



(ID Modèle = 454988)

Ineris - 206798 - 2808405 - v2.0

24/10/2024

Proposition de mise à jour du protocole LC/SLC pour les produits siliconés

PRÉAMBULE

Le présent document a été établi sur la base des informations transmises à l'Ineris. La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations fournies.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du présent document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La prestation ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser le document après cette date.

L'établissement du présent document et la prestation associée sont réalisés dans le cadre d'une obligation de moyens.

Au vu de la mission qui incombe à l'Ineris au titre de l'article R131-36 du Code de l'environnement, celui-ci n'est pas décideur. Ainsi, les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre de cette prestation ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur. Par conséquent la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du présent document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour toute utilisation du document en dehors de son objet.

En cas de contradiction entre les conditions générales de vente et les stipulations du présent préambule, les stipulations du présent préambule prévalent sur les stipulations des conditions générales de vente.

Nom de la Direction en charge du rapport : DIRECTION INCENDIE DISPERSION EXPLOSION

Rédaction : BINOTTO Ghislain

Vérification : GENTILHOMME OLIVIER; STOUVENEL MICKAEL; TRUCHOT BENJAMIN; MARLAIR GUY

Approbation : Document approuvé le 24/10/2024 par BOUET REMY

Table des matières

1	Introduction.....	7
2	Echantillons	9
3	Mise en œuvre des essais sur les produits siliconés suivant le logigramme décisionnel standard et proposition de mise à jour	12
3.1	Identification de l'état de la matière du produit à tester	13
3.1.1	Test au pénétromètre (selon ADR, §2.3.4).....	14
3.1.2	Détermination de l'état liquide ou solide d'une substance selon la norme ASTM D 4359-90.....	15
3.1.3	Comparaison des résultats de Test pénétromètre vs. Test ASTM D4359-90	16
3.1.4	Tests au pénétromètre avec mobile ADR vs. mobile NLGI	18
3.1.5	Conclusions	20
3.2	Echantillon solide : Détermination de la température de fusion	21
3.2.1	Détermination du point de fusion par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) 21	
3.2.2	Détermination du point de fusion au banc Kofler.....	28
3.2.3	Détermination du point de ramollissement	29
3.2.4	Test selon norme ASTM D 4359-90 modifiée (température de référence changée de l'ambiante à 80°C).....	31
3.2.5	Conclusions sur la détermination de la température de fusion.....	32
3.3	Echantillon liquide : Détermination du point d'éclair	32
3.3.1	Essais suivant la norme ISO 2592 - coupelle ouverte	34
3.3.2	Essais suivant la norme ISO 2719 – Coupelle fermée – Méthode B.....	35
3.3.3	Point d'éclair adapté « passe / ne passe pas » à 93°C	37
3.3.4	Conclusions sur les essais de détermination du point d'éclair	38
3.4	Détermination du PCI / Chaleur de combustion	38
3.4.1	PCI calculé à partir de la valeur du PCS obtenue en bombe calorimétrique.....	40
3.4.2	PCI comparé à la chaleur effective de combustion mesurée au calorimètre de Tewarson (autre nom du FPA)	43
3.4.3	PCI calculé à partir de la formule de Boie	45
3.4.4	Comparaison des valeurs de PCI et chaleurs de combustion	46
3.5	Synthèse sur le classement LC/SLC des produits siliconés.....	48
3.6	Réflexions complémentaires.....	48
3.6.1	Détermination d'une valeur seuil de PCI obtenue à partir des résultats en bombe calorimétrique	48
3.6.2	Epreuve N.1 du Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU (Inflammabilité des solides) 48	
3.6.3	Test méthode point d'éclair adaptée « passe / ne passe pas » à 93°C.....	51
4	Nouvelle proposition de logigramme	55

