographie semblent être une voie royale pour la détermination de coefficients macroscopiques, une question s'est posée dès les premières tentatives de ce genre [222] concernant certaines modalités pratiques. En effet, il apparaît que le résultat est sensible aux conditions imposées pour le calcul aux frontières du domaine. Cette sensibilité est plus ou moins importante selon la taille de l'échantillon, la morphologie du matériau et éventuellement selon ses propriétés physiques, telles que le contraste des conductivités thermiques des phases solide et gaz, pour le cas qui nous intéresse.

Une étude approfondie de cette question a été entreprise, qui fait l'objet d'un article soumis pour publication et reproduit plus loin. Cette étude va bien au-delà des besoins pour l'application visée par ce travail de thèse, de façon à répondre aux préoccupations d'une très vaste communauté dans une grande variété de contextes applicatifs. Elle repose sur un ensemble très important de simulations numériques dans divers échantillons, certains concernant des composites à base polymère (tomographies utilisées dans ce travail), d'autres des matériaux géologiques. Des outils mathématiques ont été définis pour permettre des comparaisons quantitatives et rigoureuses entre les tenseurs résultant de diverses prédictions. Des critères ont pu être formulés pour la détection *a priori* ou *a posteriori* des situations à risque où l'on peut craindre une grande sensibilité aux conditions aux limites, et une procédure est proposée qui peut permettre de les circonvenir, si la taille de l'échantillon le permet. Nous ne donnons ci-dessous que quelques éléments qui interviennent directement dans les sections 8.1 et 3.2.1.

L'influence des conditions aux limites a été examinée pour 4 blocs parallélépipédiques extraits des tomographies, 2 pour l'état intermédiaire et deux pour l'état final (l'article ne considère qu'un de chaque, du fait des limites imposeées par l'éditeur quant à sa longueur). Une plage très vaste de ratios $\lambda_s/\lambda_g$ a été explorée, de $10^{-4}$ à $10^4$. La plage pratique pour nos applications, beaucoup plus réduite ($1 < \lambda_s/\lambda_g \leq 20$) est indiquée dans les figures.

Quatre type de conditions aux limites ont été considérées. Elles sont décrites en détail dans la section 2.5 de l'article, et illsutrées dans la Fig.A.16. Trois d'entre elles sont des combinaisons de conditions de périodicité et de conditions de Dirichlet, aux faces amont/aval du domaine et à ses frontières transversales. La condition dite "d'immersion" consiste à prescrire la température en chaque point de la frontière entière, conformément à la valeur attendue pour un matériau homogène. Elle

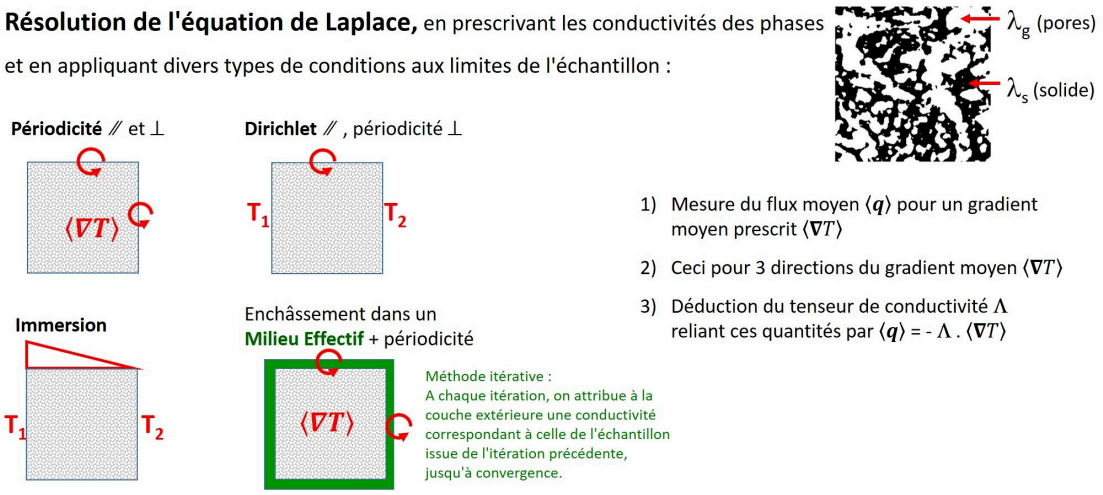
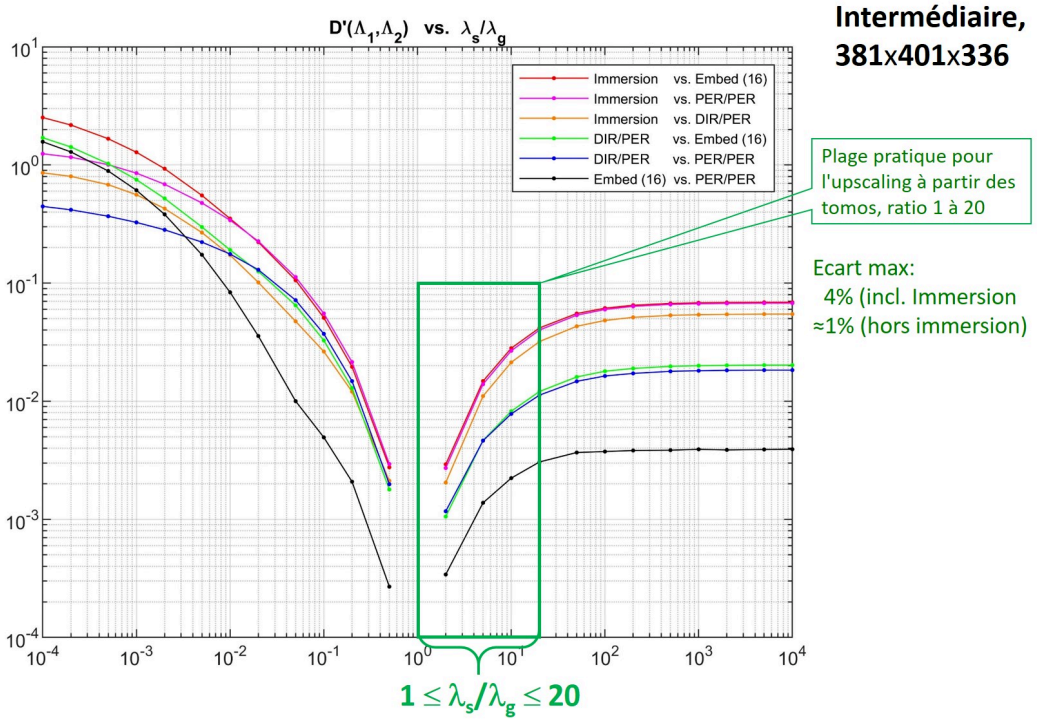



FIGURE A.16 – Illustration de la procédure d'upscaling numérique pour la détermination d'un tenseur macroscopique de conductivité, et des 4 types de conditions appliquées aux limites de l'échantillon.

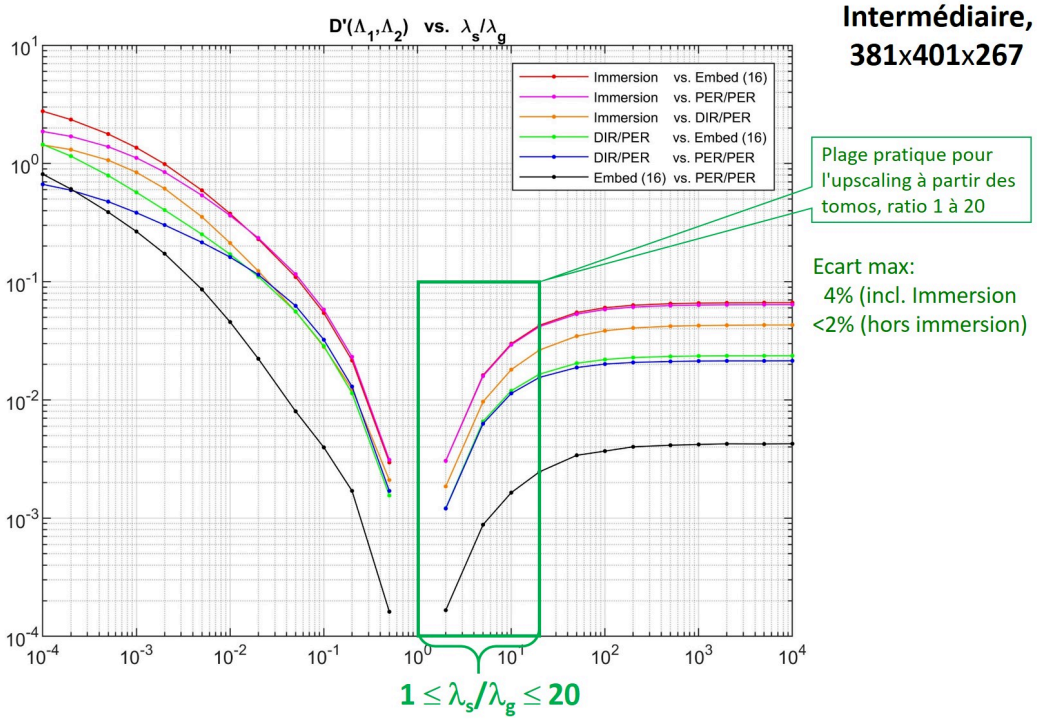
contraint donc très fortement la solution, induit des artefacts importants, et l'une des conclusions de l'article est que son usage est à proscrire. Le dernièr type de situation consiste à enchâsser l'échantillon dans une gangue d'un matériau homogène de conductivité $\mathbf{\Lambda}_B$ identique à celle $\mathbf{\Lambda}$ de l'échantillon, de façon à "l'isoler" de l'influence du type de condition prescrite. La valeur de $\mathbf{\Lambda}$ n'est pas connue (c'est l'inconnue du problème). Il s'agit donc d'une méthode itérative. $\mathbf{\Lambda}_B$ est fixé initialement à une valeur arbitraire (mais raisonnable, par exemple la moyenne volumique $\langle\lambda\rangle\ \boldsymbol{I}$). Ensuite, la valeur de $\mathbf{\Lambda}_B$ est mise à jour à chaque itération en lui substituant le tenseur $\mathbf{\Lambda}$ obtenu à l'itération précédente, et ceci jusqu'à convergence.

Les prédictions des tenseurs effectifs résultant des différents protocoles sont comparées en termes de la distance tensorielle $\mathcal{D}$ définie par l'éq.13 de l'article de la section suivante, dans les Figs.A.17 et A.18 pour les blocs à l'état intermédiaire et à l'état final, respectivement. Les boites vertes délimitent notre domaine d'application pratique. A l'état intermédiaire, les écarts entre les diverses prédictions sont faibles, au plus 4%, et même au plus 2% si on met de côté les conditions d'immersion, sources d'erreurs importantes. Les écarts sont plus grands dans l'état final, pouvant atteindre 6 ou 7% (hors conditions d'immersion). Notre que des écarts beaucoup plus importants peuvent être observés pour des contrastes plus forts des conductivité des phases, particulièrement à l'état intermédiaire quand la phase gaz (minoritaire) est la plus conductrice.

Une comparaison en des temes différents est proposée dans les Figs.A.19 et A.20. On considère séparément les plus grandes valeurs propres $\Lambda_{Max}$ de ces tenseurs, leurs plus petites valeurs propres $\Lambda_{Min}$, et les moyennes $\overline{\Lambda}$ de leurs valeurs propres. Les écarts entre les diverses prédictions de $\Lambda_{Max}$ et de $\overline{\Lambda}$ sont très faibles quand $1 < \lambda_s/\lambda_g \leq 20$. En revanche, les écarts pour $\Lambda_{Min}$ sont généralement légèrement supérieurs à ceux relevés en termes de la distance tensorielle $\mathcal{D}$.

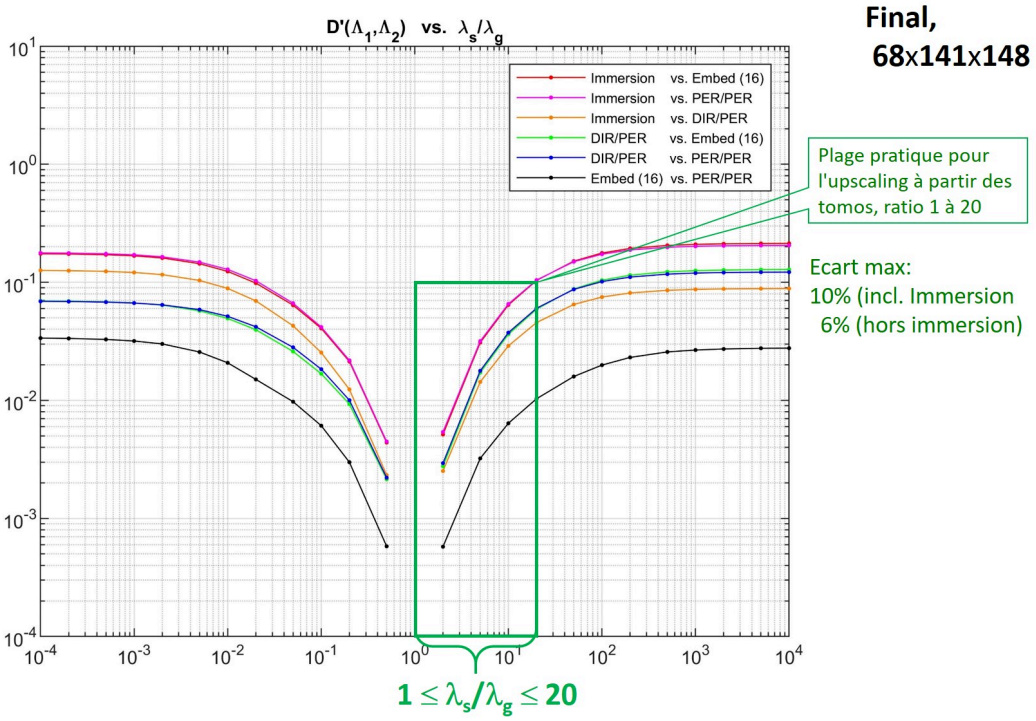



(a)

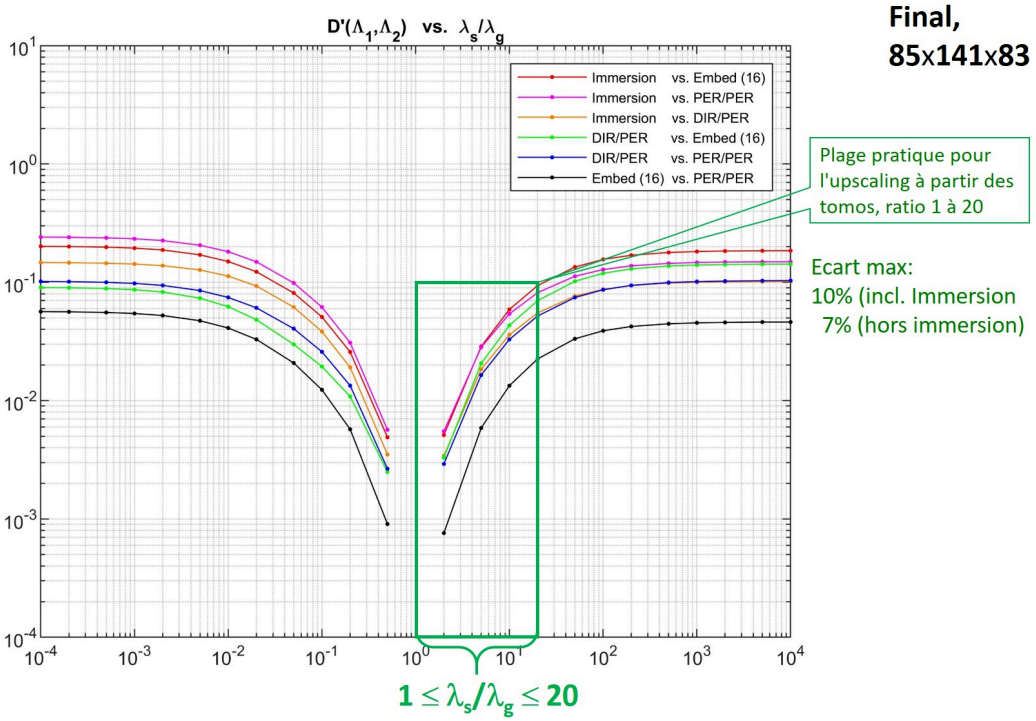



(b)

FIGURE A.17 – Distances $\mathcal{D}(\mathbf{\Lambda}_1, \mathbf{\Lambda}_2)$ entre les prédictions de $\mathbf{\Lambda}$ résultant de l'application de divers types de conditions aux limites, pour les deux blocs extraits de la tomographie à l'état intermédiaire.

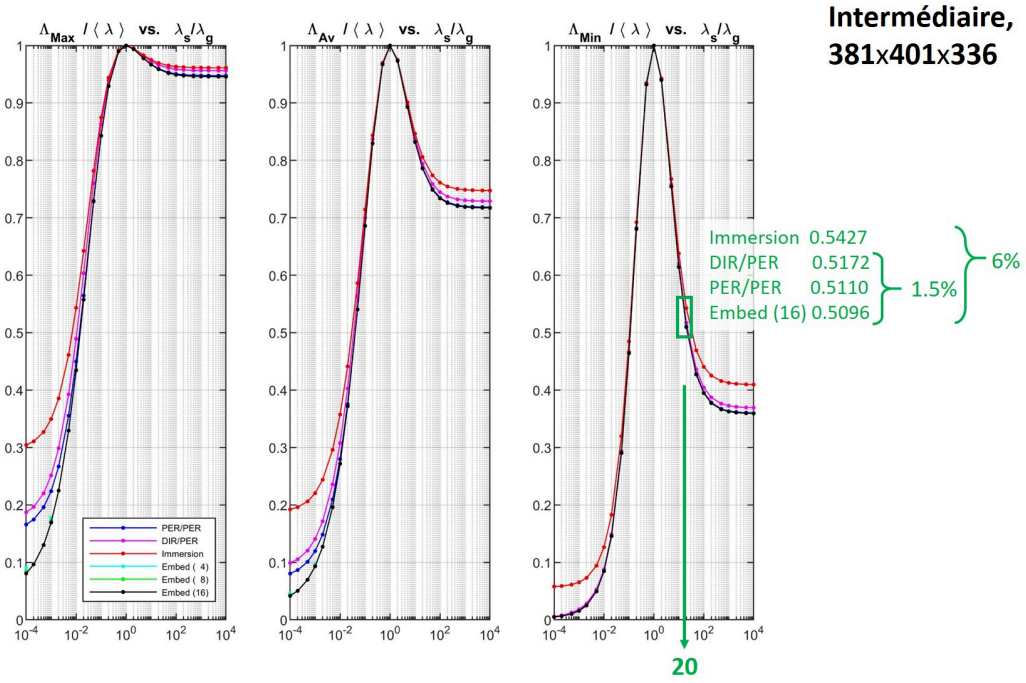



(a)

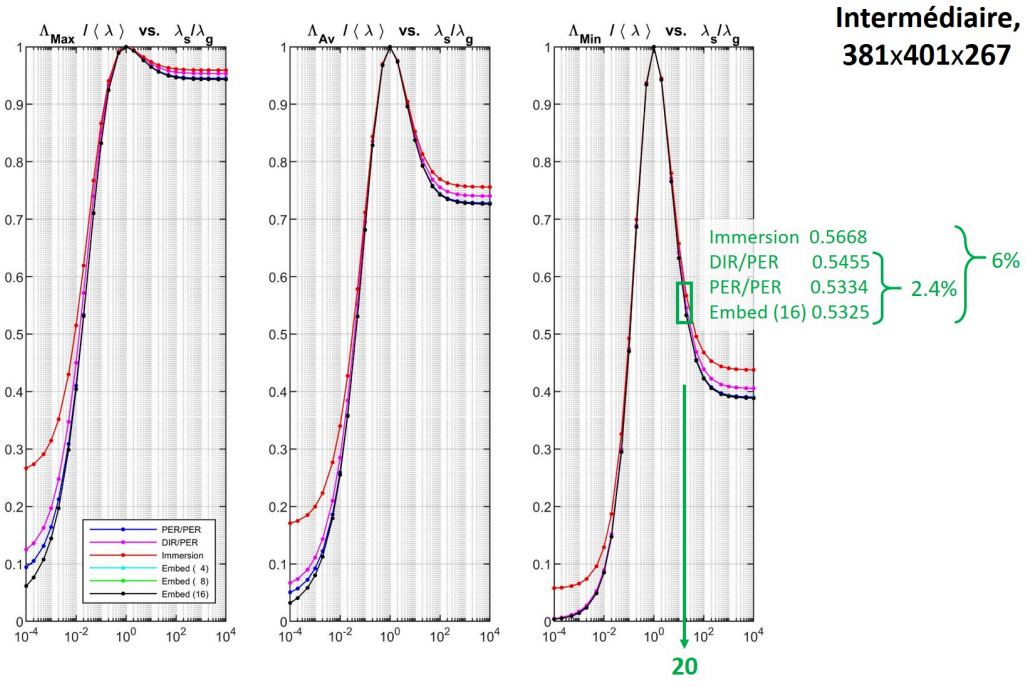



(b)

FIGURE A.18 – Distances $\mathcal{D}(\mathbf{\Lambda}_1, \mathbf{\Lambda}_2)$ entre les prédictions de $\mathbf{\Lambda}$ résultant de l'application de divers types de conditions aux limites, pour les deux blocs extraits de la tomographie à l'état final.

