

Sécurité des procédés

mettant en œuvre
des poudres
nanométriques,
toxiques ou CMR

Réglementations
ATEX, TMD,
Décret «Nano»...

L'INERIS a conçu le laboratoire nanosécurisé S-NANO pour garantir aux opérateurs de bonnes conditions de travail, une minimisation de l'exposition aux nanomatériaux et la préparation des échantillons sous atmosphère contrôlée dans un isolateur, afin d'apporter des réponses expérimentales adaptées.



Norme ISO 13320

Distribution granulométrique

(diffraction LASER ou tamisage mécanique en fonction de la granulométrie du produit)

Les échantillons de poudres nanométriques ou assez fin sont analysés par diffraction LASER après dispersion dans un liquide ou par voie sèche.

Un granulomètre LASER HELOS/KR vario équipé des modules RODOS, QUIXEL, VIBRIS, GRADIS, ASPIROS détermine la distribution granulométrique des poudres nanométriques par voie sèche ou humide.

La distribution granulométrique est dans ce cas exprimée en pourcentage volumique et/ou en nombre.

Les autres échantillons sont tamisés au travers de tamis de différentes mailles.

Après pesage des refus récoltés sur chaque tamis, l'analyse granulométrique est exprimée en pourcentage massique.

Norme ISO 589

Taux d'humidité

(méthode manuelle ou dessiccateur thermique)

L'échantillon est séché à l'aide d'un dessiccateur thermique halogène à une température de 105°C pendant 90 minutes. L'humidité est calculée par pesée différentielle au cours du séchage.



Norme

Microscopie Electronique en Transmission

Un faisceau d'électrons accélérés grâce à une haute tension (120 kV) traverse un échantillon d'épaisseur très faible, dans ce cas une grille de cuivre carbonée sur laquelle on a déposé une microgoutte de l'échantillon à analyser ou sur laquelle a été prélevé un aérosol. Lors de l'interaction électron-matière, les électrons transmis et diffractés sont utilisés pour former une image à haute résolution en niveaux de gris, et les photons X permettent de caractériser chimiquement un micro, voire un nano-volume de l'échantillon.

La résolution pratique est de l'ordre de 0,5 nm.

La conjonction de ces deux types d'information permet de visualiser des nano-objets jusqu'à quelques nm, d'en mesurer la taille, et d'en déterminer la composition chimique élémentaire.

Norme ISO 9277

Surface spécifique (méthode BET) et distribution de la taille des pores (méthode BJH)

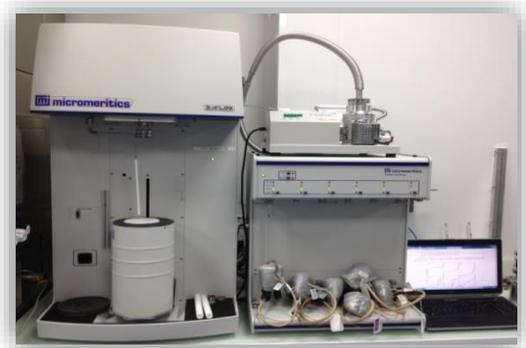
L'échantillon est préalablement dégazé, avec le système Smart VacPrep qui utilise le vide. On prépare l'échantillon par réchauffement en positionnant un tube contenant l'échantillon dans un manchon chauffant (de l'ambiante à 450°C avec au maximum 5 rampes de températures possibles de 0,1°C à 10°C) et évacuation à l'aide d'une turbo pompe hybride.

Après dégazage, le tube contenant l'échantillon est disposé sur l'analyseur de caractérisation de surface 3Flex.

La valeur de surface spécifique est alors calculée selon la méthode modélisée par S. Brunauer P.H. Emmet et E. Teller (modèle BET, exprimée en m²/g dès 0,01 m²/g) à partir des résultats de physisorption de l'azote à 77,4K.