Table des illustrations

Figure 1 : Logigramme pour déterminer si le produit est à considérer comme LC/SLC.....	7
Figure 2 : Clichés photographiques du Produit 1 et ses sous-produits	9
Figure 3 : Clichés photographiques du Produit 2 et ses sous-produits	9
Figure 4 : Clichés photographiques du Produit 3 et ses sous-produits	10
Figure 5 : Clichés photographiques du Produit 3bis.....	10
Figure 6 : Clichés photographiques du Produit 4 et ses sous-produits	10
Figure 7 : Clichés photographiques du Produit 4bis.....	11
Figure 8 : Logigramme pour déterminer si le produit est à considérer comme LC/SLC avec les étapes clés numérotées, considérées pour l'étude	12
Figure 9 : Partie du logigramme LC/SLC relative à la première étape : identification de l'état de la matière.....	13
Figure 10 : Schéma du mobile de test au pénétromètre, disque perforé en duralumin, décrit dans la norme ISO 2137	14
Figure 11 : Clichés photographiques de la réalisation d'un essai suivant la norme ASTM D 4359-90 ..	16
Figure 12 : Cliché photographique du pénétromètre PNR 12 de la société Anton Paar	17
Figure 13 : Présentation des différents mobiles utilisés pour déterminer l'état de la matière en fonction de la nature de l'échantillon soumis à essai (document Anton Paar).....	17
Figure 14 : Clichés photographiques du pénétromètre équipé avec le mobile « ADR » (a) et le mobile conique dont l'utilisation est préconisée pour les graisses (b)	18
Figure 15 : Clichés photographiques en fin de test au pénétromètre lors du relevage automatique du mobile conique (NLGI) des produits 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 4 (d).....	20
Figure 16 : Evolution proposée de la section du logigramme LC/SLC relative à l'identification de la matière.....	20
Figure 17 : Partie du logigramme LC/SLC relative à la détermination de la température de fusion	21
Figure 18 : Cliché photographique de l'ATG/DSC STA 449 F5 Jupiter de la société Netzsch.....	22
Figure 19 : Exemples de section de courbes DSC représentant les pics endothermiques relatifs à la fusion des substances étalons (Indium, Zinc, Aluminium, Or, Palladium) pour le calibrage de l'ATG/DSC (source Mettler Toledo)	23
Figure 20 : Evolution thermique ATG/DSC des produits 1 à 4 réalisés sous air (débit 50 mL/min d'air), en creuset alumine ouvert à 5°C/min de l'ambiante à 200°C	24
Figure 21 : Evolution thermique ATG/DSC des produits 1 à 4 réalisés sous azote (débit 50 mL/min d'azote), en creuset aluminium fermé à 10°C/min de l'ambiante à 200°C	25
Figure 22 : Méthode des tangentes appliquée sur la courbe DSC sous azote du Produit 1 dans la zone de mesure inférieure à 0 mW et de stabilité en ATG.....	26
Figure 23 : Méthode des tangentes appliquée sur la courbe DSC sous azote du Produit 1 dans la zone de mesure inférieure à 0 mW et de stabilité en ATG.....	26
Figure 24 : Evolution thermique sous azote du Produit 1 en fonction de la rampe de température jusqu'à 200°C.....	27
Figure 25 : Cliché photographique du banc Kofler utilisé pour les essais	28
Figure 26 : Clichés photographiques des résultats d'essais au banc Kofler pour les Produit 1 (a) et Produit 2 (b).....	29
Figure 27 : Cliché photographique du dispositif Mettler Toledo DP70	30
Figure 28: Suivi du ramollissement du Produit 2 en fonction de la température et clichés photographiques du ramollissement du dispositif Mettler Toledo DP70.....	30
Figure 29 : Suivi du ramollissement du Produit 3 en fonction de la température et clichés photographiques du ramollissement du dispositif Mettler Toledo DP70.....	31
Figure 30 : Evolution proposée de la section du logigramme LC/SLC relative à la détermination de la température de fusion.....	32
Figure 31 : Partie du logigramme LC/SLC relative à la détermination du point d'éclair	32
Figure 32 : Cliché photographique du dispositif point d'éclair Cleveland CLA 5 de la société Anton Paar	34
Figure 33 : Clichés photographiques de l'essai sur le Produit 3 suivant la norme ISO 2592 avant essais (a), en cours d'essais (b) et après essais (c).....	35
Figure 34 : Cliché photographique du dispositif point d'éclair Pensky-Martens PMA 5 de la société Anton Paar	35
Figure 35 : Clichés photographiques du dispositif d'essai pour le Produit 3 à température maximale (a) et vase d'essai avec l'échantillon en fin d'essais (b)	36