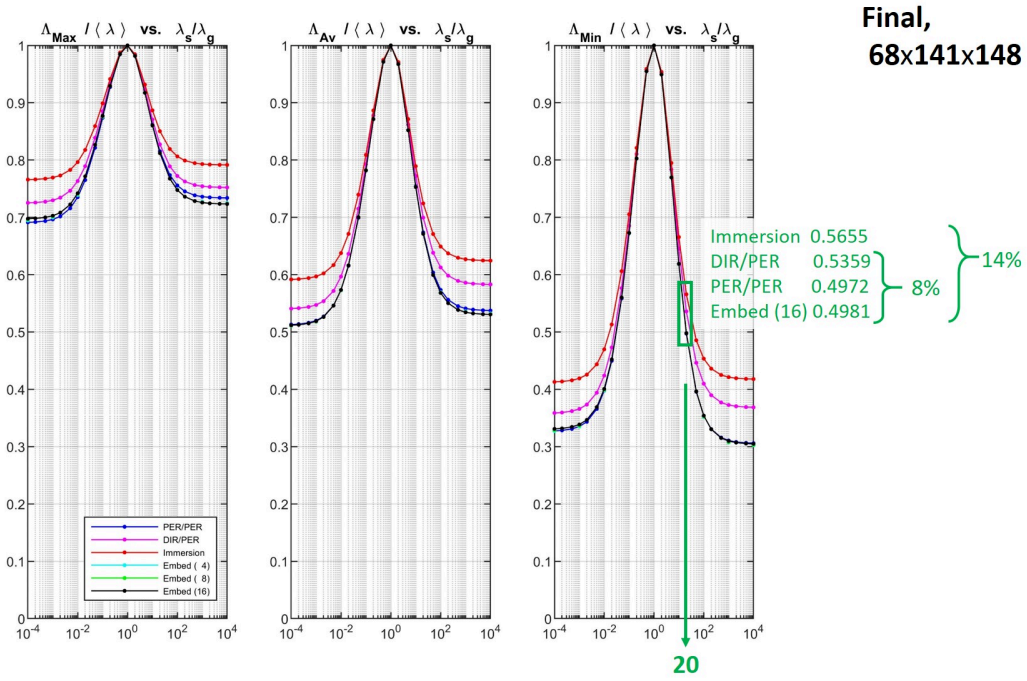



(a)

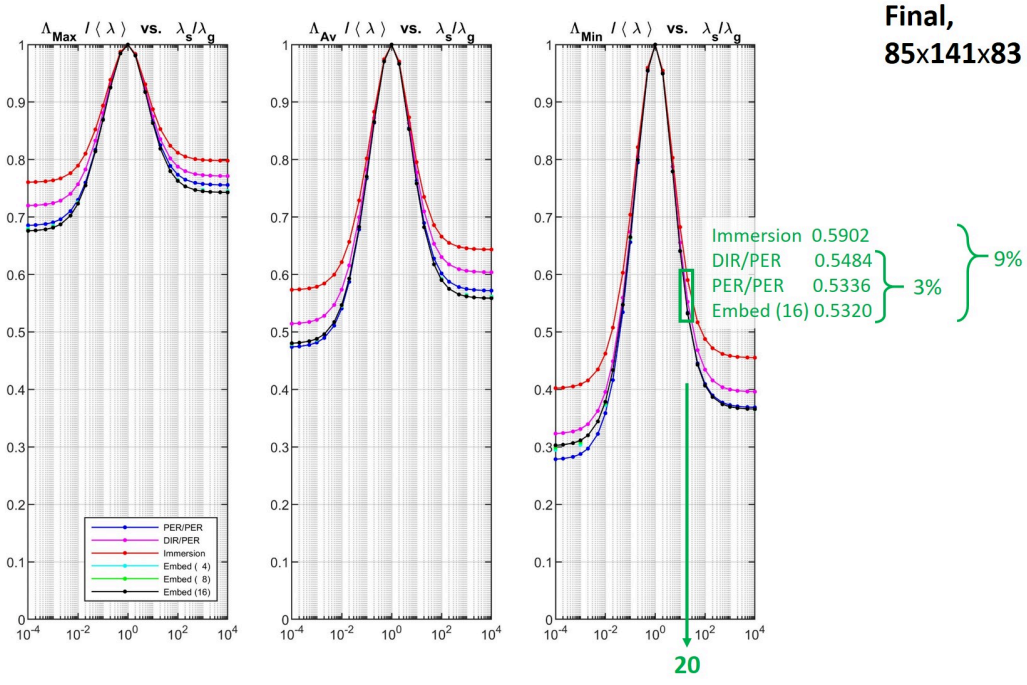



(b)

FIGURE A.19 – Comparaisons des prédictions des tenseurs effectifs résultant de l'application de divers types de conditions aux limites, pour les deux blocs extraits de la tomographie à l'état intermédiaire. Plus grande valeur propre (à gauche), plus petite valeur propre (à droite) et moyenne des valeurs propres (au centre).




(a)




(b)

FIGURE A.20 – Comparaisons des prédictions des tenseurs effectifs résultant de l'application de divers types de conditions aux limites, pour les deux blocs extraits de la tomographie à l'état final. Plus grande valeur propre (à gauche), plus petite valeur propre (à droite) et moyenne des valeurs propres (au centre).

**Transport in Porous Media manuscript No.**
(will be inserted by the editor)

# On the influence of boundary conditions when determining transport coefficients from finite samples of porous media. Assessment for tomographic images of real materials.

**Jiangwei Shi · Germain Boyer · Valeri V. Mourzenko · Jean-François Thovert**

Received: date / Accepted: date

**Abstract** The increasing access to 3d digital images of porous media provides an ideal avenue for the determination of their transport properties, by solving the governing equations in their actual microscale geometry and evaluating the tensor coefficient that relates the mean flux and driving gradient. However, the first and puzzling question along the way is the choice of the conditions to be imposed for this resolution at the boundaries of the sample. This methodological issue is explored here with the purpose of quantifying the influence of the boundary conditions (BC) in relation with the parameters of the system (porosity, characteristic length scale of the microstructure, ratio of the phase conductivities), assessing the level of confidence associated with the predictions, devising criteria to anticipate the risk of serious artifacts, and if possible proposing ways to limit them. Although the terminology of thermal transfer is used, the developments apply to the upscaling of any transport property governed by a diffusion equation, including thermal or electrical conduction, mass diffusion or Darcy flow. Quantitative indicators are introduced for a rigorous individual or comparative assessment of conductivity tensors, and they are used in the analysis of the results of extensive calculations based on four tomographic images of various kinds of porous materials, with a broad range of conductivity contrasts, and various kinds of BC's. Ultimately, practical criteria are proposed for the *a priori* and *a posteriori* detection of at-risk situations, and a self-diagnosing protocol is proposed to screen out the influence of the BC's, when this is possible.

**Keywords** Numerical upscaling · Conductivity · Permeability · Boundary condition · Tomography

## 1 Introduction

The present study was originally motivated by a practical problem, during the investigation of the thermal degradation of polymer-based composite materials in a fire safety context [29]. It was needed for modelling purposes to determine the material effective thermal conductivity, on the basis of tomographic images at successive stages of the degradation. Direct solution of the Laplace equation in the exhaustively known microstructure is the natural avenue. But unsurprisingly, it was observed that the results can be very sensitive to the kind of boundary conditions (BC's) applied in the calculations. This is a well-known problem, commonly encountered in such situations. Therefore, it was thought of interest to investigate it in some details, in the hope to provide guidelines and criteria applicable in a wider context than our specific situation.

Since the earliest days of numerical upscaling based on tomographic digital images [30], various procedures based on different kinds of boundary conditions have been used and many examples taken from the literature are cited later in the text. Some of them such as [10, 32] implemented two or more procedures and briefly compare their results. The following review focuses on contributions which present more systematic comparisons and/or address theoretical aspects of the issue. Note that a large part of the cited literature actually adresses the upscaling of Darcy flow in geological media, from a mesoscale permeability field to a macroscale permeability, rather than thermal conductivity, but the two problems are mathematically equivalent. Although a heat transfer terminology is used, the word "conductivity" can be understood

Jiangwei Shi
PSN-RES, SA2I, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), Cadarache, France
Institut P', CNRS - Université de Poitiers - ISAE-ENSMA, 11 bd Marie et Pierre Curie, TSA 41123, 86073 POITIERS CEDEX 9, France

Germain Boyer
PSN-RES, SA2I, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), Cadarache, France

Valeri V. Mourzenko
Institut P', CNRS - Université de Poitiers - ISAE-ENSMA, 11 bd Marie et Pierre Curie, TSA 41123, 86073 POITIERS CEDEX 9, France

Jean-François Thovert
Institut P', CNRS - Université de Poitiers - ISAE-ENSMA, 11 bd Marie et Pierre Curie, TSA 41123, 86073 POITIERS CEDEX 9, France,
E-mail: jean.francois.thovert@univ-poitiers.fr

throughout this paper as thermal, electric or hydraulic, *i.e.*, permeability with temperature $T$ replaced by pressure $P$, or mass diffusivity (see Section 2.3).

The general review [28] of theoretical aspects of the upscaling techniques for Darcy flow in heterogeneneous media surweys various protocols and stresses the sensitivity of the determined block permeability to the BC's. Darcy flow upscaling procedures are also extensively reviewed in [11], including the aspects associated with BC's and post-treatments. Periodicity, permeameter and immersion conditions (see Section 2.5), as well as others involving the introduction of border regions (see below and Section 2.8) are surveyed, and their relative merits and shortcomings are discussed. More recently, various boundary conditions have been tested in [4] for the evaluation of the electrical conductivity of rock samples from tomographic images. It was stressed again that the choice of boundary conditions is important (with results differing by factors up to 3/2), but no conclusion or advice was put forward.

In spite of their opposite denominations, the *oversampling* and *undersampling* approaches proceed from the same idea in the search of an intrinsic value of an effective conductivity. In the *undersampling* method, the sampling domain is reduced by excluding from the measurements a peripheral layer so that boundary effects are minimized. It is applied in [20], but without quantification of the difference it makes or investigation of the requirements for the removed layer thickness. The procedure described in Section 2.8 proceeds along these lines. The *oversampling* approach follows the opposite way by using an enlarged sampling block so that the conductivity measured in the domain of interest is not "polluted" by the boundary effects confined in the peripheral region and becomes independent of the imposed boundary conditions. The term "oversampling" is due to [35] but the method was introduced earlier [13] and used under different names by others, such as [33]. It requires a knowledge of what surrounds the investigated domain, which can be available in the situations addressed in [13, 35, 33] where the aim is the coarsening of a detailed large scale permeability field, but not when operating with a tomographic image. However, the oversampling approach will be considered in a forthcoming study which extends the present work by making use of synthetic materials.

For completeness, let us mention that similar issues in the upscaling of the microscale Stokes equations for flows in porous media to obtain a macroscopic permeability tensor have also been treated. The problem is mathematically different, but sensitivity to the prescibed boundary conditions is also important, and even more critically that in a conduction process. Indeed, the solid phase is strictly impervious and the flow is confined in the pores, which corresponds to the limiting and most sensitive case of infinite conductivity contrasts in these situations explored in the present work. The classical BC's are of the same type as those for conduction problems, combining periodicity, Dirichlet (pressure) and Neumann (no flow) conditions. Several of them have been implemented in [25], yielding significantly different predictions, and the *undersampling* procedure was also used for the identification of a region that is not sensibly affected by the boundary conditions. Systematic investigations have also been conducted in [14], where many kinds of BC's have been applied and compare, including an effective medium approach similar to [E+P] in the following (see Section 2.5).

Thus, it appears that a corpus of knowledge exists in the literature. Unfortunately, it consists in many comparisons of approaches in particular cases, and whereas the influence of the choice of a procedure and BC's is always pointed out, the differences between predictions is often presented in an illustrative and/or qualitative way. Even the most systematic studies provide general observations and mention some pitfalls but do not come up with practical recommendations. Quoting [11], *it is not clear from previous work which of these approaches is the more accurate . It is likely that the method of choice will be case dependent*. Thus, someone in search for practical advices for an application is at a loss to find explicit guidance.

Of course, at least in the case of tomographic sample images, there is no "right answer", since what lies beyond the sample boundaries is unknown. If two methods yield different results, it generally cannot be claimed that one of them is "right". However, it can sometimes be detected that one (or both) of them is wrong, with a quantitative estimates of just how wrong it has to be. Therefore, our work was conducted with several objectives in mind :

- contribute to the knowledge base by a systematic examination of a variety of materials, with quantification of the influence of the boundary conditions, in relation with the parameters of the system (volume fractions, characteristic length scale of the microstructure, contrast of the local conductivities);
- provide quantitative tools for the assessment of the expected level of confidence associated with predictions, and if possible, propose self-diagnosing procedures;
- identify criteria (possibly just rules of thumb), *a priori* or *a posteriori*, for the detection of the risk-situations where serious artifacts can be expected and particular caution is required.

Fullfilling this involves extensive numerical calculations, but also the definition of quantitative indicators for a rigorous analysis of the results. The samples treated in the present work are tomographic images of several kinds of real materials. Phenomenological knowledge can be gained from this collection of particular cases, quantitative assessments are conducted for each of them, and general trends are identified. In order to explore systematically a wider range of morphological parameters, synthetic, numerically generated media are used in an ungoing extension which will be the object of another forthcoming paper.

The paper is organised as follows. Section 2 starts with a description of the context and of the investigated samples. The mathematical problem to be solved is then stated, and a brief description of the numerical solver is provided. The

set of BC's considered in the study is introduced and some of their expected artefacts are commented. The procedure to obtain the full effective conductivity tensor is described, from the whole sample or from measurements in inner subdomains (undersampling). Finally, some rigorous quantification tools for the comparative analysis of the results are introduced. The results are presented in Sections 3-5, starting with global indicators such as the mean conductivities, the eigenvalues of the conductivity tensors and the distances between tensors resulting from different BC's. Then, qualitative comparisons in Section of the local fields are presented in 4, which provide a phenomenological picture of the effects of the boundary conditions, and a quantitative analysis of their differences is conducted. Finally, the undersampling approach is applied in Section 5. A discussion in Section 6 concludes the paper.

## 2 Context and methods

### 2.1 Context

As already mentioned, our initial motivation stemmed from a practical problem, for the determination on the basis of tomographic images of the thermal conductivity of thermally degraded polymer-based composite materials [29]. The thermal conductivity of the constituents ranges from $\lambda_g$=0.02 to 0.2 W/m.K for the gas phase, depending on temperature and on the nature of the gas, from $\lambda_s$=O($10^{-1}$) to O(1) W/m.K for the polymer, and up to 20$\sim$ 30 W/m.K for alumina particles which are the main remaining solid constituent in the final stages of decomposition. Thus, the conductivity contrast can range from O(1) to O($10^3$), with the solid generally more conducting than the gas phase.

Nevertheless, a much broader range was explored, with $10^{-4} \leq \lambda_s/\lambda_g \leq 10^4$. Its upper part is the usual situation in thermal conduction. However, the opposite case is worth considering since it is representative of other diffusive transports, governed by mathematically equivalent problems, such as electrical conduction or solute diffusion. Then, the interstitial fluid is much more conducting than the solid phase, which is nearly (if microporous) or totally impervious. Furthermore, the two phases are referred to as "pore" and "solid", but this bears no particular meaning since the developments apply for any mixture of two components with different conductivities. In particular, when considering Darcy flow in heterogenous media, what is called here "gas" and "solid" can correspond to regions with different and very contrasted permeabilities.

In the following, various kinds of media are considered, for a range of $\lambda_s/\lambda_g$, and the predictions of calculations with various kinds of boundary conditions are compared. Only binary media are considered, containing two phases with constant, isotropic conductivities. Media with continuous variations of the local conductivity could be treated in the same way. Some of the effects would probably be milder, but the general trends are not expected to differ and the methods and quantification tools presented in the following would retain their interest.

### 2.2 Investigated materials

The main characteristics of the investigated tomographic images are summarized in Table 1. In all cases, the geometry is described by a phase function $Z$, defined in a $[L_x \times L_y \times L_z]$ array of cubic $p_x^3$ voxels, equal to 1 in the pores and to 0 in the solid. Two of its statistical moments are of a foremost interest. The first one is the porosity $\varepsilon$ which is the volume average $\langle Z \rangle$. For convenience, we sometimes speak in terms of the phase volume fractions $\varepsilon_g = \varepsilon$ and $\varepsilon_s = 1 - \varepsilon$. The second one is the spatial correlation function $R_Z(\mathbf{u})$ = Covar($Z(\mathbf{x})$, $Z(\mathbf{x}+\mathbf{u})$) / Var($Z$). The integral correlation length $l_c = \int_0^\infty R_Z(u)\mathrm{d}u$ (per direction, if $R_Z$ is anisotropic) provides a length scale associated with the microstructure. When $R_Z(\mathbf{u})$ happens to decay exponentially, this $l_c$ is also equal to the decay length.

Two kinds of porous media have been considered, starting with the thermally degraded polymer-based composite which initially motivated the present study, at two successive stages BP and WP of its degradation (P for polymer, and B or W for black or white according to the sample color in each state). The samples have been prepared at C2MA (IMT Mines Alès) [12] and imaged at LEM3 (Lorraine University). BP has a roughly cylindrical shape, with its axis along the $z$ direction. Cross-sections at roughly mid-position normal to the $x$ and $z$-axis are shown in Fig. 1a-b. The material contains bubbles of various sizes, and it is obviously anisotropic. The large bubbles are markedly oblate, with their largest section roughly parallel to the ($x$,$y$) plane. For the calculations, a parallelepipedic block of [381×401×267] voxels was

| Sample | $p_x$ ($\mu$m) | Block size $[L_x \times L_y \times L_z]$ | $\varepsilon$ | Physical length scale |
|---|---|---|---|---|
| BP | 9.8 | 381×401×267 | 0.280 | Integral lengths $l_{cx} \approx 22p_x$, $l_{cy} \approx 22p_x$, $l_{cz} \approx 5p_x$ |
| WP | 9.8 | 85×141×83 | 0.599 | Integral lengths $l_{cx} \approx 3.6p_x$, $l_{cy} \approx 11p_x$, $l_{cz} \approx 9p_x$ |
| FS | 6.3 | $[512]^3 \approx [128\ l_c]^3$ | 0.0692 | Correlation exponential decay length, $l_c = 4p_x$ |
| BS | 6.0 | $[500]^3 \approx [\ 77\ l_c]^3$ | 0.232 | Correlation exponential decay length, $l_c = 6.5p_x$ |

**Table 1** Main sample characteristics : voxel size $p_x$, computational domain size $[L_x \times L_y \times L_z]$ in voxels, porosity $\varepsilon$, and a typical scale for their microstructure.