A partir de la mesure des isothermes d'adsorption/désorption de gaz (généralement l'azote), il est également possible de déterminer :

- la distribution poreuse par différentes méthodes,
- la porosité (en %),
- le taux de micropores des poudres ou des matériaux massifs



Tamisage par jet d'air

Une buse à fente décrit un mouvement de rotation au-dessus d'un tamis à maille pourvu de son couvercle. Un aspirateur génère un flux d'air qui traverse la buse et fait tourbillonner les particules sur le tamis. Les particules de taille inférieure à l'ouverture de maille sont transportées jusqu'au cyclone par le reflux d'air ou captées par l'aspirateur.



Normes EN 13821 & NF ISO/CEI 80079-20-2

Énergie Minimale d'Inflammation EMI

Inflamateur MIKE 3 – (avec et/ou sans inductance)

L'énergie minimale d'inflammation d'une poussière est l'énergie juste suffisante pour provoquer son inflammation en suspension dans l'air, dans des conditions optimales de délai d'inflammation et de concentration en poussière.

Elle est déterminée au moyen d'un inflamateur MIKE 3 à étincelle électrique.



Normes EN 140341-1 et -2 & NF EN ISO/CEI 80079-20-2

Caractéristiques de violence d'explosion en sphère de

20 litres P_{max} et K_{st}

L'essai de référence pour la détermination de la violence d'explosion est réalisé en chambre de 1 m³. La norme EN 14034 permet également de déterminer la violence d'explosion en sphère de 20 litres.

La variation de pression après inflammation d'un nuage de poussière dans la sphère close est enregistrée en fonction du temps, pour plusieurs valeurs de concentration moyenne de poussière. Après répétition des essais, la surpression maximale d'explosion P_{max} et la vitesse de maximale de montée en pression $(dP/dt)_{max}$ sont relevées.

La valeur du coefficient de violence d'explosion K_{st} , est calculée à partir de $(dP/dt)_{max}$.

Normes EN 50281-2-1, NF EN ISO/CEI 80079-20-2

Température Minimale d'Inflammation en Nuage

TMI Nuage

La TMI en nuage d'un produit pulvérulent est la température minimale d'un four dans lequel un nuage de poussière s'enflamme.

Elle est déterminée dans un four tubulaire «Godbert-Greenwald» dans lequel, après chauffage à une température donnée, on disperse pneumatiquement l'échantillon.

Les paramètres que l'on fait varier au cours de l'essai sont :

- la masse de poussière dispersée et donc la concentration en poussière dans le nuage,

- la température du four,
- la pression d'air de mise en suspension de la poussière.



Normes EN 50281-2-1, NF EN ISO/CEI 80079-20-2

Température Minimale d'Inflammation en Couche de 5mm

TMI Couche

La TMI en couche d'un produit pulvérulent est la température minimale d'une surface chaude pour laquelle l'inflammation se produit dans une couche d'épaisseur donnée, déposée sur cette surface chaude.

L'inflammation est considérée comme s'étant produite si au cours de l'essai :

- un rougeolement ou une flamme sont observés au niveau du produit,
- ou si l'on mesure une température supérieure ou égale à 450°C, ou un accroissement de température supérieur ou égal à 250 Kelvin par rapport à la température de la surface chaude.

Norme EN 14034-4

Concentration Limite en Oxygène en sphère de 20 litres

CLO

La CLO correspond au taux d'oxygène pour lequel aucune explosion n'est constatée, quelle que soit la concentration en poussière.

Elle est mesurée dans une chambre sphérique de 20 litres.

La mesure réalisée consiste à enflammer un nuage de poussières et à enregistrer l'évolution de la pression en fonction du temps.

En diminuant progressivement la concentration en oxygène, on détermine le taux pour lequel aucune explosion n'est constatée, pour différentes concentrations en poussière.

L'absence de phénomène d'explosion est confirmée en répétant l'essai deux fois à une concentration en poussière et à un taux d'oxygène donnés.

Norme 14034-3

Concentration Minimale d'Explosion CME

La CME est la concentration en poussière la plus élevée pour laquelle l'inflammation du nuage de poussières ne se produit pas.