Figure 36 : Clichés photographiques des essais en point d'éclair Cleveland en méthode manuelle et plaque chaude avec flamme pilote à 93°C en méthode passe / ne passe pas	37
Figure 37 : Evolution proposée de la section du logigramme LC/SLC relative à la détermination du point de fusion et du point d'éclair	38
Figure 38 : Partie du logigramme LC/SLC relative à la détermination du PCI	39
Figure 39: Cliché photographique du calorimètre Parr 6100 (a) et schéma en coupe du calorimètre prêt pour essai (b).....	40
Figure 40: Exemple de positionnement de l'échantillon, du creuset (a) et du fil de mise à feu (b) (source : Parr Instrument).....	41
Figure 41: Positionnement de la bombe calorimétrique au sein du réservoir (source : Parr Instrument)	42
Figure 42 : Schéma fonctionnel (à gauche) et vue photographique du calorimètre FPA	43
Figure 43 : Cliché photographique du moule de section triangulaire	49
Figure 44 : Cliché photographique de l'échantillon déposé sur la plaque étanche, non combustible et de faible conductivité	49
Figure 45 : Clichés photographiques du Produit 1 soumis à l'essai de propagation de l'épreuve N.1 avant essai (a), lors de la phase d'allumage (b) et en fin d'essai (c).....	50
Figure 46 : Clichés photographiques du Produit 2 soumis à l'essai de propagation de l'épreuve N.1 avant essai (a), lors de la phase d'allumage (b) et en fin d'essai (c).....	50
Figure 47 : Clichés photographiques du Produit 3 soumis à l'essai de propagation de l'épreuve N.1 avant essai (a), lors de la phase d'allumage (b) et en fin d'essai (c).....	50
Figure 48: Clichés photographiques du Produit 4 soumis à l'essai de propagation de l'épreuve N.1 avant essai (a), lors de la phase d'allumage (b) et en fin d'essai (c)	51
Figure 49 : Clichés photographiques du Produit 1 au cours de l'essai de test passe/ne passe pas sur plaque chaude à 93°C	52
Figure 50 : Clichés photographiques du Produit 2 au cours de l'essai de test passe/ne passe pas sur plaque chaude à 93°C	53
Figure 51 : Clichés photographiques du Produit 3bis soumis à l'essai de test « passe/ne passe pas » sur plaque chaude à 93°C	53
Figure 52 : Clichés photographiques du Produit 4bis au cours de l'essai de test passe/ne passe pas sur plaque chaude à 93°C	54
Figure 53 : Proposition du logigramme LC/SLC basée sur les résultats d'essais des échantillons siliconés de la société S	55
Figure 54 : Proposition finale du logigramme LC/SLC suite à la réunion du 28/03/2024	56

Résumé

En 2021, l'Ineris a développé le protocole expérimental de caractérisation des LC/SLC qui a pour objet de déterminer le caractère solide liquéfiable combustible (SLC) ou liquide combustible (LC) d'un produit.

Des difficultés d'application de ce protocole ont été mises en évidence ou portées à notre connaissance, par les industriels, lorsque l'analyse porte sur un produit pâteux et multi-composants.