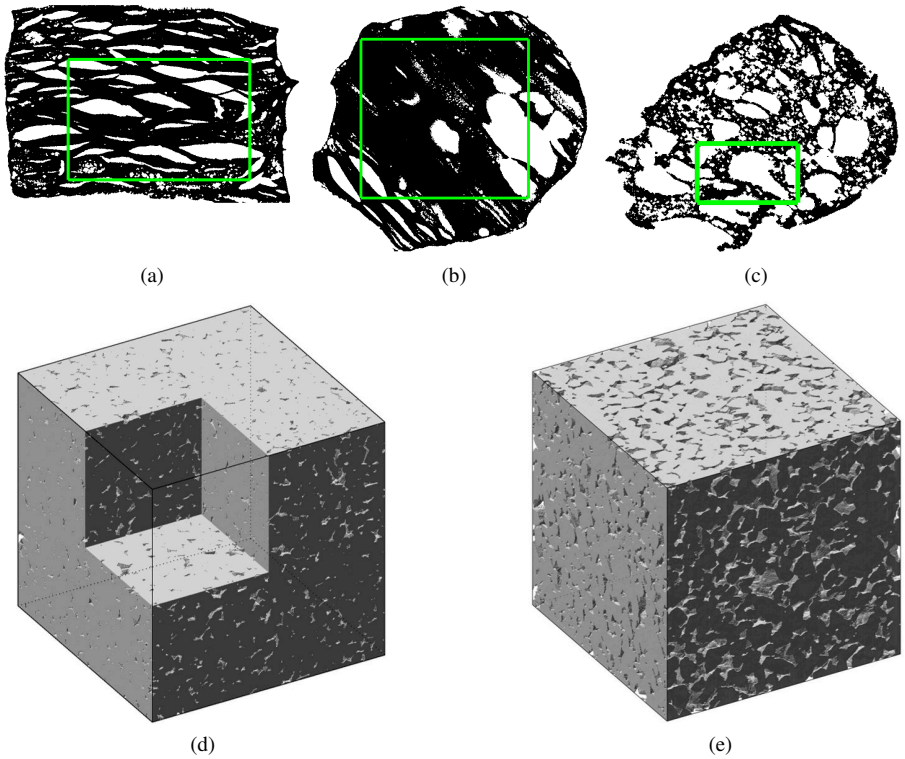



**Fig. 1** Mid-sections through sample BP, normal to the $x$ (a) and $z$ (b) axes. Mid-section through sample WP, normal to the $x$-axis (c). Samples FS (d) and BS (e). The green frames in (a,b,c) show the computational domain cut from the whole image.

extracted. Bubbles with a broad range of sizes are also visible in the mid-$x$ section for the later stage WP in Fig. 1c. Due to the irregular sample shape, the computational domain was restricted to a $[85\times141\times83]$ block.

Then, two rock samples already examined in earlier works have been revisited. The first one is a Fontainebleau sandstone (FS), with porosity 0.0692, fully characterized in [31]. The 3d image contains $[512]^3$ voxels (Fig.1d). The correlation function is isotropic and exponentially dacaying, with a decay length $l_c = 4p_x$. Thus, the sample size can be expressed as $[128l_c]^3$ . The second one is a Bentheim sandstone (BS), with porosity 0.232, studied in [32]. Again, the correlation function is isotropic and exponential, with a decay length $l_c$ =6.5$p_x$. The 3d image contains $[500]^3$ voxels (Fig.1d), which can be expressed as $[77l_c]^3$.

### 2.3 Local and upscaled formulations

Stationary thermal conduction in a heterogeneous medium with position-dependent thermal conductivity $\lambda$ is governed on the local scale by Fourier's law and a conservation equation

$$\mathbf{q} = -\lambda\nabla T\,, \qquad \nabla\cdot\mathbf{q} = 0 \tag{1}$$

where $\mathbf{q}$ is the heat flux and $T$ is the temperature. However, if the medium statististical properties are spatially invariant, it can be regarded on a larger scale as an equivalent homogeneous material with effective properties, and in particular with an effective conductivity $\boldsymbol{\Lambda}$ which relates the locally averaged flux and gradient

$$\langle\mathbf{q}\rangle = -\boldsymbol{\Lambda}\cdot\langle\nabla T\rangle\,, \qquad \nabla\cdot\langle\mathbf{q}\rangle = 0 \tag{2}$$

Even though the local conductivity is assumed to be isotropic, quantified by a scalar coefficient $\lambda$, the effective coefficient $\boldsymbol{\Lambda}$ is in general tensorial, since the medium structure can be anisotropic. It may be that the medium is not strictly statistically homogeneous, but that its characteristics are slowly varying. Then, (2) still applies with a position-dependent $\boldsymbol{\Lambda}$ if the macroscale of the regional variations is much larger than the microscale of the $\lambda$ fluctuations. Then, an intermediate scale (the so-called Representative Elementary Volume) smaller than the former and larger than the latter can exist, upon which volume averages of the flux and gradient can be taken. Note that the REV is often defined only in geometrical terms, as the minimal averaging volume required to damp porosity fluctuations, whereas we are talking here of the averaging volume necessary for a robust estimation of a transport coefficient. Very often, this is a more stringent criterion, for instance close to a percolation threshold when the conductivity contrast is strong. But as illustrated in Section 5, it can also be a milder criterion in the case of a moderate conductivity contrast or if the most present phase is also the most conducting.

The interest of the upscaling from (1) to (2) is of course in the tremendeously reduced computational effort required for simulations, since much coarser volume elements with effective properties can be used when solving (2). The theoretical background for the homogenization process is classical and not detailed here (see *e.g.*, [2]). Let us just mention that $\boldsymbol{\Lambda}$ is a symmetric, positive tensor.

The following developments apply to many other processes, such as mass diffusion of electrical conduction, which give rise to similar problems and which can be handled in the same way. Furthermore, even though creeping fluid flow through a porous medium is governed locally by Stokes equations, a first upscaling step can reduce the flow problem into a homogenized form similar to (1) involving Darcy's law,

$$\overline{\mathbf{v}} = -\frac{1}{\mu}\, k\nabla p\,, \qquad \nabla\cdot\overline{\mathbf{v}} = 0 \tag{3}$$

where $\overline{\mathbf{v}}$ is the seepage velocity, $p$ is the pressure, $\mu$ is the fluid viscosity and $k$ is a permeability coefficient. This formulation applies on a scale much larger than the medium microstructure, but the medium can be heretogeneous on a still larger scale which makes $k$ position-dependent. In this case, a second upscaling can be performed to obtain a counterpart of (2) involving an effective permeability tensor $\mathbf{K}$.

### 2.4 Solution of the local problem

The thermal problem governed by (1) is solved in a domain $\Omega$ subject to various conditions on its boundary, which are detailed in the next Section 2.5 and which all consist in imposing temperatures or temperature jumps on $\partial\Omega$. The gas phase is given a unit conductivity $\lambda_g$=1 and the solid conductivity is set in a range $\lambda_s$= $10^{-4}$ to $10^4$.

The solver is a distant descendant of that presented in [17], where the formulation is described in full details. Equations (1) are discretized in a finite volume formulation, according to the so-called box integration method. The temperature is determined at the vertices of the cubic volume elements. The resulting set of linear equations $\mathbf{A}\cdot\mathbf{T} = \mathbf{B}$ is solved by a conjugate gradient method. Iterations are stopped when the global relative residue $\parallel \mathbf{A}\cdot\mathbf{T} - \mathbf{B} \parallel$ becomes smaller than $10^{-6}$ $\parallel \mathbf{B} \parallel$. Note that this a much more stringent stopping criterion than for routine applications, where $10^{-4}$ is regarded as sufficient. This much finer (and numerically much costlier) accuracy is required for a reliable comparison of the solutions for different BC's. The $10^{-6}$ criterion for the global residue translates into a $10^{-4}$ relative accuracy for the components of the predicted mean flux, and to at most $10^{-3}$ for pointwise temperature, relative to the overall temperature drop.

The volume average $\langle\mathbf{q}\rangle$ of the flux mean in $\Omega$ is actually evaluated by the surface integral

$$\langle\mathbf{q}\rangle = \frac{1}{\Omega}\int_{\partial\Omega}\mathbf{q}\,(\mathbf{x})\cdot\mathbf{n}\mathbf{x}\,\mathrm{d}s \tag{4}$$

where $\mathbf{n}$ is the unit outwards vector normal to $\partial\Omega$. Note that the volume average of the gradient $\langle\nabla T\rangle$ can also be obtained by the a surface integral

$$\langle\nabla T\rangle = \frac{1}{\Omega}\int_{\partial\Omega} T\mathbf{n}\,\mathrm{d}s \tag{5}$$

### 2.5 Investigated boundary conditions

When faced with a finite sample $\Omega$ without knowledge of what lies beyond its boundaries $\partial\Omega$, a natural way to set the overall boundary contitions for the solution of problem (1) is to try and mimic real or virtual experimental settings. Permeameter conditions, nammed after a common apparatus for the measurement of permeability, correspond to the situation where the sample is placed between two isopotential chambers (Dirichlet pressure conditions, or temperature in the present terms) and enclosed transversally in an impervious jacket. One may imagine a virtual experiment where the single jacketed sample is replaced by an infinite layer of juxtaposed replicas exposed to the same upstream and downstream Dirichlet conditions. This correspond to [D/P] as defined below. One may also imagine that the entire space is covered by such identical replicas, which gives rise to [P/P] below. One may consider that the sample is encased in an homogeneous material with the same effective conductivity (to be determined) and solve the problem in an enlarged domain with periodicity conditions, which corresponds to [E+P]. Finally one may assume that the far-field conditions of [E+P] apply down to $\partial\Omega$ and impose there Dirichlet conditions corresponding to a prescribed mean gradient. These so-called "Immersion" conditions are denoted [D/D] below. In the labels [X/Y], X and Y stand for the axial and transverse conditions, respectively, with P for periodicity and D for Dirichlet. [E+P] stands for "encased" with full periodicity.

In the present investigations, the following four kinds of conditions have been used for the solution of problem (1), imposed on the boundaries of the computational domain $\partial\Omega$ or $\partial\Omega^+$.

[P/P] Periodicity of fluxes and temperature gradient is applied, regardless of whether the medium structure is periodic of not. If $\mathbf{x}_1$ and $\mathbf{x}_2$ are homologous points on opposite faces of the domain boundaries

$$\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_1\,, \qquad T_2 - T_1 = \mathbf{G}\cdot(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1) \tag{6}$$

where $\mathbf{G}$ is a prescribed macroscopic temperature gradient.

[D/P] Dirichlet conditions are imposed on inlet/outlet faces, while periodicity is kept in the transerve directions. For instance, for a calculation along the $x$ direction,

$$T(x=0) = GL_x \quad T(x=L_x) = 0 \tag{7a}$$

$$\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_1\,, \quad T_2 = T_1 \text{ at homologous points } (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \text{ on opposite transverse faces} \tag{7b}$$

[D/D] Immersion conditions are imposed, whereby temperature is prescribed on the entire boundary $\partial\Omega$ of the domain, with

$$T(\mathbf{x}) = \mathbf{G}\cdot\mathbf{x}\,, \qquad \text{on } \partial\Omega \tag{8}$$

within some arbitrary additive constant. In practice, with $\mathbf{G}$ along one of the axes of coordinates, this results in Dirichlet conditions (7a) on inlet/outlet faces and linear profiles along the transverse faces.

[E+P] Embedding the sample $\Omega$ in a sheath of homogeneous material with appropriate properties is an attempt to screen out most of the influence of the outer BC's. Thus, the problem is solved in a wider domain $\Omega^+ \supset \Omega$, with periodicity conditions (6) applied on $\partial\Omega^+$. Integrations (4,5) to obtain the mean flux and gradient are restricted to $\Omega$. The embedding medium is given an conductivity $\boldsymbol{\Lambda}_E$, possibly anisotropic, equal to that obtained in $\Omega$. Since the latter is not known beforehand, this is an iterative process. A reasonable guess for $\boldsymbol{\Lambda}_E$ is used first, which is updated after successive resolutions, until convergence. The layer added on the six faces of the samples was 16 voxels thick for the tomographic images, $2l_c$ for TGF and $2R$ for PSM. It has been checked that this is sufficient to make the results nearly independant of the layer thickness, both for the global parameters and for the local deviations in $\Omega$, by comparison with systematic data for the tomographies with a thickness of 8 voxels, and selected cases for the synthetic media (*e.g.*, with $4l_c$ and $8l_c$ for TGF).

Examples of applications can be found in [10,30,11,18,4] for [P/P], in [3,32,7] for [D/P] and in [21,11,6,26,14] for [D/D]. Although the idea of a self-consistent scheme is very common in theoretical models for the conductivity of composites such as those of Bruggeman [8] or Landauer [19], it seems that its numerical counterpart [E+P] has not been implemented in earlier works for the upscaling of conduction properties (but it is in [14] for the upscaling of the Stokes flow equations).

Other kinds of BC's are found in the literature which are not considered here. As already mentioned, the so-called permeameter conditions are used quite often [10,31,11,23,24,5,9,3,16,22,20] . Their no-flux condition through the transverse boundaries obviously constrains the flux directionally and cannot provide reliable estimates of the transverse components of $\langle\mathbf{q}\rangle$. Thus, this approach is not appropriate for the determination of the full tensors $\boldsymbol{\Lambda}$ or $\mathbf{K}$ in anisotropic media, and it was not considered for this reason. In other cases, periodicity conditions [P/P] are applied with a sample made periodic by juxtaposing mirrored images of $\Omega$ [4,14]. Again, this introduces directional constraints and the eigendirections of $\boldsymbol{\Lambda}$ or $\mathbf{K}$ can only be found aligned with the artificial planes of symmetry. Various ad-hoc methods can be found where [P/P] is applied to $\Omega$ supplemented with upstream and/or downstream layers of a homogeneous material, in order ensure the connection of the conductive paths on the inlet and outlet sides of $\Omega$ [30,3]. Finally, a counterpart of [D/D] was considered in [26] where the normal flux instead of the temperature is prescribed on the boundaries,

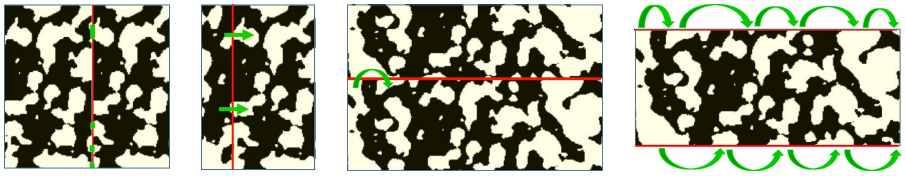
$$\mathbf{q}(\mathbf{x})\cdot\mathbf{n} = \mathbf{B}\cdot\mathbf{n}, \qquad \text{on } \partial\Omega \tag{9}$$

where $\mathbf{B}$ is a prescribed vector, which (4) shows to correspond to $\langle\mathbf{q}\rangle$.

### 2.6 Artefacts associated with the boundary conditions

With the exception of [P/P] applied to periodic media, which generally means model media, all the conditions listed in Sec.2.5 present some undesirable features. Consider for illustration purposes the most severe situations where only the pore phase is conducting ($\lambda_s$=0). The same effects, though milder, are expected for smaller contrasts.

Periodicity [P/P] imposes that the fluxes on opposite faces are equal, but since the phase arrangements in these faces do not match in aperiodic media, the flux has to cross a plane with a much reduced open fraction, equal to $\varepsilon^2$ in the average (Fig. 2a). This introduces a "skin" resistance, and the overall conductivity is underestimated. With Dirichlet conditions [D/P], flux can enter any pore showing on the inlet face of $\Omega$, although some of them are actually dead-ends and would receive no flux from the actual upstream material (Fig. 2b). The overall conductivity is overestimated. With the pressure condition (8) of [D/D], flux can leave or enter any pore showing on a lateral face of $\Omega$, as if some continuous



(a) (b) (c) (d)

**Fig. 2** Artefacts associated with the [P/P], [D/P] and [D/D]. Examples when only the white phase (pores) is conducting. The mean flux is oriented from left to right in all cases. (a) With [P/P], the inlet and outlet faces have a reduced open fraction (in green) due to geometrical mismatch. (b) With [D/P] and [D/D], flux enters all open parts of the inlet face, although some are actually dead-ends (arrows; simil at the outlet). (c) At transverse boundaries, [P/P] and [D/P] can create links between unconnected pores (arrow), or ignore links which should exist, whereas (d) [D/D] creates long-range connections between all pores showing on a face.

conducting material lay beyond $\partial\Omega$. This creates long-range connections all along the lateral faces (Fig. 2c), which can behave as an apparent lateral conducting skin. The overall conductivity is overestimated.

Note that the artefacts associated with [P/P] and [D/P] are local features. They affect the transfers through a surface which the flux has to cross (if $\perp \langle\nabla T\rangle$) or might cross (if $\parallel \langle\nabla T\rangle$). Conversely, the artefact introduced by [D/D] has long range effects generally with stronger impact on the predicted conductivity, as indeed observed in the following. In a caricatured situation, it would yield non-zero flux and effective conductivity if $\Omega$ were entirely filled with insulating material except for small unconnected conducting parts located at its corners.

## 2.7 Determination of a full tensor $\boldsymbol{\Lambda}$

Equations (1) are solved subject to one of the BC's listed in Sec.2.7, say [BC], with the vector $\mathbf{G}$ set successively along the $x$-, $y$- and $z$-directions. In each case, the mean flux $\langle\boldsymbol{q}\rangle_\xi$ and gradient $\langle\nabla T\rangle_\xi$ ($\xi$=$x$, $y$ or $z$) are evaluated by means of (4,5). Note that $\langle\nabla T\rangle$ in $\Omega$ is equal to $\mathbf{G}$ in the cases of [P/P], [D/P] and [D/D], as shown by injecting (6), (7) or (8) in (5). However, when $\mathbf{G}$ is applied on the boundaries of the enlarged domain $\Omega^+$ for conditions [E+P], the mean gradient in $\Omega$ can be different and has to be calculated from the temperature field by application of (5). Then, the following set of 9 linear equations is solved to determined the 9 components of $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC]}$

$$\langle\mathbf{q}\rangle_\xi = -\boldsymbol{\Lambda}_{[BC]}\cdot\langle\nabla T\rangle_\xi\,, \qquad \xi=x,\ y \text{ and } z \tag{10}$$

With conditions [P/P], [D/D] and [E+P], the solutions obtained with different vectors $\mathbf{G}$ can be superposed, in view of the linearity of the governing equations. Therefore, the solution for any $\mathbf{G}$ can be obtained by a linear combination of the solutions with $\mathbf{G}$ set along the three axes, and $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC]}$ determined by (10) can be used to predicted the mean flux resulting from any mean gradient consistent with the specific conditions [BC]. This does not mean of course that identical mean fluxes result from identical mean gradients if the $T$-fields are constrained by different conditions (6) or (8), for instance.

Conversely, the solutions obtained with [D/P] applied along $x$, $y$ and $z$ cannot be superposed. Thus, the derivation of $\boldsymbol{\Lambda}_{[D/P]}$ is only formal, and (10) applies only for $\mathbf{G}$ set along $x$, $y$ or $z$. Anyway, it is difficult to conceive a numerical experiment where conditions of the type [D/P] would be imposed along a direction oblique relative to a parallelepipedic sample. Note that the same observations apply as well to the permeameter conditions where transverse periodicity is replaced by a no-flux condition. However, this does not preclude $\boldsymbol{\Lambda}_{[D/P]}$ from bearing information about the sample conductive properties.

The effective tensor $\boldsymbol{\Lambda}$ should be symmetric, and $\boldsymbol{\Lambda}_{[P/P]}$ obtained by (10) with periodicity conditions [P/P] is indeed symmetric. The demonstration relies on a reciprocal theorem (see *e.g.*, [2]). The same line of reasoning shows that $\boldsymbol{\Lambda}_{[D/D]}$ is also symmetric. Interestingly, this also applies to the flux immersion (9) [26]. However, $\boldsymbol{\Lambda}_{[D/P]}$ and $\boldsymbol{\Lambda}_{[E+P]}$ are not necessarily symmetric, even though periodicity conditions are applied on $\partial\Omega^+$ in the case of [E+P]. Symmetry would be ensured with [E+P] only if the averages used in (10) were evaluated over $\partial\Omega^+$ instead of $\partial\Omega$ .

Asymmetric macroscopic tensors are defective, and two techniques are widely used to put up with situations where the upscaling procedure yields an asymmetric result. The simplest one is to make the tensor symmetric by averaging it with its transpose,

$$\boldsymbol{\Lambda} = \left(\boldsymbol{\Lambda}_{[BC]} + \boldsymbol{\Lambda}^t_{[BC]}\right)/2 \tag{11}$$

Another approach is to supplement (10) with additional equations stating the symmetry of $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC]}$. The system becomes overdetermined, and it has to be solved in some least-square sense. Generally, some residual asymmetry remains which can be eliminated with (11) [11]. Such expedients are necessary for the practical use of $\boldsymbol{\Lambda}$ in simulation models, but no such step was taken in the present investigation. The purpose is not to cure the asymmetry of $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC]}$, but to quantify it and explore the circumstances of its occurence.

### 2.8 Undersampling

The fundamental idea underlying the application of upscaled models is the belief that an effective coefficient $\boldsymbol{\Lambda}$ exists which relates the locally averaged flux and gradient, regardless of the circumstances (*i.e.*, far-field conditions) which induce $\langle \nabla T \rangle$ at the position where (2) is applied. On this premise, it can be attempted to determine this value of $\boldsymbol{\Lambda}$ by focusing on some inner subdomain $\Omega_c$ in $\Omega$. If the tensor $\boldsymbol{\Lambda}_c$ obtained by (10) with the mean fluxes and gradients given by the integrals (4,5) applied to $\Omega_c$ is found independant of the conditions applied at $\partial\Omega$, this $\boldsymbol{\Lambda}$ fulfills the aforementioned requirement for its use in upscaled models. This methodology has been applied in [20] for conduction processes, and in [25] for fluid flow.