Elle est mesurée dans une chambre sphérique de 20 litres.

La mesure réalisée consiste à enflammer un nuage de poussières dans ce récipient et à enregistrer l'évolution de la pression en fonction du temps.

En diminuant progressivement la concentration en poussière du nuage, on détermine la concentration pour laquelle aucune explosion n'est constatée. L'absence d'explosion est confirmée en répétant l'essai deux fois.

Norme EN 17077

Détermination du comportement lors de la combustion de couches de poussières

Un essai de combustion est réalisé à température ambiante ou élevée en soumettant une traînée de produit (2 cm de large, 4 cm de long et 1 cm de haut environ) à la flamme d'un brûleur à gaz ou d'un fil chaud (platine). En fonction du comportement, l'échantillon testé est affecté à une classe de combustion.

Analyse thermique gravimétrique - ATG - Calorimétrie différentielle à balayage - DSC - couplée à une analyse infra-rouge à transformée de Fourier FT-IR - de l'ambiante à 1 500°C

L'ATG-DSC met en évidence de façon semi-quantitative les phénomènes endo ou exothermiques qui se produisent au cours du chauffage d'un échantillon, de la température ambiante à 1 500°C.

La vitesse de chauffage habituellement utilisée est égale à 5°C/min.

La variation de la masse de l'échantillon placé dans le four est suivie à l'aide d'une balance électronique en fonction du temps.

Les températures de l'échantillon et d'une substance inerte choisie comme référence sont également enregistrées en

fonction du temps.

Les gaz émis lors de l'analyse thermique peuvent être captés via une gaine chauffante et analysés par spectroscopie IR à transformée de Fourier.



Norme EN 15051-3

Chute de poudre

Cet essai consiste à déverser une poudre dans une colonne verticale étroite ou dans une chambre. La poussière générée pendant la chute dans l'air est mesurée par pesée ou directement en mesurant la quantité mise en suspension. Si nécessaire, un flux d'air à contre-sens est utilisé pour accentuer la mise en suspension de la poudre.

Norme VDI 2263-1

Inflammabilité des gaz de décomposition

Dans ce test (Lütolf), l'échantillon étudié est introduit dans des tubes en verre chauffés dans un bloc métallique soumis à une progression de température de 2,5°C/min.

La température de l'échantillon et celle d'une poudre de référence inerte sont enregistrées tandis que l'on peut mesurer la production de gaz et tenter d'enflammer les gaz émis dans l'air avec un fil de platine porté à 1 000°C. Si une décomposition exothermique est observée, le test est répété à température constante jusqu'à trouver la température la plus

élevée où le produit ne se décompose pas pendant 5 heures.

Cette température est désignée comme étant la température de décomposition.



Norme EN 60079-32

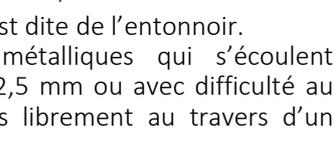
Temps de décharge

La dissipation de la charge, déposée sur un matériau par effet couronne ou à travers un matériau depuis une plaque chargée, est évaluée en observant la diminution du potentiel électrique au moyen d'un mesureur de champ.



Conductivité thermique

L'analyseur TCi permet de mesurer la conductivité et l'effusivité d'un échantillon en fonction de la température par une caractérisation thermique simple, et ce de manière non destructive pour l'échantillon, pour une large plage de mesure (0 à 0,6 W/mk), sur une gamme en température étendue (- 50° à 200°C).



Norme NF EN ISO 3923-1

Densité apparente

La méthode utilisée par cette norme est dite de l'entonnoir. Elle est applicable aux poudres métalliques qui s'écoulent librement au travers d'un orifice de 2,5 mm ou avec difficulté au travers d'un orifice de 2,5 mm mais librement au travers d'un orifice de 5 mm.