En 2023, une évaluation des limites du protocole LC/SLC pour les produits pâteux multi-composants a donc été réalisée en partenariat avec une société fabricant de silicones, qui sera pour les besoins de ce rapport dénommée société « S ». Une proposition de mise à jour du protocole pour cette typologie de produits est proposée dans ce rapport.

Pour citer ce document :

Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Travaux d'amendement du protocole LC/SLC pour les produits siliconés, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 206798 - 2808405 - v2.0, 24/10/2024.

Mots-clés :

Liquide combustible, Solide Liquéfiable Combustible, Point de fusion, Point d'éclair, DSC, PCS, PCI, Silicone.

1 Introduction

Suite à l'incendie survenu sur le site de Normandie Logistique et Lubrizol en septembre 2019, l'arrêté du 24/09/2020¹ a introduit la notion de liquides combustibles (LC) et solides liquéfiables combustibles (SLC). Ces produits sont définis dans cet arrêté par :

- une température de fusion inférieure à 80°C ;
- un pouvoir calorifique inférieur (PCI) supérieur à 15 MJ/kg ;
- sont exclus de cette définition :
 - o les liquides inflammables (PE inférieur à 93°C),
 - o les produits non susceptibles de générer une nappe enflammée lors d'un incendie,
 - o les emballages et contenants.

Le logigramme permettant de statuer sur le caractère LC/SLC d'un produit au sens de cet arrêté est représenté sur la **Figure 1**². A noter que, par défaut, si la température de fusion est inférieure à 80°C et le PCI supérieur à 15 MJ/kg, le produit sera classé LC/SLC. La réalisation du test à grande échelle permet le déclassement.

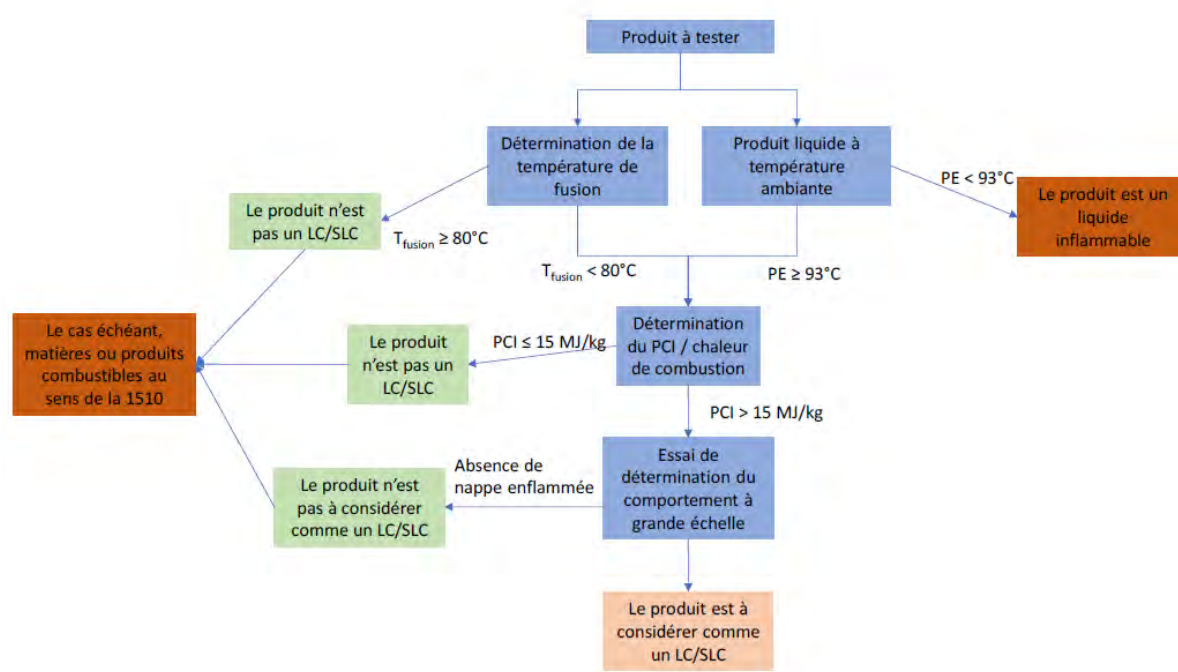


Figure 1 : Logigramme pour déterminer si le produit est à considérer comme LC/SLC