In practice, we have applied this approach with subdomains $\Omega_c(M)$ obtained by removing from $\Omega$ a peripheral layer with thickness $M$. The conductivity tensor of $\Omega_c$ obtained from the solution of (1) with conditions [BC] at $\partial\Omega$ is denoted $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC],c}(M)$.

Obviously, a thick enough margin ($M$ not too small) is required to screen out the influence of the outer conditions. On the other hand, the subvolume $\Omega_c$ has to be sufficient ($M$ not too large) to remain representative, *i.e.*, to prevent the occurence of large statistical fluctuations. If the whole sample $\Omega$ is large enough, an intermediate range for $M$ can exist where both of these criteria are fulfilled. This means that over this interval, $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC],c}(M)$ should be independant of [BC] (first criterion) and of $M$ (second criterion). This constant value would be the effective tensor $\boldsymbol{\Lambda}$ for the investigated material.

Of course, the terms "constant" and "independant" have to be understood within some practical tolerance, and a quantitative indicator is required to measure the difference between two tensors. Such an indicator is defined in Sec.2.9.

### 2.9 Notations and quantification tools

A few notations and definitions are introduced here, which are used in the subsequent discussions. First, the mean of the diagonal terms of a tensor $\boldsymbol{\Lambda}$ is denoted $\overline{\Lambda}$ and an anisotropy index $\mathscr{N}$ is defined as the ratio of its largest and smallest eigenvalues, $\Lambda_{Max}$ and $\Lambda_{Min}$,

$$\overline{\Lambda} = \frac{1}{3}\sum_i \Lambda_{ii}\,, \qquad \mathscr{N} = \frac{\Lambda_{Max}}{\Lambda_{Min}} \tag{12}$$

A distance is introduced to quantify the difference between two tensors, say $\boldsymbol{\Lambda}_1$ and $\boldsymbol{\Lambda}_2$, resulting for instance from different upscaling protocols. In response to a same unit gradient $\boldsymbol{g}$, these tensors predict fluxes $\boldsymbol{q}_i = -\boldsymbol{\Lambda}_i \cdot \boldsymbol{g}$. The squared norm of their deviation $\| \boldsymbol{q}_2 - \boldsymbol{q}_1 \|^2$ is equal to $\boldsymbol{g}^t \cdot (\boldsymbol{\Lambda}_2 - \boldsymbol{\Lambda}_1)^t \cdot (\boldsymbol{\Lambda}_2 - \boldsymbol{\Lambda}_1) \cdot \boldsymbol{g}$. It is maximum when $\boldsymbol{g}$ is aligned with the eigendirection of $(\boldsymbol{\Lambda}_2 - \boldsymbol{\Lambda}_1)^t \cdot (\boldsymbol{\Lambda}_2 - \boldsymbol{\Lambda}_1)$ associated with its largest eigenvalue. Therefore, we mreasure the difference of $\boldsymbol{\Lambda}_1$ and $\boldsymbol{\Lambda}_2$ by the distance $\mathscr{D}$ and the normalized dimensionless quantity $\mathscr{D}'$ defined by

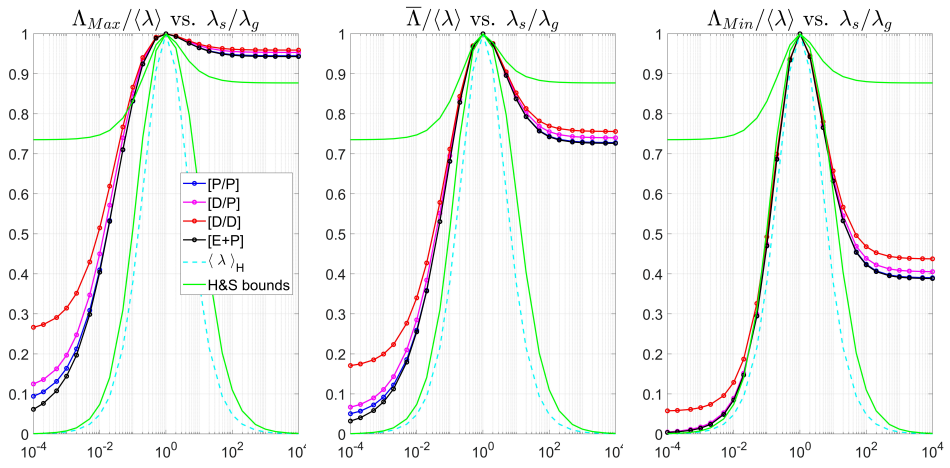
$$\mathscr{D}^2(\boldsymbol{\Lambda}_1, \boldsymbol{\Lambda}_2) = \text{largest eigenvalue of } \left[(\boldsymbol{\Lambda}_2 - \boldsymbol{\Lambda}_1)^t \cdot (\boldsymbol{\Lambda}_2 - \boldsymbol{\Lambda}_1)\right], \quad \mathscr{D}' = \frac{\mathscr{D}}{\left[\overline{\Lambda_1}\,\overline{\Lambda_2}\right]^{1/2}} \tag{13}$$

Thus, $\mathscr{D}'(\boldsymbol{\Lambda}_1, \boldsymbol{\Lambda}_2)$ is the maximal relative deviation (combining magnitude and direction differences) of the fluxes predicted by $\boldsymbol{\Lambda}_1$ and $\boldsymbol{\Lambda}_2$ when applied to the same gradient. Note that the $\boldsymbol{\Lambda}_i$'s do not need to be symmetric in the definition (13), and that $\mathscr{D}$ is a distance in the mathematical sense, *i.e.*, a symmetric positive-definite function satisfying the triangle inequality. The distance $\mathscr{D}$ actually derives from the matrix norm $\| \boldsymbol{A} \|^2$ = spectral radius of $\boldsymbol{A}^t \cdot \boldsymbol{A}$, with $\mathscr{D}(\boldsymbol{\Lambda}_1, \boldsymbol{\Lambda}_2) = \| \boldsymbol{\Lambda}_1 - \boldsymbol{\Lambda}_2 \|$ . Although $\mathscr{D}$ is used in other contexts to measure the difference between matrices (to monitor the convergence of iterative numerical schemes [27]) we are not aware of its use for the comparison of tensorial transport coefficients in earlier works. Finally, an additional quantity of interest is the asymmetry index $\mathscr{A}$ and its normalized dimensionless counterpart $\mathscr{A}'$ defined by

$$\mathscr{A}^2(\boldsymbol{\Lambda}) = \sum_{1 \le i < j \le 3} \left[(\Lambda_{ij} - \Lambda_{ji})/2\right]^2\,, \qquad \mathscr{A}'(\boldsymbol{\Lambda}) = \mathscr{A}(\boldsymbol{\Lambda})/\overline{\Lambda} \tag{14}$$

This indicator has an interesting relation with $\mathscr{D}$, namely that if $\boldsymbol{\Lambda}_2 - \boldsymbol{\Lambda}_1$ is antisymmetric, then $\mathscr{D}(\boldsymbol{\Lambda}_1, \boldsymbol{\Lambda}_2) = \mathscr{A}(\boldsymbol{\Lambda}_2 - \boldsymbol{\Lambda}_1)$. This implies that if a tensor $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC]}$ resulting from an upscaling procedure is not symmetric, it differs from $\boldsymbol{\Lambda}$ obtained by the symmetrization technique (11) by $\mathscr{A}\left(\boldsymbol{\Lambda}_{[BC]}\right)$, and by *at least* that much from any possible acceptable (and therefore symmetric) conductivity tensor. Of course, this is only a lower bound for the error. For instance, if $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC]}$ differs for all its components from an actual spherical tensor $\Lambda\boldsymbol{I}$ by independant random gaussian errors with standard deviation $\sigma\Lambda$, then $\langle \mathscr{A}'\left(\boldsymbol{\Lambda}_{[BC]}\right)\rangle \approx 0.33\sigma$ and $\langle \mathscr{D}'\left(\boldsymbol{\Lambda}_{[BC]}, \Lambda\boldsymbol{I}\right)\rangle \approx 1.6\,\sigma \approx 4.9\,\langle \mathscr{A}'\rangle$ (averages over $10^8$ Monte Carlo realizations).

Finally, the arithmetic and harmonic volume averages of the local conductivities are denoted by $\langle\lambda\rangle$ and $\langle\lambda\rangle_H$. They correspond to the fully general upper and lower Wiener's bounds [34]. In addition, Hashin & Shtrikman's upper and lower bounds [15] are denoted by $\Lambda^U_{HS}$ and $\Lambda^L_{HS}$. Both sets of bounds only depend on the phase conductivities and volume fractions, but the tighter Hashin & Shtrikman's bounds apply only to isotropic media.




(a) (b) (c)

**Fig. 3** Largest eigenvalue $\Lambda_{Max}$ (a), mean diagonal term $\overline{\Lambda}$ (b) and smallest eigenvalue $\Lambda_{Min}$ of $\boldsymbol{\Lambda}$, normalized by the volume average $\langle\lambda\rangle$, obtained with various BC's in sample BP, as functions of $\lambda_s/\lambda_g$. Hashin & Shtrikman's bounds and the harmonic average $\langle\lambda\rangle_H$ are shown for comparison.

## 3 Results for Global Indicators

We consider here some global indicators, resulting from the solution of problem (1) subject to the boundary condictions [P/P], [D/P], [D/D] and [E+P], with a broad range of conductivity contrasts $10^{-4} \leq \lambda_s/\lambda_g \leq 10^4$.

The simplest indicator and the first considered here is the mean conductivity $\overline{\Lambda}$. However, since some of the samples are anisotropic, the eigenvalues $\Lambda_{Max}$ and $\Lambda_{Min}$ of $\boldsymbol{\Lambda}$ are also addressed. They are plotted for the polymer-based materials BP and WP in Figs.3 and 4, as functions $\lambda_s/\lambda_g$. For an easier comparison, they are normalized by the volume average $\langle\lambda\rangle$. Note that the ratio $\overline{\Lambda}/\langle\lambda\rangle$ can be viewed as a tortuosity factor, since it approaches one when most heat flow takes place along straight streamlines in the most conducting phase. Several general features stand out, whatever the BC's.

(a) When the conductivity contrast is very large, one expects that one of the phases ultimately plays a negligible role, and that an infinite ratio or some very large finite value makes vanishing difference. This is confirmed in all cases, with established asymptotical values beyond $10^{\pm 3}$, except when the solid tends to become insulating in BP. It has been checked that the gas space is percolating, which implies that some non-zero asymptotic value exists when $\lambda_s/\lambda_g \to 0$, but convergence is not reached in the investigated range.

(b) For comparison, Wiener's lower bound $\langle\lambda\rangle_H$ and Hashin & Shtrikman's bounds are also plotted in Figs.3,4 (Wiener's upper bound corresponds to unity). Of course, all these bounds provide reasonable estimates for small contrasts, but they grossly deviate from the numerical data for $\lambda_s/\lambda_g$ beyond $10^{\pm 1}$. Note that values larger than $\Lambda^U_{HS}$ (Fig.3a) or smaller than $\Lambda^L_{HS}$ (Fig.3c) exist. This is not aberrant, since Hashin & Shtrikman's bounds apply to isotropic media and do not constrain $\Lambda_{Max}$ and $\Lambda_{Min}$ in anisotropic media.

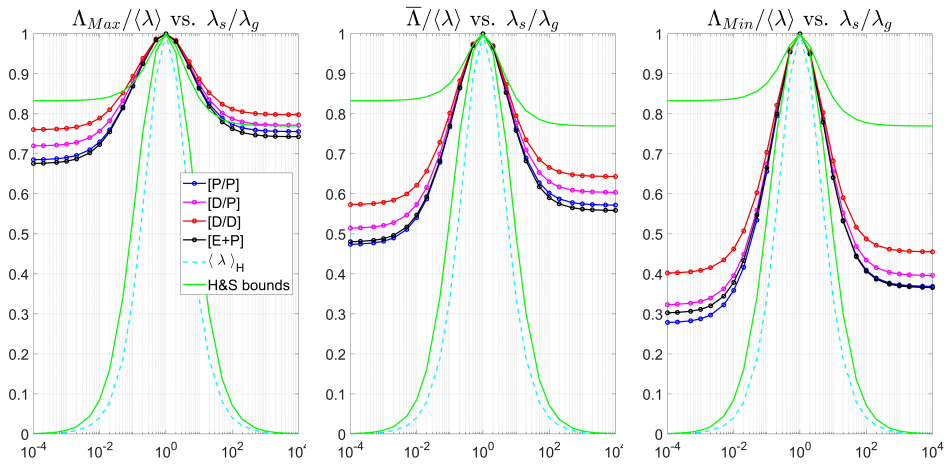
(c) Sample BP is strongly anisotropic. The anisotropy index $\mathcal{N}$ is of the order of 20 when $\lambda_s \ll \lambda_g$ and 2 when $\lambda_s \gg \lambda_g$. Sample WP is also anisotropic but in a lesser respect, with $\mathcal{N} \sim 2$ in both limit cases. This symmetry is due to similar volume fractions of gas and solid in WP ($\varepsilon = 0.60$), as opposed to their disproportion in BP ($\varepsilon = 0.28$) .

(d) Solid is predominant in BP. Therefore, when solid is the most conducting phase, tortuosity is minimal and $\overline{\Lambda}$ is not much smaller than $\langle\lambda\rangle$. It is even very close to it in the most favorable direction with $\Lambda_{Max}/\langle\lambda\rangle \approx 0.95$, and still nearly half of it in the least favorable one. Conversely, $\Lambda_{Max}$, $\overline{\Lambda}$ and $\Lambda_{Min}$ are of the order of $\langle\lambda\rangle$ divided by 10, 20 and 200, respectively, when gas is the most conducting phase.

(e) Even though $\varepsilon_g$ is larger than $\varepsilon_s$ in WP, the asymptote of the normalized conductivity is smaller for $\lambda_g \gg \lambda_s$ than that for $\lambda_s \gg \lambda_g$, for both the mean, maximal and minimal values. This points at a better connectivity of the solid phase, despite its lesser fraction, which results from the morphology: WP resemble gaseous, poorly connected inclusions in a continuous, well connected solid. This morphological feature also applies to BP and contributes, on top of its smaller $\varepsilon_g$, to the strong disymmetry of the curves in Fig.3.

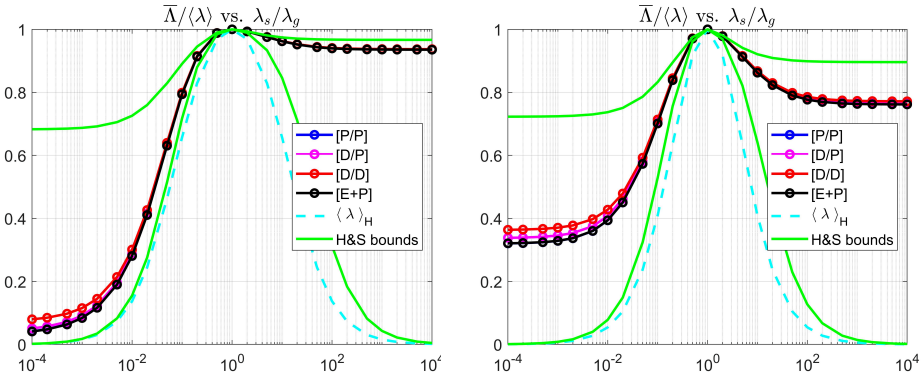
Figure 5 for the rock samples FS and BS displays only $\overline{\Lambda}$ because their anisotropy is small ($\mathcal{N} \sim$ at most 1.2, when $\lambda_s \ll \lambda_g$) and the plots of $\Lambda_{Max}$ and $\Lambda_{Min}$ are very similar. In both cases, solid is predominant -$\varepsilon_s$=0.93 and 0.77), and $\overline{\Lambda}$ is of the order of $\langle\lambda\rangle$ when it is the most conducting phase. In the opposite case of $\lambda_g \gg \lambda_s$, $\overline{\Lambda}$ is about 1/20 (FS) or 1/3 (BS) $\langle\lambda\rangle$, which is similar to BP and WP, even though their porosities are much smaller. This is because the pores, which are the intergranular space in a partially cemented sand bed, are better connected than the inclusions in the degraded polymers.

The volume fractions of each phase and the connectivity issues due to the pore morphology mentioned in (d,e) are expected to influence the impact of the BC's on the determination of $\boldsymbol{\Lambda}$. When the most conducting phase is predominant




(a) (b) (c)

**Fig. 4** Largest eigenvalue $\Lambda_{Max}$ (a), mean diagonal term $\overline{\Lambda}$ (b) and smallest eigenvalue $\Lambda_{Min}$ of $\boldsymbol{\Lambda}$, normalized by the volume average $\langle\lambda\rangle$, obtained with various BC's in sample WP, as functions of $\lambda_s/\lambda_g$. Hashin & Shtrikman's bounds and the harmonic average $\langle\lambda\rangle_H$ are shown for comparison.




(a: FS) (b: BS)

**Fig. 5** Mean diagonal term $\overline{\Lambda}$ normalized by the volume average $\langle\lambda\rangle$, obtained with various BC's in samples FS (a) and BS (b), as functions of $\lambda_s/\lambda_g$. Hashin & Shtrikman's bounds and $\langle\lambda\rangle_H$ are shown for comparison.

and well connected, artefacts such as those illustrated in Fig.2(a,b) are expected to be minimized. Conversely, strong effects are probable when a poorly connected phase with low volume fraction is the most conducting. The comparison of the data in Figs.3-5 confirm these expectations. The relative deviations between the predictions from various BC's are small when $\lambda_s \gg \lambda_g$ and very large when $\lambda_g \gg \lambda_s$ in BP (Fig.3). They are also quite significant in FS and BS when $\lambda_g \gg \lambda_s$ (Fig.5), and in both limit cases in WP (Fig.4), and slightly more so when $\lambda_g \gg \lambda_s$. It is also observed that as a rule the predictions of [P/P] and [E+P] are in good agreement, that those of [D/P] somewhat deviates from them, and that [D/D] can yield very different and always larger results. This is a consequence of the artefact discussed in Sec.2.6 and illustrated in Fig.2d. The apparent conducting skin along the transverse boundaries provides an additional path for the heat flux.

Of course, comparing the eigenvalues of $\boldsymbol{\Lambda}$ is meaningful only if the associated eigendirections are similar. This has been checked, and whereas the eigendirections of the tensors resulting from different BC's are not exactly identical, their deviations are small. For instance, in the most severe case of BP with $\lambda_s/\lambda_g$=$10^{-4}$ where very large discrepancies between the conductivity predictions for the various BC's are observed in Fig.3, the directions associated with $\Lambda_{Min}$ for [P/P], [D/P] and [E+P] never deviate by more than 2°, and that for [D/D] is always within 3 to 4° from the others. Similarly, in sample WP with $\lambda_s/\lambda_g$=$10^{-4}$, the four directions of $\Lambda_{Min}$ are within less than 3° from eachother.

Anyway, the relative difference between two tensors quantified by $\mathscr{D}'$ defined in (13) incorporates the differences between their eigenvalues but also the deviations between their eigenvectors. It is used in the following to analyze quantatively the features mentioned qualitatively in the above. The distance $\mathscr{D}'(\boldsymbol{\Lambda}_1, \boldsymbol{\Lambda}_2)$ between the conductivity tensors obtained in the four samples from tomographic images BP, WP, FS and BS, with the $\boldsymbol{\Lambda}_i$'s resulting from calculations with four kinds of BC's, are plotted in Fig.6 as functions of $\lambda_s/\lambda_g$.