Manuel ONU ST/SG/AC.10/11 & Règlement CE 440

Inflammabilité d'un solide facilement inflammable

ONU N.1 – CE A10

L'échantillon est déposé sur une plaque sous la forme d'une traînée avec un moule de section triangulaire.

Pour les échantillons non métalliques, on crée une zone humide en versant quelques gouttes d'eau au-delà de la zone de mesure de la vitesse de combustion. Une tentative d'inflammation est réalisée à l'aide la flamme d'un brûleur à gaz.

Lorsqu'il a brûlé sur 80 mm, on mesure la vitesse de combustion sur les 100 mm suivants. L'essai est répété 6 fois le cas échéant.

Manuel ONU ST/SG/AC.10/11 & Règlement CE 440

Propriétés pyrophoriques des solides

ONU N.2 – CE A13

Le caractère pyrophorique d'un solide est évalué en testant son aptitude à s'enflammer au contact de l'air et en déterminant le temps nécessaire à l'inflammation, lors d'une chute d'une hauteur de 1 mètre.

Norme VDI 2263-1

Analyse Thermique Différentielle simultanée de l'ambiante à 400°C sur 5 produits (essai au four GREWER)

L'ATD simultanée de 5 échantillons dans un four GREWER permet de comparer l'oxyréactivité de ces produits, en mettant en évidence de façon semi-quantitative les phénomènes endo ou exothermiques qui se produisent au cours du chauffage de la température ambiante à 400°C environ. La vitesse de chauffage habituellement utilisée est égale à 1°C/min. La température de chaque échantillon et d'une substance inerte choisie comme



référence sont également enregistrées en fonction du temps.

Normes ISO 13099-2, ISO 22412, ISO 13321

Potentiel Zêta

Le potentiel zêta (Litesizer 500) est la mesure de l'intensité de la répulsion ou de l'attraction électrostatique ou électrique entre particules.

C'est l'un des paramètres fondamentaux connus pour affecter la stabilité des particules.

La mesure apporte une vision détaillée des causes de dispersion, d'aggrégation ou de floculation et peut être appliquée pour améliorer la formulation de dispersion, d'émulsion ou de suspension; ce qui à son tour influence par exemple la viscosité et les propriétés d'écoulement.

Norme ISO 22412

Indice de réfraction

L'indice de réfraction est mesuré à l'aide du Litesizer 500 tel que défini par la norme ISO 22412. Il est mesuré pour la longueur d'onde et les caractéristiques de l'environnement.



Manuel ONU ST/SG/AC.10/11 & Règlement CE 440

Inflammabilité d'un solide émettant des gaz au contact de l'eau

ONU N.5 – CE A12

L'aptitude d'une substance à dégager des gaz inflammables au contact de l'eau est évaluée en recherchant une éventuelle réaction violente et en mesurant le débit de gaz dégagé au cours de la réaction. Des phases préliminaires de test permettent de déterminer si la matière réagit vivement avec l'eau à la température ambiante en dégageant un gaz susceptible de s'enflammer spontanément, en mettant en contact une petite quantité de produit successivement dans un bac, sur un papier-filtre et sous forme d'amas conique de produit.

La dernière phase s'applique à des matières qui ne réagissent pas vivement avec l'eau mais qui peuvent entraîner la formation, en quantité dangereuse, de gaz susceptibles de s'enflammer. On utilise une ampoule à décanter contenant de l'eau et un erlenmeyer dans lequel on introduit le produit à tester. Le volume de gaz dégagé au contact de l'eau s'écoule de l'ampoule et le produit dans l'erlenmeyer est mesuré au cours de l'essai.

CONTACTS

ghislain.binotto@ineris.fr

contact.dsc@ineris.fr

Tél : 03 44 55 61 28

Parc Technologique Alata - BP2

60550 Verneuil-en-Halatte

www.ineris.fr

INERIS
maîtriser le risque |
pour un développement durable |

Sécurité des procédés mettant en œuvre des poudres ou poussières combustibles nanométriques, toxiques, CMR Réglementation ATEX, TMD, Décret "Nano"...