¹ Arrêté du 24/09/20 modifiant l'arrêté ministériel du 11 avril 2017 relatif aux prescriptions générales applicables aux entrepôts couverts soumis à la rubrique 1510, y compris lorsqu'ils relèvent également de l'une ou plusieurs des rubriques 1530, 1532, 2662 ou 2663 de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement, ainsi que les arrêtés de prescriptions générales applicables aux installations classées soumises à enregistrement sous les rubriques nos 1511, 1530, 1532, 2662 et 2663

² Guide relatif aux liquides et solides liquéfiables combustibles : Protocole expérimental pour déterminer le caractère solide liquéfiable combustible ou liquide combustible d'un produit, page 4, Ineris - 203887 - 2717529 - v2.0 de juillet 2021.

L'évolution de ce protocole, a été prise en compte initialement et reste possible via proposition de révisions dument justifiées. L'objet de ce rapport est une proposition de révision du logigramme, spécifiquement adaptée aux cas des produits à base de silicone commercialisés notamment par la société S.

En vue de préparer les modifications de leurs installations de stockage, pour donner suite aux évolutions règlementaires dites « post-Lubrizol » et de dimensionner leurs nouvelles installations, la société S a eu besoin d'examiner et d'identifier quelles matières premières, intermédiaires et produits, parmi ceux stockés sur site, pouvaient relever des classifications de Liquide Combustible (LC) et Solide Liquéfiable Combustible (SLC).

Pour les familles de silicones, il s'est avéré que ce logigramme décisionnel ne permettait pas à la société S de conclure sur la classification de leurs produits en LI / LC / SLC. Dès la première étape du logigramme relative à la détermination de la température de fusion, il s'est avéré qu'au regard des propriétés physico-chimiques particulières des silicones, les méthodes de détermination de cette température critique pour le classement (analyse calorimétrique différentielle selon la norme ISO 11357-3³ ou autre méthode conforme à une norme reconnue) proposées dans le guide Ineris se sont révélées infructueuses.

La société S nous a donc rapporté cet état de fait et, après accord préalable auprès de la DGPR⁴, c'est sur la base de ce constat qu'un partenariat entre la société S et Ineris a été initié pour travailler sur ce sujet dès 2022.

La société S nous a transmis différents échantillons de produits siliconés (cf. §2) sur lesquels nous avons conduit différents types d'essais basés, en première intention, sur ceux du logigramme décisionnel du guide, puis sur des méthodes alternatives normées ou adaptées de normes existantes. Ces différentes investigations ont été nécessaires pour valider le caractère opérationnel des étapes du logigramme à mettre en place pour le cas particulier de ce type de produits, tout en gardant en ligne de conduite et pour objectif final d'être conservateur en termes de maîtrise des risques d'incendie et/ou d'aller vers une sécurité augmentée.

L'Ineris a ainsi effectué ce travail en lien avec les équipes de la société S pour aboutir au développement d'une nouvelle version de logigramme, lequel est présenté et commenté en fin de ce rapport.

³ ISO 11357-3:2018 Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization

⁴ Cf. visite de l'Ineris par la DGPR en date du 14 juin 2022.