Unsurprisingly, the distance $\mathscr{D}'$ beween the predictions increases with the contrast in the conductivities of the components, and reaches asymptotes when the contrast is large. This is observed in all cases except for BP and FS where the asymptote for $\lambda_s/\lambda_g \to 0$ is not reached yet in the investigated range. When one of the phases is present in a large amount (such as the solid with $\varepsilon_s$=0.72, 0.93 or 0.77 in BP, FS and BS) and is also the most conducting component, no

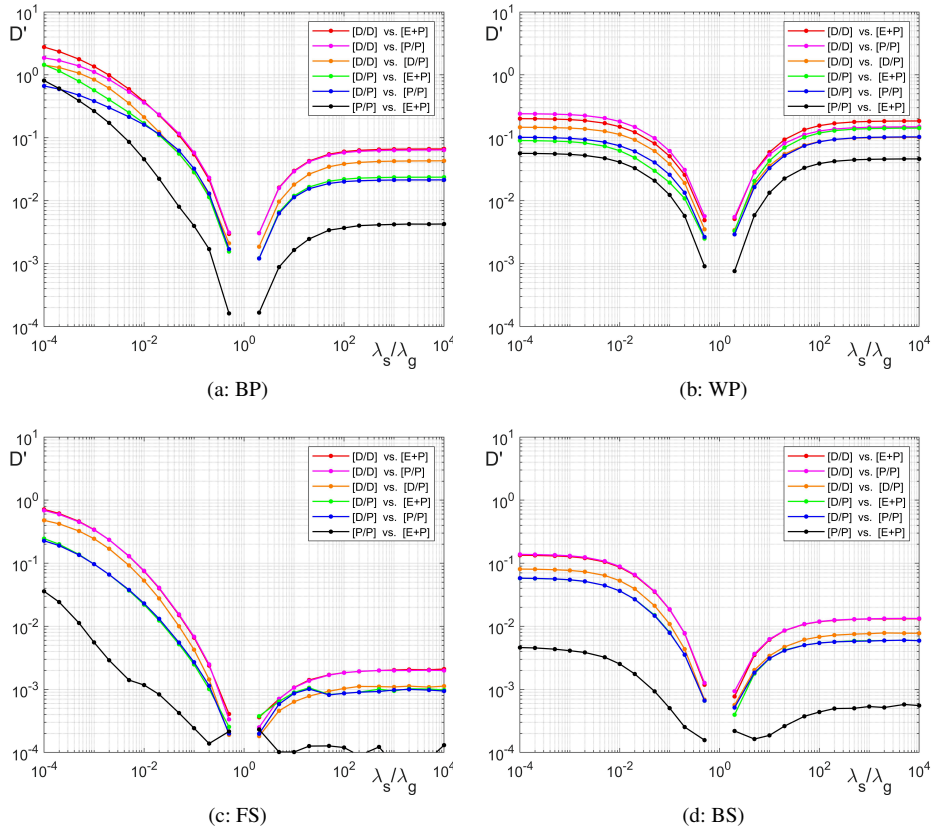



**Fig. 6** Distance $\mathscr{D}'(\boldsymbol{\Lambda}_1,\boldsymbol{\Lambda}_2)$ between the conductivity tensors obtained in the four samples from tomographic images with various pairs of BC's, as functions of the conductivity contrast ratio $\lambda_s/\lambda_g$.

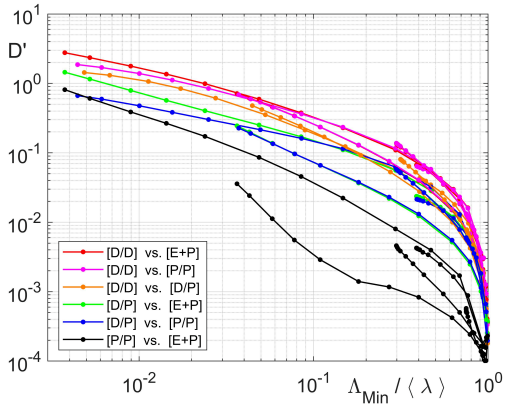



**Fig. 7** Distance $\mathscr{D}'(\boldsymbol{\Lambda}_1,\boldsymbol{\Lambda}_2)$ as a function of $\Lambda_{Min}/\langle\lambda\rangle$. The results for all pairs of BC's and all ratios $\lambda_s/\lambda_g$ in BP, FS and BS are included. The lines join data for all ratios $\lambda_s/\lambda_g$ in a particular sample and pair of BC's.

dramatic influence of the BC's is to be feared. $\mathscr{D}'$ never exceeds a few percents in these cases. Conversely, when the most conducting phase is present in a small amount (FS, with $\varepsilon_g$=0.07) or in a moderate amount but poorly connected (BP, with $\varepsilon_g$=0.28) a very strong influence with differences $\mathscr{D}'$ of order O(1) is observed. WP, where both phases are present in important amounts ($\varepsilon_g$=0.60, $\varepsilon_s$=0.40) is an intermediate case, as well as BS when the gas is very conducting ($\varepsilon_g$=0.23 but well connected). In these case, significant differences occur but do not exceed ≈20%.

These observations provide a clue for a practical, *a priori* detection of cases where caution is required. The at-risk situations are associated with a scarce and/or poorly connected conducting phase. They can be detected by an effective conductivity much smaller than the volume average $\langle\lambda\rangle$, especially regarding its smallest eigenvalue $\Lambda_{Min}$. All the data for $\mathscr{D}'(\boldsymbol{\Lambda}_1,\boldsymbol{\Lambda}_2)$ from Figs.3 and 5, for all pairs of BC's and ratios $\lambda_s/\lambda_g$ in samples BP, FS and BS are plotted in Fig.7 as functions of $\Lambda_{Min}/\langle\lambda\rangle$ (the smallest of $\Lambda_{Min,1}$ and $\Lambda_{Min,2}$, but it makes a difference only when is very large). Sample WP is not included because it is too small to provided reliable predictions, regardless of the choice BC (see fig.1c).

The results show the same hierarchy as in Fig.6, with the largest $\mathscr{D}'$ for pairs of BC's involving [D/D], but when $\Lambda_{Min}/\langle\lambda\rangle$ is small, $\mathscr{D}'$ scales roughly as $\langle\lambda\rangle/\Lambda_{Min}$ in all cases. A "safe zone" exist for $\Lambda_{Min}/\langle\lambda\rangle \geq 1/2$, where $\mathscr{D}'$ is always smaller than 0.05. Hence, if a calculation with some condition $\mathrm{BC}_1$ yields $\boldsymbol{\Lambda}_1$, it can be confidently assumed that

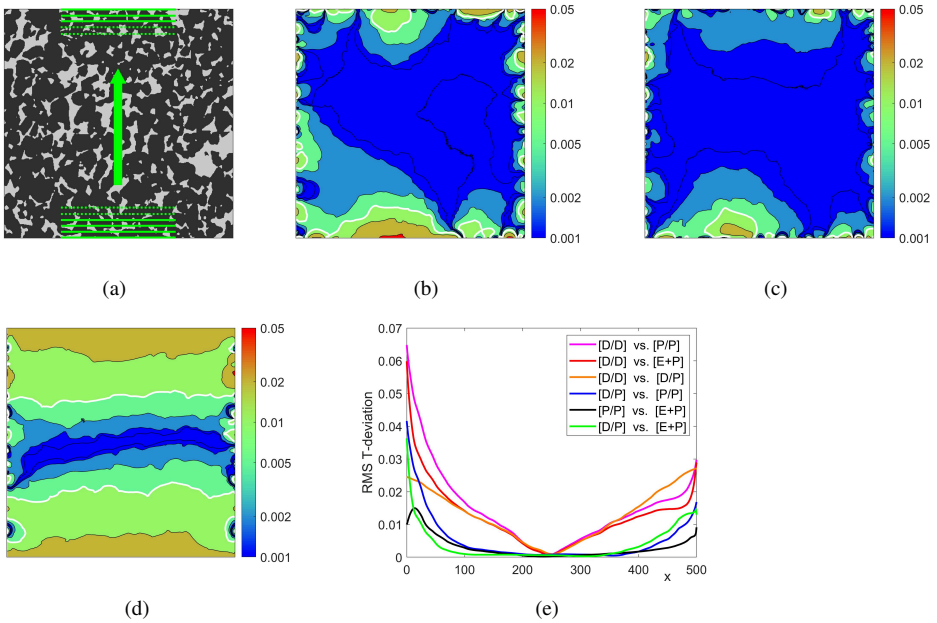



**Fig. 8** Comparaison of local fields. Exemple for the cross-section (a) through sample BS. The mean gradient is vertical (arrow) and $\lambda_s/\lambda_g$=$10^{-2}$. Maps of $|\widetilde{\delta T}|$ for BC's [P/P] and [D/P] (b), [P/P] and [E+P] (c) and [D/P] and [D/D] (d), in logscale. The white lines corresponds to $10^{-2}$. Profiles of the RMS mean $\langle\widetilde{\delta T}\rangle_2$ along the gradient direction (e). The transverse averages are taken in the central half of the domain, *i.e.*, over the green streaks in (a).

the fluxes predicted from $\boldsymbol{\Lambda}_1$ for any gradient direction never deviate by more that 5% from those of a tensor resulting from a different upscaling protocol with any other BC. Conversely, caution is required if it is found that $\Lambda_{Min,1}/\langle\lambda\rangle < 1/2$, since another protocol might yield a significantly different $\boldsymbol{\Lambda}$. As a rule of thumb, its deviation $\mathscr{D}'$ from $\boldsymbol{\Lambda}_1$ can reach up to $\approx 0.04\langle\lambda\rangle/\Lambda_{Min}$. Then, depending on the desired degree of confidence, it can be wise to investigate more precisely the impact of the upscaling protocol in the targeted situation.

Note that it is advocated later that using the [D/D] immersion condition is not recommended, because it introduces by itself strong artefacts. It induces thereby large values of $\mathscr{D}'$ from the predictions with other BC's, but mostly due to its own identified sources of error. If the pairs of BC's involving [D/D] are disregarded in Fig.7, the "safe zone" is somewhat wider, with $\mathscr{D}' \leq 0.05$ whenever $\Lambda_{Min}/\langle\lambda\rangle \geq 1/3$. Furthermore, the uncertainty outside this zone is also reduced, with a maximal value of $\mathscr{D}'(\boldsymbol{\Lambda},\boldsymbol{\Lambda}_1)$ about $0.02\langle\lambda\rangle/\Lambda_{Min}$.

## 4 Comparison of local fields

Whatever the BC's, $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC]}$ is deduced via (10) from the fluxes $\langle\mathbf{q}\rangle$ obtained when imposing a unit mean gradient $\langle\nabla T\rangle$. Thus, comparing $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC_1]}$ and $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC_2]}$ means comparing the fluxes obtained for an identical $\langle\nabla T\rangle$ with different BC's. From a reversed point of view, the temperature fields corresponding to different BC's but identical mean fluxes can be compared. They are deduced from our data simply by renormalizing the fields so that the mean flux becomes one, *i.e.*, basically by dividing the fields obtained for a unit gradient by the corresponding diagonal component of $\boldsymbol{\Lambda}$. Let $T^{(1)}_{[BC],j}$ denote the field with mean gradient along direction $j$ which yields a unit flux $q_j$ under the boundary conditions [BC]. Two such fields for different BC's can then be compared, and their difference $\widetilde{\delta T}_{[BC_1],[BC_2],j}$ is made dimensionless by dividing it by the overall drop $\Delta T^{(1)}$ over the whole sample.

Examples are displayed in Fig.8 for the cross-section of BS shown in (a), when $\lambda_s/\lambda_g$=$10^{-2}$. Large deviations between the fields for [P/P] and [D/P] are observed in (b) near the inlet and outlet faces (exceeding 5% of $\Delta T^{(1)}$), as expected since this is where the BC's differ (periodicity or Dirichlet). Differences also exist along the transverse boundaries, even though the boundary conditions are identical. This is because the global differences in flow pattern (including a marginal deviation of the overall mean flux, in this slightly anisotropic sample) induce slightly different fluxes across them. Since they often have to cross constrictions due to mismatches of the aperiodic geometry, this translates into noticeable differences in the local gradients. However, the deviations near the transverse boundaries are much weaker and reach a much smaller depth than those near the inlet and outlet boundaries. The comparison in (c) of [P/P] and [E+P] yields a similar picture, but with deviations of a smaller amplitude. In all comparisons involving [P/P], [D/P] and [E+P], the fields are nearly identical in a very large central part of the domain.

However, the comparison of [D/D] with [D/P] in Fig.8d (as well as the confrontations of [D/D] with [P/P] and [E+P], not shown) is quite different. As noted in Sec.3, the immersion conditions increase the effective conductivity due

to a supplementary conduction in a skin along the transverse boundaries. Therefore, the overall mean flux $\langle q_j \rangle$ is not representative of the flux in the bulk of the sample, and consequently, after calibration of the T-field into $T^{(1)}_{[D/D],j}$, the mean gradient in the bulk does not correspond to a unit mean flux. As a result, the good agreements of the fields in the central regions of Figs.8b,c is replaced by the difference of two different linear trends in Fig.8d.

This is made more explicit in Fig.8e. The transverse RMS average $\langle \widetilde{\delta T} \rangle_2$, measured over transverse segments in the middle half of the sample (green streaks in Fig.8a), is plotted as a function of the position in the direction parallel to the flow. For the comparisons of [P/P], [D/P] and [E+P], large mean deviations take place at the inlet and oulet, which rapidly decrease in the depth of the sample, and $\langle \widetilde{\delta T} \rangle_2$ nearly vanishes in a broad central region. For the comparisons of [D/D] with other BC's, the same pattern is superimposed with a linear function of position. Note that this could be cured by renormalizing the fields for [D/D] by a flux averaged over a region excluding the vicinity of the transverse boundaries instead of the overall $\langle q \rangle$ when constructing $T^{(1)}_{[D/D],j}$. This would result in a good match with other BC's in the central region and large deviations $\widetilde{\delta T}$ along the sides. This is the basic idea of the treatments in Sec.5 but it was not implemented for the local comparisons which are discussed here.

The treatments of Fig.8 were repeated for samples BP, WP, FS and BS, all values of the contrast ratio $\lambda_s/\lambda_g$, mean gradients along $x$, $y$ and $z$, and all BC's. In each case and for each pair of BC's, $\widetilde{\delta T}$ was measured in six sections parallel to the mean gradient (*e.g.*, planes $y/L_y$ and $z/L_z$ = 1/4, 1/2 and 3/4 when $\langle \nabla T \rangle \parallel x$). The data from the six sections, folded to make use of the fore/aft symmetry, are included in the RMS average $\langle \widetilde{\delta T} \rangle_2$.

The results are shown for sample BS in Fig9. Since BS is nearly isotropic, the data for $\langle \nabla T \rangle \parallel x$, $y$ and $z$ have also been merged when evaluating $\langle \widetilde{\delta T} \rangle_2$. Small fluctuations (never larger than $\approx 10^{-3}$) are sometimes visible when $\lambda_s/\lambda_g \sim 10^4$. These local instabilities in the solver are caused by a very poor conditionning of the problem but do not induce any macroscopic effect. The general picture is identical to that for one section of BP in Fig.8e, with a much reduced noise due to the larger sampling domain (9 sections vs. a single one, and BS is also larger than BP in terms of $L/l_c$, see Table 1). The same features are obtained, with significant deviations at the inlet and outlet, rapidly decreasing towards a nearly vanishing value in a wide central region as long as the pair of BC's does not involve [D/D]. If it does, a linear function of position is again superimposed with the former pattern. In the comparison of [D/D] vs. [D/P], this linear part induced by the lateral conducting skin introduced by [D/D] is actually the only contribution to $\langle \widetilde{\delta T} \rangle_2$, since identical Dirichlet conditions are imposed at the upstream and downstream faces. Unsurprisingly, the deviations increase with the conductivity contrast, and reach a higher level when conduction relies on the phase with the smallest volume fraction (the gas, in BS, with $\varepsilon_g$=0.23) than in the opposite case.

To conclude with the comparisons of local fields, the data for FS, BS and BP are summarized in Fig.10. Attention is focused on the region near the inlet/oulet faces, and $\langle \widetilde{\delta T} \rangle_2$ is plotted as a function of depth $d$ for pairs of BC's involving [P/P], [D/P] and [E+P] . The immersion conditions [D/D] are not included since the fields cannot be calibrated for a meaninful comparison. The data for $\langle \nabla T \rangle \parallel x$, $y$ and $z$ are averaged for FS and BS. However, the data for $\langle \nabla T \rangle \parallel x$ or $y$ and those for $\langle \nabla T \rangle \parallel z$ (respectively parallel and normal to the plane of the oblate bubbles visible in Fig.1) are treated separately in the anosotropic sample BP.

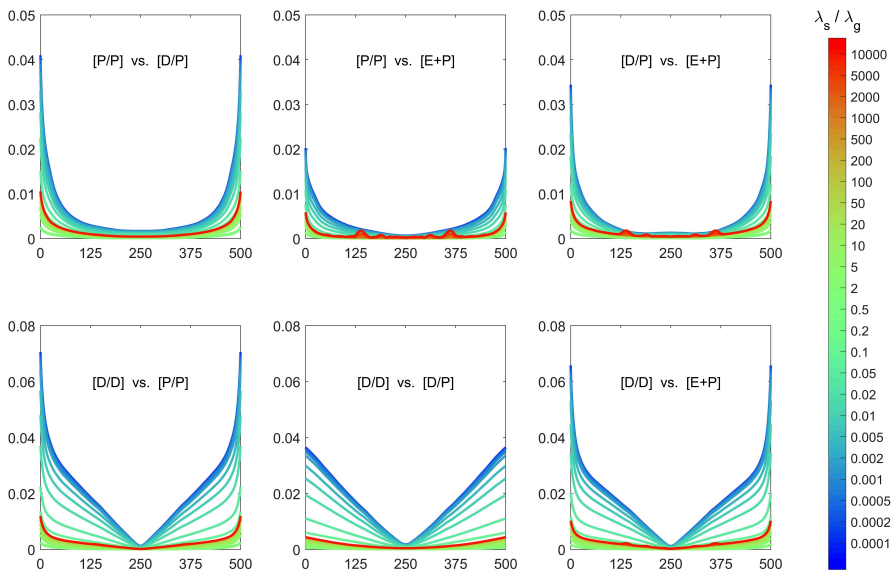



**Fig. 9** Profiles of $\langle \widetilde{\delta T} \rangle_2$ along the mean gradient direction in BS, for pairs of BC's involving (bottom row) or not (top row) [D/D], and conductivity ratios $\lambda_s/\lambda_g$ indicated by the color code.

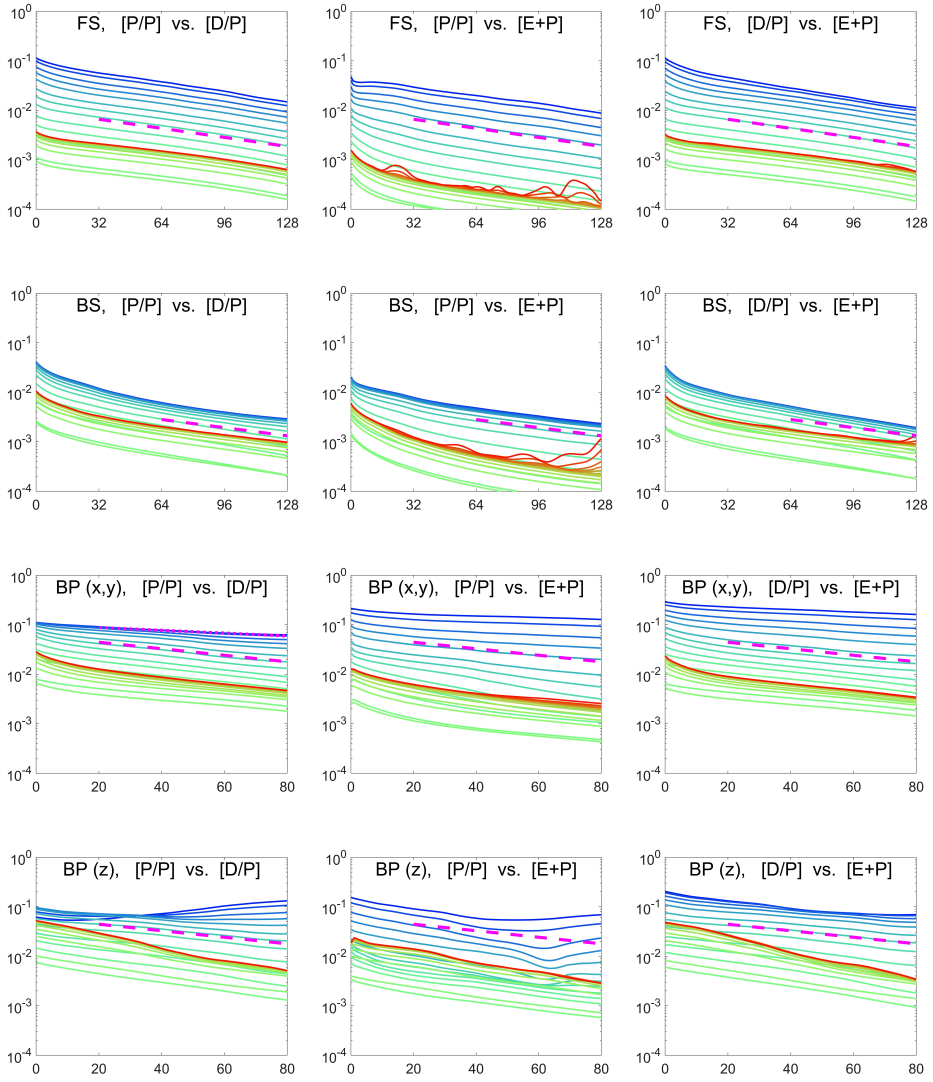



**Fig. 10** $\langle \widetilde{\delta T} \rangle_2$ as a function of depth $d$ measured from the inlet/outlet faces, for various pairs of BC's (columns), in samples FS (top row), BS (second row), and BP (bottom rows). Data for $\langle \nabla T \rangle$ normal and parallel to the $z$-axis are presented separately for BP. Colors correspond to the ratio $\lambda_s/\lambda_g$, with the same convention as in Fig.9. Broken lines indicate the slopes corresponding to (15) with $l_d$ = 19 $l_c$ (FS), 13 $l_c$ (BS) or 13 $l_{cz}$ (BP). The dotted line for BP($x$,$y$) corresponds to $l_d$ = 31 $l_{cz}$.