LISTE DES ESSAIS

INFLAMMABILITÉ - EXPLOSIVITÉ - PHÉNOMÈNES ÉLECTROSTATIQUES	RÉFÉRENTIEL
Déconditionnement de l'échantillon en boîte à gants sous atmosphère inerte (argon)	Référentiel INERIS
Détermination de la répartition granulométrique (diffraction LASER ou tamisage mécanique en fonction de la granulométrie du produit)	ISO 13320
Détermination de la répartition granulométrique (diffraction LASER ou tamisage mécanique en fonction de la granulométrie du produit) d'un produit pyrophorique	ISO 13320
Mesure du taux d'humidité (méthode manuelle ou dessiccateur automatique)	ISO 589
Détermination de la surface spécifique (méthode BET) et distribution de la taille des pores (méthode BJH)	ISO 9277
Microscopie Électronique en Transmission (MET)	
Tamisage par jet d'air	
Mesure de l'Énergie Minimale d'Inflammation (EMI) - Inflamateur MIKE 3 avec OU sans inductance (sans précision contraire sur la commande, l'essai sera réalisé avec inductance)	EN 13821 NF EN ISO/CEI 80079-20-2
Mesure de l'Énergie Minimale d'Inflammation (EMI) - Inflamateur MIKE 3 avec ET sans inductance	EN 13821 NF EN ISO/CEI 80079-20-2
Détermination des caractéristiques de violence d'explosion (Pmax, Kst) en sphère de 20 L	EN 14034-1 et -2 NF EN ISO/CEI 80079-20-2
Détermination de la Température Minimale d'Inflammation en nuage (TMI_{nuage})	EN 50281-2-1 NF EN ISO/CEI 80079-20-2
Détermination de la Température Minimale d'Inflammation en couche de 5 mm (TMI_{couche})	EN 50281-2-1 NF EN ISO/CEI 80079-20-2
Détermination de la Concentration Minimale d'Explosion (CME) en sphère de 20 L	EN 14034-3
Détermination de la Concentration Limite en Oxygène (CLO) en sphère de 20 L	EN 14034-4
Détermination du comportement lors de la combustion de couches de poussières	EN 17077
Analyse Thermique Gravimétrique (ATG) - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) couplée à une analyse infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) de l'ambiante à 1 500°C	
Chute de poudre	EN 15051-3
Test d' inflammabilité des gaz de décomposition	VDI 2263-1
Mesure de la résistivité volumique	NF EN ISO/CEI 80079-20-2
Mesure du temps de décharge	60079-32
Détermination de la conductivité thermique	
Détermination de la densité apparente	NF EN ISO 3923-1
Analyse Thermique Différentielle (ATD) de l'ambiante à 400°C simultanée sur 5 produits (four Grewer)	VDI 2263-1
Détermination du potentiel Zêta	ISO 13099-2 / ISO 22412
Détermination de l' indice de réfraction	ISO 22412
Inflammabilité d'un solide facilement inflammable (ONU N.1)	Manuel ONU d'épreuves et de critères, 6 ^{ème} édition, réf. ST/SG/AC.10/11/Rev.6
Propriétés pyrophoriques des solides (ONU N.2) - comprend le déconditionnement de l'échantillon en boîte à gants sous atmosphère inerte (argon)	
Inflammabilité d'un solide émettant des gaz au contact de l'eau - Essai complet (ONU N.5)	
Inflammabilité d'un solide émettant des gaz au contact de l'eau - Essai avec débitmètre automatique	Référentiel INERIS
Inflammabilité d'un solide facilement inflammable (CE A10 , identique à l'essai ONU N.1)	Règlement CE 440/2008
Propriétés pyrophoriques des solides (CE A13 , identique à l'essai ONU N.2)	
Inflammabilité d'un solide émettant des gaz au contact de l'eau Essai complet (CE A12 , identique à l'essai ONU N.5)	