2 Echantillons

Les échantillons de la société S, comprenant les produits finis (identifiés en gras ci-dessous) et les sous-produits ou produits intermédiaires de fabrication, ont été réceptionnés le 13/12/2022 et le 18/07/2023 (Produit 3bis et Produit 4bis) (**Figure 2 à 7**) dans les laboratoires de l'Ineris et ont été identifiés de la façon suivante :

- « **Produit 1** » référence Ineris **22AW045** ;
 - o « Produit 1A » référence Ineris 22AW046 ;
 - o « Produit 1B » référence Ineris 22AW047 ;
 - o « Produit 1C » référence Ineris 22AW048 ;
 - o « Produit 1D » référence Ineris 22AW049 ;
 - o « Produit 1E » référence Ineris 22AW050 ;
- « **Produit 2** » référence Ineris **22AW051** ;
 - o « Produit 2A » référence Ineris 22AW052 ;
 - o « Produit 2B » référence Ineris 22AW053 ;
 - o « Produit 2C » référence Ineris 22AW054 ;
- « **Produit 3** » référence Ineris **22AW055** ;
 - o « Produit 3A » référence Ineris 22AW056 ;
 - o « Produit 3B » référence Ineris 22AW057 ;
 - o « Produit 3C » référence Ineris 22AW058 ;
- « **Produit 4** » référence Ineris **22AW059** ;
 - o « Produit 4A » référence Ineris 22AW060 ;
 - o « Produit 4B » référence Ineris 22AW061 ;
 - o « Produit 4C » référence Ineris 22AW062 ;
 - o « Produit 4D » référence Ineris 22AW063 ;
- « **Produit 3bis** » référence Ineris **22AW055-B** ;
- « **Produit 4bis** » référence Ineris **22AW059-B**.