An exponential decay establishes rapidly in FS with a decay length $l_d$ remarkably independant of the BC's and $\lambda_s/\lambda_g$,

$$\langle \widetilde{\delta T} \rangle_2 \propto \mathrm{e}^{-d/l_d} \qquad \text{for } d \gtrsim 4\ l_c, \text{ with } l_d \approx 19 l_c \text{ in FS} \tag{15}$$

The corresponding slope is indicated by broken lines in Fig.10. Slight deviations from this general trend take place very near to the sample faces. A plot as a function of $\lambda_s/\lambda_g$ (not shown) of $\langle \widetilde{\delta T} \rangle_2$ at the origin $d$=0, *i.e.*, of the RMS $T$-deviations measured at the inlet/outlet faces, looks very similar to that of the tensor distance $\mathscr{D}'$ in Fig.6 (this remark applies to all the samples considered here). Similar comments apply to BS. The exponential regime establishes at a depth of the order of 5 $l_c$, with a decay length $l_d \approx 13 l_c$. Thus, it seems that two scales are involved in the screening of the BC's influence within the medium. One might be related to the texture, *i.e.*, to the typical size of the pores and of the grains underlying the structure of these sandstones, governing the impact of the geometrical mismatches at the sample boundaries and the range of the strong local disturbances that they induce. Then, these disturbances are damped on a larger scale, associated with the organization of the more or less conducting regions, which might span several grain sizes.

The case of sample BP is more complicated for several reasons. First, it is smaller in terms of statistical content, *i.e.*, of its relative size $L/l_c$, which favors strong fluctuations. Then, unlike FS and BS, sample BP contains multiscale features (bubbles). The integral correlation lengths given in Table 1 are associated with the larger ones. Finally, BP is anisotropic, which is why the data for $\langle \nabla T \rangle$ in the plane of the large bubbles or normal to it are analyzed separately (last two rows in Fig.10). Nevertheless, the long range decay of $\langle \widetilde{\delta T} \rangle_2$ is well represented by the exponential form of (15), with a same value of $l_d \approx 3\ l_{cx} \approx 13\ l_{cz}$ in most cases. Exceptions result from statistical fluctuations in some cases. These fluctuations

make also difficult to quantify precisely where the exponential regime establishes. However, whereas $l_d$ is fairly constant whenever $\lambda_s/\lambda_g \geq 10^{-2}$, it tends to significantly increase in most comparisons when the solid becomes insulating, with $\lambda_s/\lambda_g \lesssim 10^{-3}$. For instance, it reaches $l_d \approx 7\ l_{cx} \approx 31\ l_{cz}$ in the comparison of [P/P] vs. [D/P] for $\langle \nabla T \rangle \perp z$ (dotted line in Fig.10). The reason for this transition is not elucidated.

## 5 Undersampling : measurements in inner subdomains

The conductivity tensors associated with central sub-blocks of the samples have been systematically evaluated according to the procedure described in Section 2.8. During the calculations for each individual case, the mean flux $\langle \mathbf{q} \rangle_c$ and gradient $\langle \nabla T \rangle_c$ have been measured in a series of concentric subdomains $\Omega_c(M)$ obtained by removing from $\Omega$ a peripheral layer with thickness $M$. A tensor $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC],c}(M)$ can be deduced via (10) from the set of $\langle \mathbf{q} \rangle_c$ and $\langle \nabla T \rangle_c$ vectors measured in $\Omega_c(M)$ when solving problem (1) submitted to boundary conditions [BC] at $\partial\Omega$ with $\langle \nabla T \rangle$ oriented successively along the $x$-, $y$- and $z$-axes.

Results are presented in Fig.11 for the most extreme values of the contrast ratio, with $\lambda_g$=1 and $\lambda_s = 10^{\pm 4}$, in samples FS, BS and BP. Sample WP is not considered, since it is too small to expect that any sub-block taken from it can be representative. The volume average $\langle \lambda \rangle_c$ in $\Omega_c$ is considered first (left column in Fig.11), to check if the sub-block content remains representative of the whole sample. Note that $\langle \lambda \rangle_c$ is nearly equal to the porosity when $\lambda_s = 10^{-4}$.

The fluctuations are very small when $M \leq 110 \approx 28\ l_c$ in FS and $M \leq 130 \approx 20\ l_c$ in BS, which is more than the decay length $l_d$ of the disturbances measured in Section 4. Conversely, fluctuations are much stronger in the relatively smaller sample BP ($L/l_c \sim O(10)$ vs. $L/l_c \sim O(10^2)$ in FS and BS), with porosity deviations reaching 0.005 when $M \approx 30$, although $\Omega_c$ is still larger than $\Omega/2$. Thus a range of $M$ can exist for FS and BS, thick enough to screen the influence of the BC's while $\Omega_c$ remains large enough to be representative, but this is very dubious for BP.

The plots of the mean diagonal terms $\overline{\Lambda}_c$ resulting from various overall BC's confirm these expectations. Note first that since the solid is always the most present phase, nothing dramatic happens when it is also the most conducting phase ($\lambda_s = 10^4$, third column in Fig.11). For $M$=0, the predictions from the various BC's differ slightly (FS and BS) or mod-

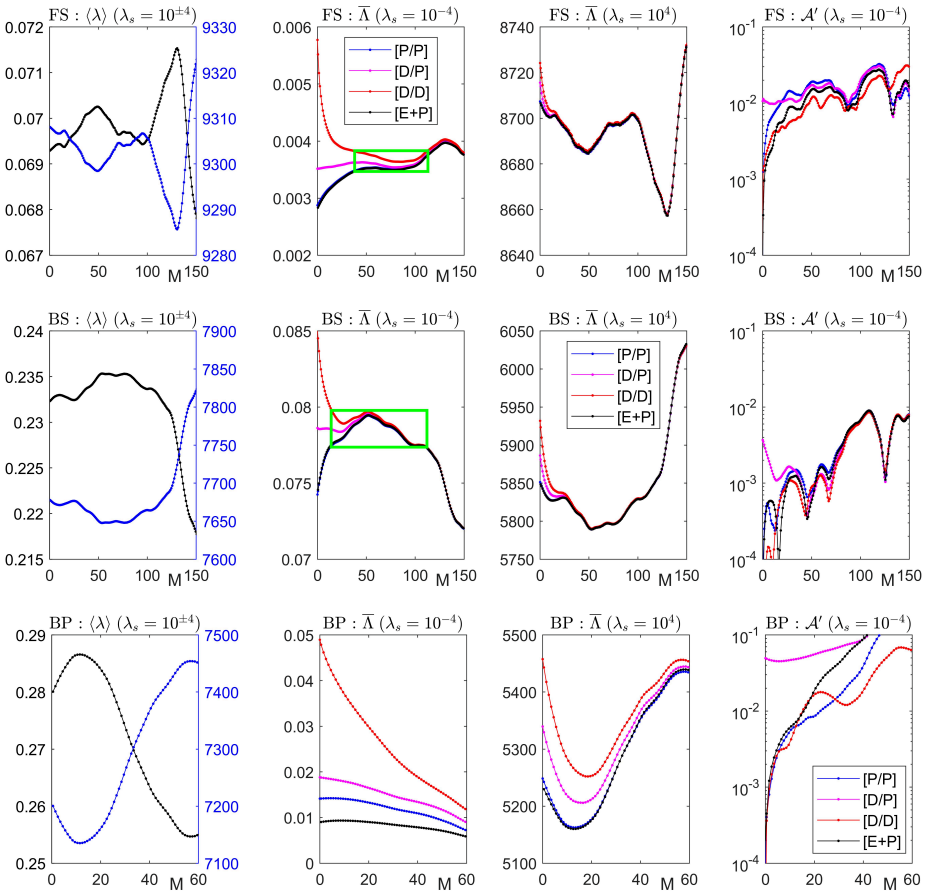



**Fig. 11** Measurements in inner domains $\Omega_c(M)$, for samples FS (top row), BS (middle row) and BP (bottom row), as functions of the removed layer thickness $M$. The volume averages $\langle \lambda \rangle_c$ for $\lambda_g$=1 and $\lambda_s = 10^{\pm 4}$ (left column). The mean conductivity $\overline{\Lambda}_c$ for various BC's, $\lambda_g$=1 and $\lambda_s = 10^{\pm 4}$ (middle columns). All the values in the green boxes are equal with ±5% (FS) or ±1.5% (BS). The asymmetry index $\mathscr{A}'_c$ for various BC's, $\lambda_g$=1 and $\lambda_s = 10^4$ (right column).

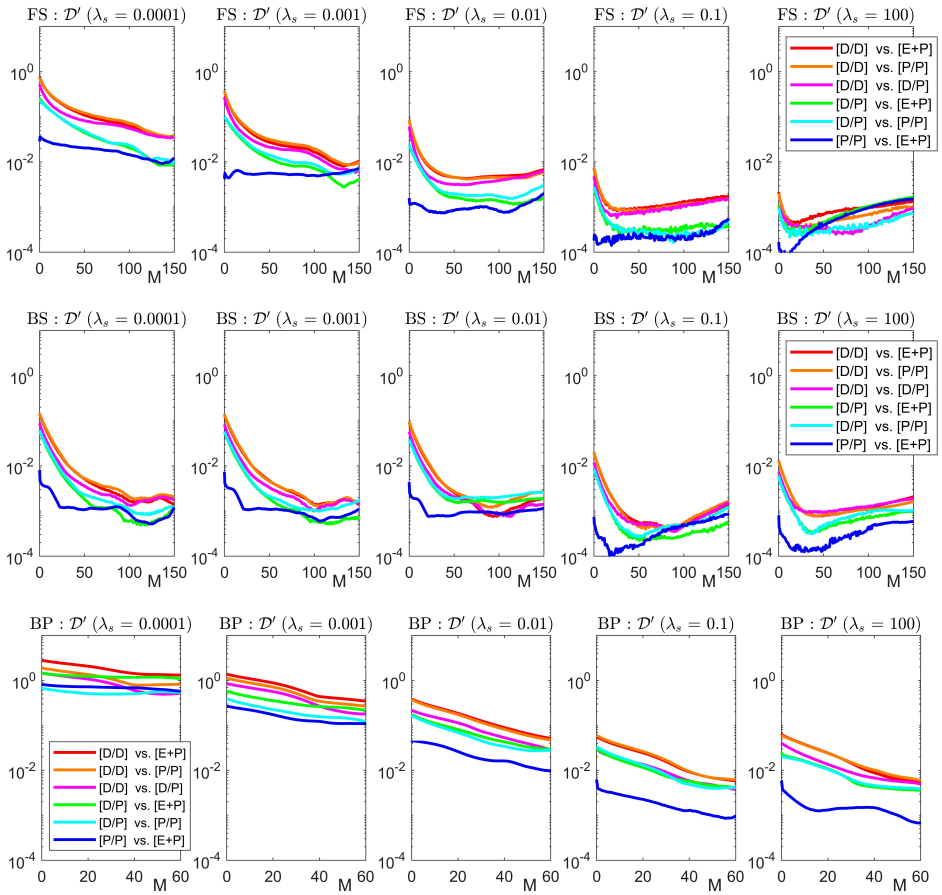



**Fig. 12** The distances $\mathscr{D}'(\boldsymbol{\Lambda}_{[BC_1],c}, \boldsymbol{\Lambda}_{[BC_2],c})$ between the tensors obtained in inner domains $\Omega_c(M)$ with various BC's, as functions of the removed layer thickness $M$. Data are for samples FS (top row), BS (middle row) and BP (bottom row), and various ratios $\lambda_s/\lambda_g$ (columns).

erately (BP), as already seen in Figs.3 and 5 for $\lambda_s/\lambda_g \gg 1$, but very fast, they converge and become simply proportional to $\langle\lambda\rangle_c$ measured in the same sub-block, with identical (or nearly identical in BP) proportionality coefficients.

The opposite case of $\lambda_s = 10^{-4}$ (second column in Fig.11) differs by the much wider spread of the values of $\overline{\Lambda}$ for $M$=0 with various BC's. Still, the same trend is observed. As $M$ increases, $\overline{\Lambda}_c$ becomes proportional to $\langle\lambda\rangle_c$ with identical coefficients. This regime is reached very soon in BS, at $M \approx 20$, and somewhat later in FS, at $M \approx 40$. However, the initial deviations as so strong and felt so deep in BP that convergence is far from reached in the investigated range of $M$. The unnormalized data for $\overline{\Lambda}_c$ in Fig.11 incorporate the combined influence of the BC's and of the variations of porosity in $\Omega_c(M)$. Of course, they strongly differ in BP, but $\overline{\Lambda}_c$ is found fairly constant for all BC's and over a broad range of $M$ in FS and BS (green boxes in the figure), which suggest a fairly robust estimate of an intrinsic $\overline{\Lambda}$ for these materials. However, the plots of $\mathscr{A}'_c$ (right column in Fig.11) show that the tensors $\overline{\Lambda}_c$ present some assymetry. For instance, $\mathscr{A}'_c \approx 0.03$ in FS and 0.01 in BS when $M \sim 100$. Recall that $\overline{\Lambda}_c$ differ by at least that much from any acceptable conductivity tensor, as discussed in Section 2.9. Therefore, this minimal degree of uncertainty should be kept in mind even if concordant predictions of the effective conductivity are obtained from different upscaling procedures. In addition, the differences in mean diagonal $\overline{\Lambda}$ do not incorporate all the differences between tensors and the full distance $\mathscr{D}'$ should be considered for a rigorous assessment.

A more complete set of data covering the whole range of contrasts $\lambda_s/\lambda_g$ is presented in Fig.12, in terms of the distance $\mathscr{D}'(\boldsymbol{\Lambda}_{[BC_1],c}, \boldsymbol{\Lambda}_{[BC_2],c})$. This accounts more fully of all the differences between tensors, including in their individual eigenvalues and eigendirections, than the mere comparison of the mean diagonal and indeed, $\mathscr{D}'$ is seen to reach sometimes 0.13 in the range corresponding to the green box for FS in Fig.11, where $\overline{\Lambda}_c$ remains constant within $\pm 5\%$.

The general features observed in Fig.6 for the distances between the overall tensors $\boldsymbol{\Lambda}$ also apply to their values $\boldsymbol{\Lambda}_c$ in inner sub-domains. $\mathscr{D}'$ increases with the contrast in the component conductivities, and tends toward asymptotic values when the contrast is large. When the solid is the most conducting phase, the pictures obtained for all $\lambda_s/\lambda_g \geq 10$ are very similar, and only those for $\lambda_s/\lambda_g = 100$ are shown. In the opposite case, convergence is also observed in BS with similar pictures whenever $\lambda_s/\lambda_g \leq 10^{-2}$. Therefore, the comments made about Fig.11 for $\lambda_s/\lambda_g = 10^{-4}$ apply over this whole range. However, the limit for $\lambda_s/\lambda_g \to 0$ is not reached yet in FS and BP when $\lambda_s/\lambda_g = 10^{-4}$, as already observed in Fig.6.

It is also clear from Fig.12 that it is easier to find a range of subdomains where the predictions from all the BC's agree within some prescribed tolerance when the contrast is milder. For instance, the tensor predictions for $M \gtrsim 20$ never

deviate by more than 1% in FS and BS, or 20% in BP when $\lambda_s/\lambda_g \geq 10^{-2}$, whereas the deviations reach 50% (FS), 3% (BS) or exceed unity (BP) when $\lambda_s/\lambda_g$=$10^{-4}$. This illustrate the fact that the search for an REV cannot be conducted by considering only the geometry, and that it also depends on the conductivity constrast.

## 6 Discussion and conclusions

The observations made about Fig.7 provide probably the most interesting clues for direct practical applications. Before elaborating about this, let us bring a few complementary elements. Note first that when the conductivity contrast is very large, its precise value makes ultimately no difference and the macroscopic coefficients are in practice equivalent to those for infinite contrast. For instance, if the solid tends to be insulating (similar developments apply in the opposite limit),

$$\langle\lambda\rangle \to \lambda_g\, \varepsilon_g \quad \text{and} \quad \boldsymbol{\Lambda}_{[BC]} \to \lambda_g\, \boldsymbol{\Lambda}^{(1,0)}_{[BC]} \qquad \text{as } \lambda_s/\lambda_g \to 0 \tag{16a}$$

where $\boldsymbol{\Lambda}^{(1,0)}_{[BC]}$ is the tenseur obtained when $\lambda_g$=1 and $\lambda_s$=0. This convergence of $\boldsymbol{\Lambda}$ has been observed in Figs.3-5, although in some cases, the asymptotic value is not reached yet in the investigated range of contrast. As a direct consequence,

$$\Lambda_{Min,[BC]}/\langle\lambda\rangle \to \Lambda^{(1,0)}_{Min,[BC]}/\varepsilon_g \quad \text{and} \quad \mathscr{D}'\left(\boldsymbol{\Lambda}_{[BC1]},\boldsymbol{\Lambda}_{[BC2]}\right) \to \mathscr{D}'\left(\boldsymbol{\Lambda}^{(1,0)}_{[BC1]},\boldsymbol{\Lambda}^{(1,0)}_{[BC2]}\right) \qquad \text{as } \lambda_s/\lambda_g \to 0 \tag{16b}$$

Note that the limit for $\mathscr{D}'$ is a finite number, except in the particular case when the long-range connections along the transverse sample boundaries introduced by immersion conditions [D/D] make a non percolating medium to appear percolating. The convergence of $\mathscr{D}'$ has been observed in Fig.6, although again, the asymptotic value is not reached yet in the investigated range for some cases. This implies that the curves in Fig.7, which correspond to increasing contrasts for each sample and pair of BC's, have to reach a final point on the left side corresponding to the asymptotic values in (16b). Some of the curves in Fig.6 do indeed reach this limit, while others have not reached it yet. However, even though an asymptotic point is known to exist, the arguments in the above tell nothing about the path followed to reach it and the fact that $\mathscr{D}'$ is roughly inversely proportional to $\Lambda_{Min}/\langle\lambda\rangle$ is a new piece of information. Advantage can be taken from it for instance to infer the expected uncertainty for a strong contrast from available knowledge for a milder one.

It appears that the representation of $\mathscr{D}'$ as a function of $\Lambda_{Min}/\langle\lambda\rangle$ (as opposed to the plots vs. $\lambda_s/\lambda_g$ in Fig.6) greatly unifies the data. Note first that each of the curves is actually made of two branches, for $\lambda_s/\lambda_g$ larger or smaller than 1, which are very close together. The curves for various samples with the same pair of BC's are also of the same order of magnitude, generally within a factor about 2 (when the deviations are large) or 3 (for smaller deviations).

For any particular sample, the various values of $\mathscr{D}'$ at some abscissa in Fig.6 measure the difference of the predictions of $\boldsymbol{\Lambda}$ resulting from various pairs of BC's. Some pairs such as ([P/P],[E+P]) are always in a better agreement than others, but the largest $\mathscr{D}'$ can be considered as an estimate of the intrinsic uncertainty of the determination of $\boldsymbol{\Lambda}$, since at least two results differ by that much. Thus, only the upper envelop of the curves is to be considered. It was characterized in Section 3 in a very schematic way. In a "safe region" $\Lambda_{Min}/\langle\lambda\rangle \geq 1/2$, $\mathscr{D}' \leq 0.05$ for all media and any choice of BC (the choice of the 0.05 threshold is of course arbitrary, different levels of tolerated uncertainty can be chosen depending on the requirements for a specific application). Out of this region, the uncertainty can reach $0.04\langle\lambda\rangle/\Lambda_{Min}$.

However, what exactly should be contained in the envelop is questionable. It is clear in Fig.7 and in all figures where determinations of $\boldsymbol{\Lambda}$ are compared that the largest $\mathscr{D}'$ are always observed when comparing [D/D] to other BC's, and this determines the envelop as quantified in the above. On the other hand, the shortcomings of the immersion conditions have been repeatedly pointed out. By artificial introducing a conducting layer along the transverse sample boundaries, they significantly increase the apparent conductivity. This even prevented in Section 4 the comparison of local fields under similar conditions (same overall mean flux). We advocate that the large values of $\mathscr{D}'$ associated with [D/D] originate in this artefact, that [D/D] should not be used and that there is no need to include them in the definition of the envelop (more generally, to include any kind of defective BC, such as the permeameter conditions which are clearly inappropriate for anisotropic media). With this restriction, the envelop is somewhat lower : the "safe region" becomes $\Lambda_{Min}/\langle\lambda\rangle \geq 1/3$, and the uncertainty can reach $0.02\langle\lambda\rangle/\Lambda_{Min}$ out of this region.

In summary, $\Lambda_{Min}/\langle\lambda\rangle$ seems to provide an all-purpose indicator to detect situations that might be problematic in practical applications. Once a numerical upscaling has been performed by applying some particular BC, $\Lambda_{Min}/\langle\lambda\rangle$ is readily available and if it is too small, it is very likely that a solution of (1) with another BC would yield a significantly different result. Recall also that a noticeable asymmetry is also a worrying feature, since the asymmetry index $\mathscr{A}'$ is a lower bound for the distance of $\boldsymbol{\Lambda}$ from any acceptable value (see Section 2.9). In case of doubts, appropriate measures should then be taken. The first step could be to try different BC's, and check whether the result is really impacted. If it is, the next step might be to consider ways to filter out the BC's influence, by excluding the potentially disturbed region from the measurement volume.

Aside from the identification of phenomenological features, the examination of the local fields in Section 4 and especially the comparison of the fields resulting from different BC's aimed at the estimation of the depth from the

boundaries reached by the BC's influence. The profiles of the RMS differences $\langle\widetilde{\delta T}\rangle_2$ in Figs.9 and 10 provide an insight and show that the disturbed thickness is quite significant, of the order for all samples of at least 20 correlation lengths, including a steep drop in a shallow peripheral layer followed by an exponential decay with decay length $l_d$. However, this is not really conclusive, for several reasons. The ratios $l_d/l_c$ are different for the various samples (though of similar orders of magnitude), and sometimes even for different conductivity contrast in the same sample. The initial drop can be important or minute, and no rationalization was found to account for these differences. But most importantly, the value of $\langle\widetilde{\delta T}\rangle_2$ at some position on the profile depends on the depth but also primarily on its value at sample boundary, which was not rationalized either, except of course for the fact that it increases with contrast.

A deeper analysis of this point will be conducted in a future work, where the use of synthetic media will make possible to vary systematically the geometrical parameters and get a broader picture than provided by the present tomographic images. However, the interest of this characterization is mainly to devise an a priori criterion to answer the question, "how large should a sample be to make sure that a central core exists where measurements unaffected by the kind of BC's can be made?" We cannot answer this yet, but nevertheless, given a specific sample, it is always possible to check whether such a core exists. This is the undersampling procedure described in Section 5, and it should be emphasized that it is virtually cost-free. Once problem (1) has been solved with any kind of BC, measuring the mean flux $\langle\mathbf{q}\rangle_c$ and gradient $\langle\nabla T\rangle_c$ in a series of inner sub-domains does not require any significant additional computational effort.

Hence, we recommand the following protocol. When faced with a particular sample, if a first calculation with [BC1] yields $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC1]}$ with $\boldsymbol{\Lambda}_{Min,[BC1]}/\langle\lambda\rangle$ out of the "safe region", other calculations with other BC's should be made for a check. If the scatter of the results, quantified by their distances $\mathscr{D}'$, exceeds what is regarded as tolerable for the targeted application, then the conductivity tensors $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC],c}$ should be evaluated for the various BC's and for a series of inner domains. If a constant value (within a user-defined tolerance for $\mathscr{D}'$) is found for all BC's and a wide enough range of sub-domains sizes, it can be regarded as an intrinsic effective conductivity tensor, associated with and only with the material under consideration. If this is not possible, it must be accepted that no reliable estimate of an effective conductivity tensor can be obtained from this sample.

Note that Fig.12 is incomplete in the sense that it only compares tensors $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC],c}$ from various BC's in the same subdomains, not their values in domains of different sizes. Conversely, Fig.11 compares the tensors for varying domain sizes, but only in terms of their mean diagonal. Both checks for the independance on the domain size and on the BC's have to be made in terms of the distance $\mathscr{D}'$.

This search for a constant $\boldsymbol{\Lambda}_{[BC],c}$ can fail for two reasons: (i) because the predictions from the various BC's are never in satisfactory agreement; or (ii) because no range of domain size exist where these predictions remain acceptably constant (even if they are concordant). Success is possible only if the sample is large enough, so that the block after removal of a layer thick enough to screen the influence of the BC is still representative. Let us consider two examples taken from the foregoing.

Sample FS is an example of success but near-failure for the second reason (ii). A threshold of $\pm5\%$ uncertainty was arbitrarily chosen, and the search was successful in the case of the most severe contrast $\lambda_s/\lambda_g$=$10^{-4}$ (and *a fortiori* for milder contrasts). In the range $35 \lesssim M \lesssim 115$ (remaining block size $232^3 \sim 442^3$), all the tensors are found equal within $\pm5\%$ (green box in Fig.11). Some values of $\mathscr{D}'$ slightly larger than 0.10 are seen in Fig.12 near $M$=35, but they involve the immersion condition [D/D], which we advocated to disregard. As a matter of fact, if [D/D] is excluded, the predictions from all the BC's are found in very good agreement in this range ($\mathscr{D}'$ always $< 0.02$), and the $\pm5\%$ uncertainty results for the most part from the dependance on the sampling domain size. This means that if the threshold were set at a smaller value, say $\pm3\%$, the search would fail because of the variations with the sampling domain size, even though the predictions from various BC's are concordant.

Of course, sample BP with a poorly conducting solid is an example of utter failure for both reasons (i) and (ii). The predictions from the various BC's are very different, even if [D/D] is excluded ($\mathscr{D}'$ is O(1) in Fig.12), and they strongly vary also with the sampling domain size. However, it is possible to come up with a fairly reliable conductivity (all values of $\mathscr{D}' \leq 0.03$), without even resorting to the undersampling, when the contrast is mild or when the solid is very conducting ($\lambda_s/\lambda_g \geq 10^{-1}$).

Let us conclude with this final remark. As already mentioned, investigations in future works involving a wider and more systematic exploration of geometric parameters, made possible by the use of synthetic stochatically generated samples, will hopefully help to rationalize the observations and improve the quantitative criteria introduced in Sections 3 and 4. But the self-diagnosing protocol proposed in the above and based on the undersampling procedure described in Section 5 applies in any case and can be used as it stands, regardless of any other consideration.

## References

1. Adler P.M., C. G. Jacquin & J. A. Quiblier: Flow in simulated porous media. Int. J. Multiphase Flow, **16**, 691-712 (1990)
2. Adler P. M.: Porous Media: Geometry and Transports. Butterworth/Heinemann, Stoneham, MA. (1992)
3. Alam K., M.S. Anghelescu & Adrian Bradu: Computational Model of Porous Media Using True 3-D Images. In: Öchsner A. & G.E. Murch (eds.), Heat Transfer in Multi-Phase Materials, Adv Struct Mater 2, DOI 10.1007/8611_2010_7, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010)

4. Andrä H., N. Combaret, J. Dvorkin, E. Glatt, J. Han, M. Kabel, Y. Keehm, F. Krzikalla, M. Lee, C. Madonna, M. Marsh, T. Mukerji, E.H. Saenger, R. Sain, N. Saxena, S. Ricker, A. Wiegmann & , X. Zhan: Digital rock physics benchmarks — part II: Computing effective properties. Computers & Geosciences, **50**, 33–43 (2013)
5. Bailly D., R. Ababou & M. Quintard: Geometric characterization, hydraulic behavior and upscaling of 3D fissured geologic media. Mathematics and Computers in Simulation, **79**, 3385–3396 (2009)
6. Bailly D.: Vers une modélisation des écoulements dans les massifs très fissurés de type karst : étude morphologique, hydraulique et changement d'échelle. PhD Thesis, Université de Toulouse (2009)
7. Blunt M.J., B. Bijeljic, H. Dong, O. Gharbi, S. Iglauer, P. Mostaghimi, A. Paluszny & C. Pentland: Pore-scale imaging and modelling. Advances in Water Resources, **51**, 197–216 (2013)
8. Bruggeman, D. A. G.: Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. Annalen der Physik, **24**, 636-679 (1935)
9. De Lucia M., C.l de Fouquet, V. Lagneau & Roberto Bruno: Equivalent block transmissivity in an irregular 2D polygonal grid for one-phase flow: A sensitivity analysis. C. R. Geoscience, **341** 327–338 (2009)
10. Durlofsky L.J.: Numerical Calculation of Equivalent Grid Block Permeability Tensors for Heterogeneous Porous Media. Water Resours. Res., **27**, 699-708 (1991)
11. Durlofsky L.J.: Upscaling and Gridding of Fine Scale Geological Models for Flow Simulation. 8th International Forum on Reservoir Simulation, Iles Borromees, Stresa, Italy (2005)
12. Ferry L. : Caractérisation de résidus de combustion de câbles électriques, Technical report PTF18-30/LAF, IMT Mines Alès (2018)
13. Gomez-Hermindez, J. J. & A.G. Journel: Stochastic characterization of grid-block permeabilities: from point values to block tensors. In 2nd European Conference on the Mathematics of Oil Recovery, eds. D. Guerillot and 0. Guillon. Edition Technip, Paris, pp. 83-90 (1990)
14. Guibert R., P. Horgue, G. Debenest & M. Quintard: A Comparison of Various Methods for the Numerical Evaluation of Porous Media Permeability Tensors from Pore-Scale Geometry. Math Geosci, **48**, 329-347 (2016)
15. Hashin Z. and S. Shtrikman: A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials, *J. Appl. Phys.*, **33**, 3125-3131 (1962)
16. Haussener S., P. Coray, W. Lipinski, P. Wyss & A. Steinfeld: Tomography-Based Heat and Mass Transfer Characterization of Reticulate Porous Ceramics for High-Temperature Processing. J. Heat Transfer, **132**, 023305 (2010)
17. Henriette A., C.G. Jacquin, P.M. Adler: The effective permeability of heterogeneous porous media. Phys. Chem. Hydrodynamics, 11, 63-80 (1989)
18. Khan F., F. Enzmann, M. Kersten, A. Wiegmann & K. Steiner: 3D simulation of the permeability tensor in a soil aggregate on basis of nanotomographic imaging and LBE solver. Soils and Sediments, **12**, 86-96 (2012)
19. Landauer R.: Electrical conductivity in inhomogeneous media. AIP Conference Proceedings, **40**, 2-43 (1978)
20. Lang P. S., A. Paluszny & R. W. Zimmerman: Permeability tensor of three-dimensional fractured porous rock and a comparison to trace map predictions. J. Geophys. Res. Solid Earth, **119**, 6288–6307 (2014)
21. Long J.C.S., J.S. Remer, C.R. Wilson & P.A. Witherspoon: Porous Media Equivalents for Networks of Discontinuous Fractures. Water Resours. Res, **18**, 645-658 (1982)
22. Mostaghimi P., M.J. Blunt & B. Bijeljic: Computations of Absolute Permeability on Micro-CT Images. Math Geosci, **45**, 103–125 (2013)
23. Petrasch J., B. Schrader, P. Wyss & A. Steinfeld: Tomography-Based Determination of the Effective Thermal Conductivity of Fluid-Saturated Reticulate Porous Ceramics. J. Heat Transfer, **130**, 032602 (2008)
24. Petrasch J., F. Meier, H. Friess & A. Steinfeld: Tomography based determination of permeability, Dupuit–Forchheimer coefficient, and interfacial heat transfer coefficient in reticulate porous ceramics. Int. J. of Heat and Fluid Flow, **29**, 315–326 (2008)
25. Piller M., G. Schena, M. Nolich, S. Favretto, F. Radaelli & E. Rossi: Analysis of Hydraulic Permeability in Porous Media: From High Resolution X-ray Tomography to Direct Numerical Simulation. Transp Porous Med **80**, 57–78 (2009)
26. Pouya A. & O. Fouché: Permeability of 3D discontinuity networks: New tensors from boundary-conditioned homogenisation. Advances in Water Resources, **32**, 303–314 (2009)
27. Ralston, A. & P.A. Rabinowitz : First Course in Numerical Analysis, Dover Publications, Mineola, N.Y. (2001)
28. Renard P. & G.de Marsily: Calculating equivalent permeability: a review. Advances in Water Resources, **20**, 253-278 (1997)
29. Shi J., G. Boyer & J.-F. Thovert: Simulation of the pyrolysis of charring polymers: influence of the porous media properties. Proc. European Symposium of Fire Safety Science, ESFSS 2018, Nancy, France (2018)
30. Spanne P., J.-F. Thovert, C.J. Jacquin, W.B. Lindquist, K.W. Jones & P.M. Adler: Synchrotron computed microtomography of porous media. Topology and transports, Phys. Rev. Lett., **73**, 2001-2004 (1994)
31. Thovert J.-F., F. Yousefian, P. Spanne, C.G. Jacquin & P.M. Adler: Grain reconstruction of porous media: application to a low-porosity Fontainebleau sandstone. Phys. Rev. E, **63**, 61307-61323 (2001)
32. Thovert J.-F. & P.M. Adler: Grain reconstruction of porous media: Application to a Bentheim sandstone. Phys. Rev E, **83**, 056116 (2011)
33. Wen, X.H., L. J. Durlofsk & M. G. Edwards: Use of Border Regions for Improved Permeability Upscaling, Mathematical Geology, **35**, 521-547 (2003)
34. Wiener O.: Die Theorie des Mischkörpers für das Feld des stationären Strömung. Erste Abhandlung: Die Mittelwertsätze für Kraft, Polarisation und Energie, *Abhandl. d.K.S. Gesellsch. d. Wisseensch. Math.-Phys.*, **32**, 509-604 (1912)
35. Wu X., T. Hou & Y. Efendiev: Analysis of upscaling absolute permeability. Discrete Contin. Dyn. Syst. Ser. B, **2**, 185–204 (2002)

## Acknowledgements

We gratefully thank Laurent Ferry (C2MA) for preparing the samples of thermally degraded polymers, and Pascal Laheurte (LEM3) for providing their tomographic images. This work pertains to the French Government Programme "Investissements d'Avenir" (LABEX INTERACTIFS, reference ANR-11-LABX-0017-01).

## A.7 Simulation of the pyrolysis of charring polymers : influence of the porous media properties

# Simulation of the pyrolysis of charring polymers: influence of the porous media properties

**Jianwei SHI**[1, 2], Germain BOYER[1] and Jean-François THOVERT[2]

[1]*PSN-RES, SA2I, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), France*
[2]*Institut Pprime, CNRS, France*
jianwei.shi@irsn.fr

## ABSTRACT

Recent large-scale experiments of cable tray fires have shown that the composition of the cable-sheath materials have a strong influence on the fire growth and spread. Thus, the correct prediction of the fire scenario requires the characterization of the sheath materials thermal and thermokinetic parameters. Yet, this task may be tricky for the materials whose pyrolysis generally leads to the formation of a porous residual. Whereas the physical constants related to the material degradation kinetics and to the virgin material properties can usually be determined using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, the porous residue properties are difficult to obtain and rarely available for pyrolysis models validation.

The present paper deals with the simulation of reference cone calorimeter experiments carried out on PVC samples. An extension to porous media of the pyrolysis model of the CALIF$^3$S-ISIS fire simulation software, developed at IRSN and validated on non-charring polymers, is used for the simulations. Special attention is paid to the modelling of the thermal diffusion effects in the porous residuals. On the one hand, based on the intrinsic conductivity of the different media (virgin material, intumescent intermediate state, char and gases), several effective conductivity models are tested to evaluate the relevant range for the global material conductivity. On the other hand, it is observed that the porous residuals of PVC generally contain large pores due to the material intumescence. That is why a radiative conductivity is included in the model to account for the radiative transfer in the pores. Without precise knowledge of the PVC residuals morphology, a Penetrable Sphere Model (PSM) is chosen to represent the porous medium geometry. This model is parametrized by a constant porosity deduced from the experimental data, and a variable pore size. It allows deducing a porous medium radiative conductivity which is added to the usual effective conductivity.

It is shown that, in the particular case of PVC pyrolysis, the uncertainty on the purely conductive effects induces a very limited dispersion on the simulation of the Heat Release Rate (HRR), since all the considered models yield very similar results. Conversely, the sensitivity of the radiative conductivity and therefore of the pyrolysis kinetics to the PSM pore size is much larger. The optimal pore size with respect to the HRR temporal evolution is of the same order as the pore size observed in some PVC residuals. Finally, pyrolysis simulations are performed with this optimized parameter for different cone heater induced heat fluxes and sample sizes. A good overall agreement is found between the experimental and the numerical HRR evolution, except for the thinnest sample for which the numerical HRR is overestimated. More generally, this work shows that further effort on the morphological description of the porous residuals and on the modelling of the radiative transfer is required if one aims at performing predictive pyrolysis simulations.

## KEYWORDS

*Fire chemistry; pyrolysis; porous media; heat transfer; Penetrable Spheres Model; Rosseland approximation*

## INTRODUCTION

In recent years, fire spreading along cable trays in Nuclear Power Plants (NPP) has been widely studied in large scale facilities [1,2]. The influence of large scale parameters such as the cable trays loading, spacing, width, the cables arrangement and the presence of a wall has been demonstrated. But recent large-scale experiments carried out in the framework of the OECD PRISME program led by French "Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire" (IRSN) have shown that the cable-sheath materials may also have a strong influence on the fire growth and spread [2,3]. In particular, the comparison between 5-horizontal trays experiments containing halogenated (i.e. PVC) or non-halogenated (mainly PE/EVA, compounds with mineral fire retardants) materials has shown that the initial HRR growth and the peak HRR are larger for PVC cable-sheaths than for non-halogenated cable-sheaths, but that the effective heat of combustion is larger for the latter than for the former. Yet, two approaches aiming at predicting cable tray fire scenarios have been developed in the last ten years. On the one hand, large-scale models such as the FLASH-CAT model [1] consist in predicting the fire Heat Release Rate from the large scale geometrical characteristics of the cable tray configuration. This requires a correct prediction of the horizontal and vertical spreading rates by accounting for the influence of the cable-sheath materials thermal properties. On the other hand, comprehensive pyrolysis models have been used together with computational fire dynamic simulations to study cable fire scenarios [4]. They require the characterization of the cable-sheath materials thermal and thermokinetic parameters. Unfortunately, although they can be predictive for non-charring polymers such as PMMA [5,6], the prediction of the degradation rates of polymers such as PVC or PE/EVA compounds with fire retardants stumbles over the correct characterization of the thermal properties of the porous residuals generated during the pyrolysis process. Therefore, these unknown parameters are generally set using an optimization procedure [7]. In particular, all the diffusive effects occurring in the heat transfer balance may be tied together in a single elliptic term which includes the pure conduction and a Rosseland-like radiative conductivity.

The purpose of the present paper is to evaluate the sensitivity of pyrolysis models to the uncertainty on the pure conductivity and radiative conductivity of porous pyrolysis residuals. An extension of the pyrolysis model of the CALIF$^3$S-ISIS [8] fire simulation software developed at IRSN and validated on non-charring polymers [6] is considered here. It will be tested against the PVC characterized and tested by Stoliarov *et. al.* [7]. Therefore, after a description of the extended pyrolysis model for porous materials and of the hypotheses on unknown parameters [6,8], the sensitivity of the pyrolysis model to parameters involved in usual pure conductivity and radiative conductivity submodels will be analysed. Then, a comparison between the numerical results and reference cone calorimeter experiments will be presented.

## MODEL DESCRIPTION

### General features

The pyrolysis model developed in the CALIF$^3$S-ISIS fire simulation software [8] allows simulating the thermal degradation of solid materials, involving $N_R$ parallel or sequential reactions and a set of $N_w$ solid materials and $N_g$ gaseous species. Each solid material $M_j$ is composed of a constitutive solid species $S_j$ of intrinsic density $\rho_j$, a micro-porosity $\varphi_j$ and a macro-porosity $\Phi_j$. Let $\rho_j^0 = \rho_j(1\text{-}\varphi_j)$ denote the microporous solid density (mass of solid species $S_j$ over the volume occupied by $S_j$ and the micro-pores), and $\tilde{\rho}_j$ denote its partial density (mass of solid species $S_j$ over an arbitrary volume element). Thus, if $X_j = \tilde{\rho}_j/\rho_j^0$ denotes the microporous solid volume fractions ($j = 1$ to $N_w$), the total macro-porosity reads $\Phi = 1 - \sum_j X_{w,j}$. Let also $\tilde{X}_j = X_j(1 - \Phi_j)$ be the volume fraction of material $M_j$, with $\sum_j \tilde{X}_{w,j} = 1$, which is used to ensure volume conservation. Then, the gas transport in the porous material is modelled by the Darcy law, the continuity equation and the transport equation related to each gaseous species $G_j$ ($j = 1$ to $N_g$). The material permeability and the species diffusion can be kept constant since the model shows a negligible sensitivity to these parameters on a wide range of values. The total enthalpy conservation equation considered for non-porous materials is extended by including the terms related to the gas transport, namely accumulation, convection and pressure work.