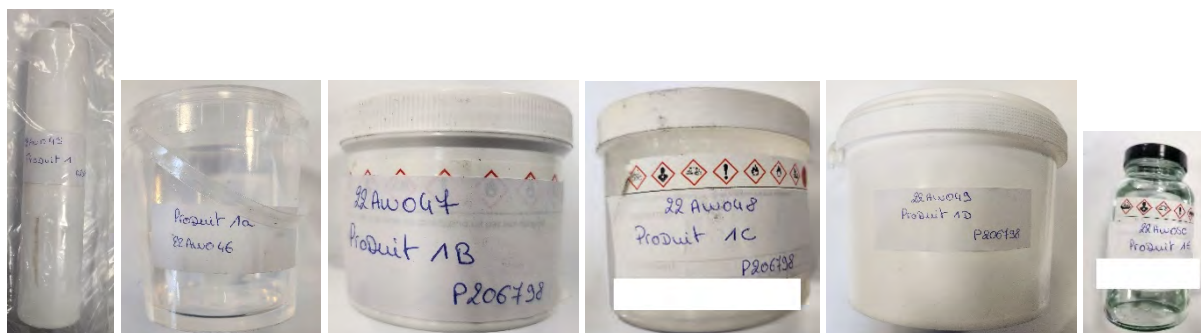


Figure 2 : Clichés photographiques du Produit 1 et ses sous-produits

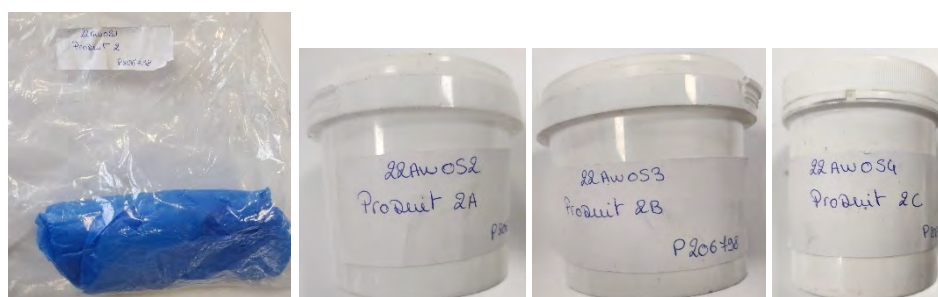


Figure 3 : Clichés photographiques du Produit 2 et ses sous-produits

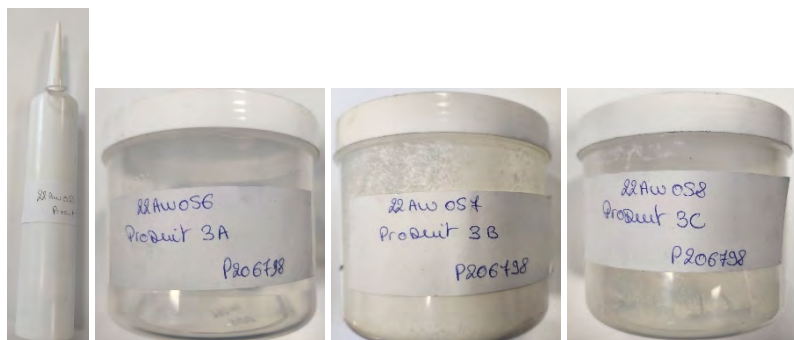


Figure 4 : Clichés photographiques du Produit 3 et ses sous-produits



Figure 5 : Clichés photographiques du Produit 3bis



Figure 6 : Clichés photographiques du Produit 4 et ses sous-produits



Figure 7 : Clichés photographiques du Produit 4bis

Concernant les Produits 3 et 4, la société S ayant eu confirmation que ces produits étaient toujours en phase de développement avec des évolutions possibles, mais mineures, de composition, deux autres produits matures, identifiés comme très similaires par la société S, ont été proposés pour les remplacer en cours d'étude, il s'agit des Produit 3bis et Produit 4bis. C'est la raison pour laquelle ces deux derniers produits n'ont pas été soumis à l'ensemble des tests décrits dans ce rapport.

De même, après les premiers enseignements sur les essais, la société S et l'Ineris ont convenu de se consacrer en priorité sur les produits finis, c'est-à-dire les Produits 1, 2, 3, 4, 3bis et 4bis.

3 Mise en œuvre des essais sur les produits siliconés suivant le logigramme décisionnel standard et proposition de mise à jour

Afin de faciliter la compréhension du suivi de l'évaluation des échantillons siliconés sur la base du logigramme décisionnel du guide et des propositions de modifications qui seront émises, le logigramme a été séparé en plusieurs parties. Chaque partie sera étudiée en détail dans un chapitre ad hoc (Figure 8).