### Thermal degradation scheme and material properties

A two-step degradation scheme [7] is used to describe the pyrolysis of PVC, but a formulation of the pyrolysis gases is proposed according to several studies of gas analysis [9]. Indeed, the first step of the thermal degradation of PVC ($(C_2H_3Cl)_n$) consists in the ejection of Chlorine acid (HCl) and heavy hydrocarbons, mainly Benzene ($C_6H_6$). In the second step, a wide range of hydrocarbons is produced; among them are acetylene ($C_2H_4$) and hydrogen ($H_2$). Therefore, the retained degradation scheme is

$$\begin{cases} S_1 \rightarrow \mu_1 S_2 + \nu_1 G_1 + \nu_2 G_2 \\ S_2 \rightarrow \mu_2 S_3 + \nu_3 G_1 + \nu_4 G_3 + \nu_5 G_4 \end{cases} \quad \text{with} \quad \begin{cases} S_1 \equiv (C_2H_3Cl)_n\,,\ S_2 \equiv (CH)_{1.73n}(HCl)_{0.14n},\ S_3 \equiv C_n \\ G_1 \equiv HCl, G_2 \equiv C_6H_6, G_3 \equiv C_2H_4, G_4 \equiv H_2 \end{cases} \quad (1)$$

Here $S_1$ denotes the virgin PVC, $S_2$ is an intermediate pseudo-species and $S_3$ is the char residual. $\mu_j$ and $\nu_j$ are the yields of solid and gaseous products $j$ evaluated according to the species conservation and the characterized products yields [7]: $\mu_1$=0.44, $\nu_1$=0.504 and $\nu_2$=0.056 for the first reaction, and $\mu_2$=0.47, $\nu_3$=0.184, $\nu_4$=0.33 and $\nu_5$=0.016 for the second one. The considered Arrhenius constants, heats of pyrolysis associated with each step, the virgin material specific heat, density and conductivity are those reported in Ref. [7], as well as each material's surface emissivity. Note that the present pyrolysis model allows recovering the correct mass loss evolution measured by thermogravimetric analysis depicted in Ref. [7]. The specific heat and intrinsic conductivity of $S_2$ are taken equal to those of the virgin material, and one choses the properties of coal for $S_3$.

**Micro- and macro-porosity**

Without further knowledge of the morphology of the solid materials resulting from the PVC degradation, one assumes arbitrarily that the micro-porosity is caused by mass loss and that macro-porosity is due to intumescence, the latter being probably caused by a strong gas ejection across a partially melt material. Thus, intumescence affects the intermediate material and the char residual in the same way. If $\beta_j$ denotes the intumescence factor of material $M_j$, one sets $\beta_1 = 1$ and $\beta_2 = \beta_3 = 7$ [7]. In these conditions, since the PVC density is $\rho_1 = 1430$ kg/m$^3$, the microporous solid densities and macro-porosities are: $\rho_1^0 = 1430$ kg/m$^3$, $\rho_2^0 = \mu_1\rho_1^0 = 629.2$ kg/m$^3$, $\rho_3^0 = \mu_1\mu_2\rho_1^0 = 295.7$ kg/m$^3$, $\Phi_1 = 0$ and $\Phi_2 = \Phi_3 = 1 - 1/\beta_2 = 0.857$.

**Conductive heat transfer models**

Various models can be proposed to deduce an effective conductivity $\lambda_{eff,c}$ from the microporous solids conductivities $\lambda_j$ and volume fractions $X_j$ and from the gas conductivity $\lambda_g$ and volume fraction $X_g$ (i.e. macro-porosity $\Phi$). The arithmetic and harmonic volumetric averages $\lambda_\parallel$ and $\lambda_\perp$ correspond to stratified structures oriented parallel or perpendicular to the heat flux, and provide the largest and the lowest possible values for $\lambda_{c,eff}$ for given volume fractions, regardless of the morphology [10]. The tighter upper and lower Hashin & Strickman bounds [10,11] can also be applied if isotropy is assumed. As a rule, the arithmetic average $\lambda_\parallel$ is used in the following. Numerical tests of the sensitivity to the various formulations are presented in Fig. 2. In this study, the conductivity $\lambda_g$ of gaseous species is about 0.1 Wm$^{-1}$K$^{-1}$ [12]. The conductivity reported in [7] for the PVC is applied for the virgin material, $\lambda_1 = 0.17$ Wm$^{-1}$K$^{-1}$. For the intermediate microporous solid, one assumes that the solid species is PVC and that the micropores are filled with gases, which yields $\lambda_2 = 0.13$ Wm$^{-1}$K$^{-1}$. For the final microporous residual, a similar argument, this time with coal as a solid species, yields $\lambda_3$=0.22 Wm$^{-1}$K$^{-1}$.

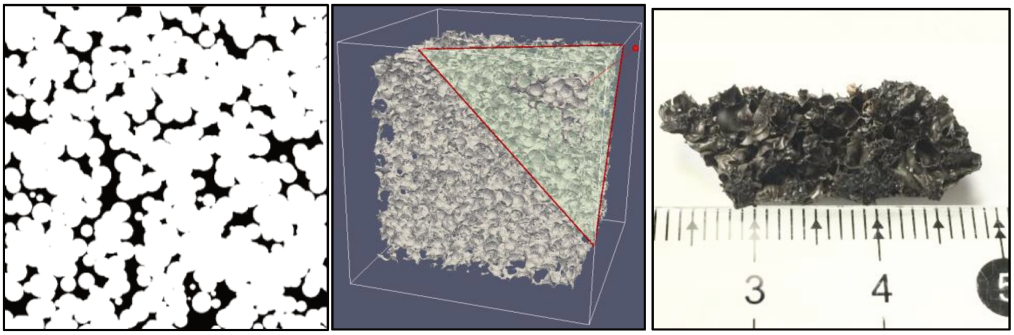



Fig. 1. PSM reconstruction example (left: 2D; center: 3D) with porosity 0.857 and sample of PVC carbon residue observed in CFS PRISME tests [2] (right).

**Morphology and radiative transfer models**

The geometrical shape of the PVC carbon porous residuals is very complex and the conductive and radiative heat transfer may depend on their geometrical features, such as porosity, specific surface area, characteristic length and isotropy. Since measuring those properties experimentally is extremely difficult, they can be modelled by the means of a conceptual representation. For lack of direct information on the morphology of the PVC carbon residual, the well-known Penetrable Sphere Model (PSM) [13] is chosen to represent it, since the spherical void inclusions are reminiscent of the gas bubbles observed in the experimental samples. Pictures of

a PSM sample with a porosity of 0.857 are shown in Fig. 1, along with a photo of a carbon residue cut off from a PVC sample after its pyrolysis.

Considering the size of the pores in the PVC residuals, the radiative transfer in the porous medium may increase the heat diffusion and must be accounted for. One assumes that the solids are opaque and gray materials, and that the radiative transfer in the intumescent intermediate species and char can be modelled by a Rosseland approximation, as proposed by Roudani *et al.*[14] for alveolar media. The local average temperature $\bar{T}$, specific surface area $S$ and surface emissivity $\varepsilon$ of the solid interfaces are taken into consideration in Roudani's model, as well as the conductivity coefficient $\tilde{\lambda}_c$ and a form factor $\omega_s$. The Rosseland radiative conductivity $\lambda_{eff,r}$ reads

$$\lambda_{eff,r} = \frac{8\left(1-\tilde{\lambda}_c\right)^2 \varepsilon \sigma \bar{T}^3}{\omega_s S} \tag{4}$$

For a PSM with in such a high porosity as considered in this study, the conductivity coefficient $\tilde{\lambda}_c$ is nearly 0, and $\omega_s$ is set equal to 0.5. The surface area reads $S = 3(1-\phi)\log\left(\frac{1}{1-\phi}\right)/R$, where $R$ is the sphere radius. Finally, the total effective conductivity is the sum of the conductive part and the radiative part: $\lambda_{eff} = \lambda_{eff,c} + \lambda_{eff,r}$.

## NUMERICAL RESULTS

For the simulations, the independence with respect to the time step $\delta t$ and cell size $\delta x$ is ensured with $\delta t = 0.1$ s and $\delta x = 0.012$ mm. The heat release rate per unit area is related to the sum of the heat release rates per unit area of all three gaseous fuels by $\dot{q}'' = \sum \dot{q}_j'' = \sum \Delta h_j \dot{m}_j''$ where $\Delta h_j$ is the heat of combustion value reported in [15], namely 21.6, 41.5 and 141.8 MJ/kg for $C_6H_6$, $C_2H_4$ and $H_2$ respectively. The experimental heat release rate per unit area is deduced from the measured oxygen consumption during the cone calorimeter experiment. This measure is usually preferred from mass loss-derived measures which are usually noisier. After ignition, a time dependent correction is added to the initial value of external heat flux (EHF) to account for the intumescence, which leads to a surface movement towards the heater of the PVC sample. An additional $15\text{kWm}^{-2}$ of incident radiative heat flux is also applied in the total EHF to simulate the presence of the flame.

### Sensitivity analysis to conductivity parameters

The sensitivity to the radiative conductivity is considered first. In this case, the only unknown parameter in Eq. 4 is the spherical pore radius. All other things being equal, the surface area decreases and the radiative conductivity increases with $R$. The sensitivity of the HRR to the PSM radius and the comparison to the experimental results obtained for 6 mm PVC samples under $75\ \text{kW/m}^2$ are shown in Fig. 2. The optimal sphere radius for the intermediate and char species is found to be 2.8 mm, which is larger than the 1 mm pores observed on the experimental residue in Fig. 1. An example of test without radiative heat transfer is also presented for comparison, and shows that the radiative transfer must be accounted for to simulate the pyrolysis of PVC. Conversely, comparisons of different effective conductivity models, namely the arithmetic and harmonic averages as well as the upper and lower Hashin & Strickman bounds are also depicted in Fig. 2. The limited influence of the effective conductivity model on PVC pyrolysis is due to the very large porosity of the intermediate and carbon residue, and therefore to the small conductive transfers compared to the radiative contribution: $\lambda_{eff,r}$ ranges from 0.07 to 2.99 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, compared to the maximum species conductivity, $\lambda_3 = 0.21\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ for the final microporous residual.

### Comparison to other cone calorimeter experiments

Without further information about the experimental mass loss rate of PVC pyrolysis, the experimental HRR under various conditions and the corresponding simulation results are compared in Fig. 3. This HRR is also decomposed into the parts associated with the first and the second reaction. The optimal pore size previously determined is used to evaluate the radiative conductivity. As observed earlier, the HRR curves exhibit a first peak just after ignition (10 s) associated with the first pyrolysis reaction, which mostly consists in the ejection of chloride acid and a small fraction of heavy fuels. The two subsequent are associated with the second pyrolysis reaction by which most of the flammable volatiles are released. The numerical time evolution of the heat release rate is in a good qualitative agreement with the experimental one for all cases. In particular, for tests performed on 6 and 9 mm thick samples the initial HRR peak and the average HRR are well reproduced; for the sample tested under $50\ \text{kW/m}^2$, the experimental HRR curve is delayed due to the initial cycles of extinction. However, the peak HRR is clearly overestimated for the 3 mm thick sample test. In all cases, the partial heat release rates associated with the first and the second pyrolysis steps exhibit a sharp decay. The

final decay, sharper numerically than experimentally, is usually explained by a smoldering process which possibly occurs in the late stage of the material degradation. But more generally, the abrupt ending of both pyrolytic reactions may be due to an oversimplification in the two-step degradation model; possible missing intermediate reactions, which are difficult to be observed in thermogravimetric analysis, could yield smoother transitions.

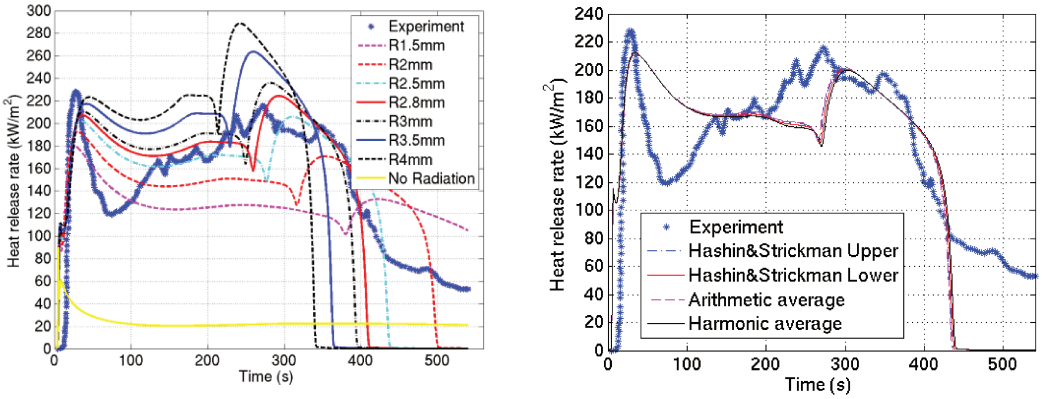



Fig. 2. Comparison of heat release rate per unit area between cone calorimetry experiment and numerical simulations. Left: influence of the PSM pore radius in the Rosseland radiative conductivity approximation. Right: influence of the pure conductivity model. PVC sample thickness: 6 mm. Imposed heat flux: 75 $kW/m^2$.

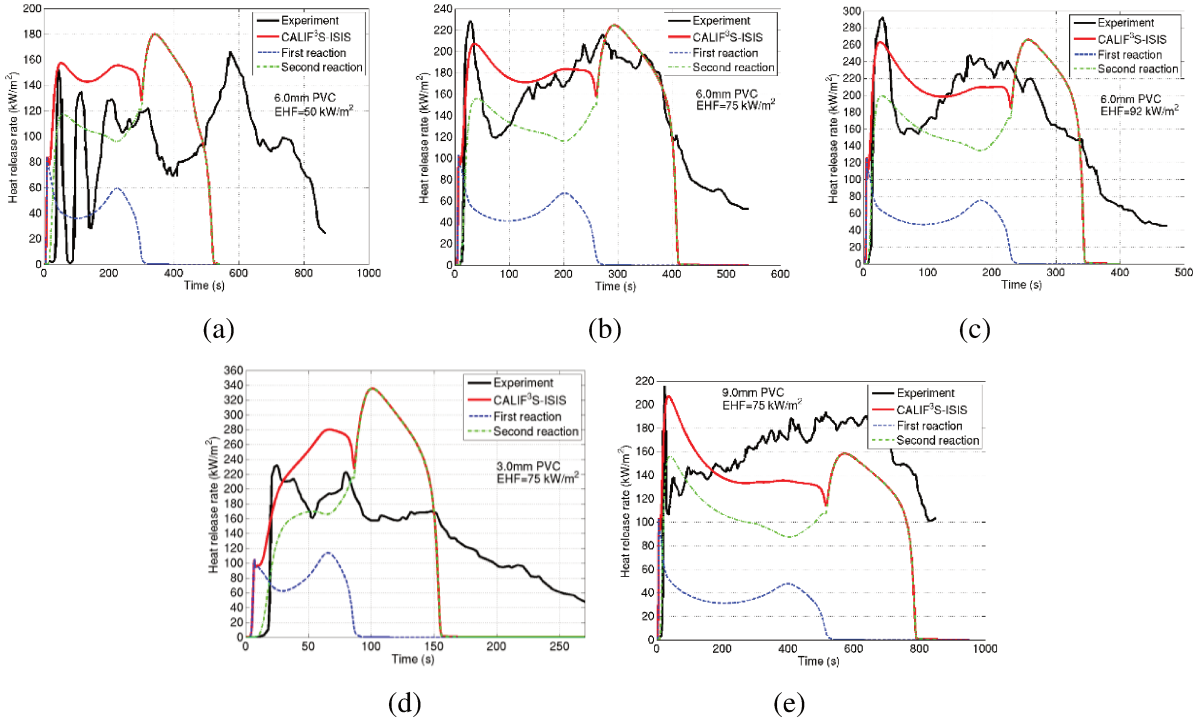



Fig. 3. Comparison of heat release rate per unit area between cone calorimetry experiments and numerical simulation results for 3 mm (d), 6 mm (a, b, c) and 9 mm(e) sample thickness and 50 $kW/m^2$ (a), 75 $kW/m^2$ (b, d, e) and 92 $kW/m^2$ (c) imposed heat flux.

## CONCLUSION

The present study is an attempt to assess the sensitivity of pyrolysis models to the pure thermal conductivity and radiative conductivity variations resulting from the uncertainties on the PVC porous residuals properties. In this respect, the HRR results show little sensitivity to the pure effective conductivity model, but a strong sensitivity to the pore radius which parametrises the Penetrable Sphere Model underlying the radiative conductivity estimation. Without further knowledge of the residuals geometry, the optimized pore size value allows a good agreement between the experimental and simulated HRR time evolution.

As a consequence, the residue morphology of such porous residuals should be better described if one aims at predicting the pyrolysis rate of such materials. In highly intumescent materials such as PVC, the radiative

transfer seems to be dominant due to the large pore size and the relatively low gas conductivity. Note that, considering the large porosity and pore size and the possible semi-transparency of the solid species, the Rosseland approximation used to model the radiative transfer is not necessarily valid, and more relevant models should be used in a predictive approach. Despite the fact that the obtained radiative conductivity is model-dependent, the importance of radiative heat transfer during such process is evidenced. Further attention should be paid in this topic if a more accurate prediction is expected. Conversely, non-intumescent compounds filled with mineral fire retardants are expected to induce highly conductive mineral residuals with limited radiative effects if the pores are small. In this case, more attention should be paid on the modelling of the pure effective conductivity.

## REFERENCES


[1] McGrattan, K.B., Lock, A., Marsh, N., Nyden, M. R., Price, M., Morgan, A.B., Galaska, M. and Schenck, K. (2010) "Cable heat release, ignition, and spread in tray installations during fire (CHRISTIFIRE) - Volume 1: Horizontal trays", *NUREG Report CR-7010*, Office of Nuclear Regulatory Research.

[2] Zavaleta, P., Charbaut, S., Basso, G. and Audouin, L. Multiple horizontal cable tray fire in open atmosphere, *Proceedings of the Fire and Materials 2013 Conference*, volume 13, 2013, pp. 57-68,

[3] Zavaleta, P. and Audouin, L. (2016) Fire spreading from a real open-doors electrical cabinet to overhead multiple cable trays into a confined and mechanically-ventilated facility, *International Conference on Fire Research and Engineering (Interflam)*, volume 14, pp. 1563-1574

[4] Matala, A. and Hostikka, S. (2011) Pyrolysis modelling of PVC cable materials, *International Symposium of Fire Safety Science*, International Association for Fire Safety Science, pp. 917-930, https://doi.org/10.3801/iaffs.fss.10-917

[5] Stoliarov, S.I., Crowley, S., Lyon, R.E. and Linteris, G.T. (2009) Prediction of the burning rates of non-charring polymers, *Combust. and Flame*, 156:1068–1083. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.11.010

[6] Boyer, G. (2017) Fully coupled CFD simulation of the pyrolysis of non-charring polymers: A predictive approach, *International Symposium of Fire Safety Science*, pp. 208–217, https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2017.03.070

[7] Stoliarov, S.I., Crowley, S., Walters, R. N. and Lyon, R.E. (2010) Prediction of the burning rates of charring polymers, *Combust. Flam*, 157:2024–2034, https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.03.011

[8] ISIS development team, ISIS 5.0.0: Physical modelling, *Technical report*, IRSN/PSN-RES/SA2I/LIE, 2017.

[9] ZHOU, H. (2017) Combustible Solid Waste Thermochemical Conversion, *Springer thesis*, Tsinghua University, https://doi.org/10.1007/978-981-10-3827-3

[10] Torquato, S., *Random Heterogeneous Materials*, Springer, 2002

[11] Hashin, Z. and Shtrikman, S., (1963) A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials, *J. Mech. Phys. Solid*, volume 11, pp. 127-140, https://doi.org/10.1016/0022-5096(63)90060-7

[12] McBride, B.J., Gordon. S. and Reno, M.A. (1993) Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species, *NASA Technical Memorandum 4513.*

[13] Thovert, J.F. and Adler, P.M. (2011) Grain reconstruction of porous media: Application to a Bentheim sandstone, *Phys. Rev*. E 83, https://doi.org/10.1103/physreve.83.056116

[14] ROUDANI, C. Modélisation à l'échelle microscopique des transferts thermiques radiatifs en milieu poreux, *PhD thesis*, ENSMA, 2008.

[15] Tewarson, A., "Generation of Heat and Chemical Compounds in Fires", DiNenno P.J. (ed.), *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (3nd ed)*, 2002.