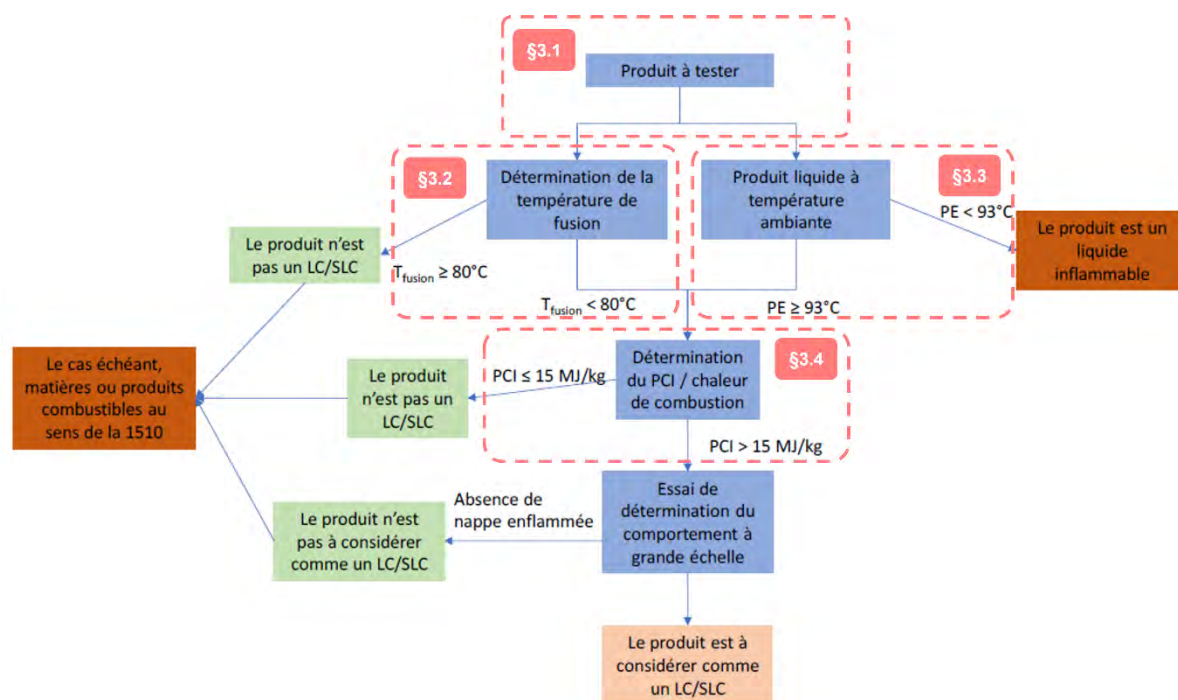


Figure 8 : Logigramme pour déterminer si le produit est à considérer comme LC/SLC avec les étapes clés numérotées, considérées pour l'étude

3.1 Identification de l'état de la matière du produit à tester

Pour procéder au déroulement de la séquence du logigramme (**Figure 9**), des essais préliminaires sont requis pour identifier l'état de la matière du produit soumis à essai : liquide ou solide. Cette étape est d'autant plus délicate pour les silicones car il s'agit de substances « pâteuses », état de viscosité sans lien direct avec les notions d'états physiques conventionnels « solide » ou « liquide ».

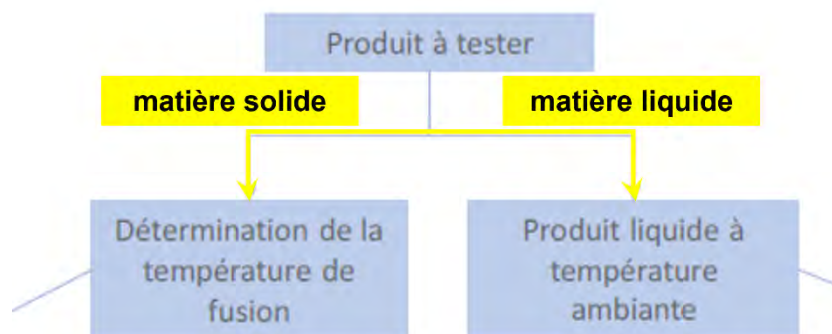


Figure 9 : Partie du logigramme LC/SLC relative à la première étape : identification de l'état de la matière

Tout d'abord, il convient de rappeler ce qu'est une matière solide ou un liquide, telle que définie dans le règlement CLP - Classification et d'étiquetage des produits chimiques⁵ (Annexe I, § 1.0 Partie 1 – Définitions) :

Liquide : une substance ou un mélange qui, exerce à 50°C, une pression de vapeur inférieure ou égale à 300 kPa (3 bar), qui n'est pas complètement gazeuse à 20°C et à la pression normale de 101,3 kPa et dont le point de fusion ou le point initial de fusion est égal ou inférieur à 20°C à la pression normale de 101,3 kPa⁵.

A noter qu'il n'est pas fait précisément mention dans le CLP des matières visqueuses. Pour cela, il convient de se référer au Système Global Harmonisé⁶ qui stipule au §1.2 : « Les matières visqueuses, dont on ne peut déterminer le point de fusion spécifique, doivent être soumises à l'essai D 4359-90⁷ de l'ASTM ou à l'essai de fluidité (au pénétromètre) prescrit à la section 2.3.4 de l'Annexe A de l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (ADR)⁸ »

Gaz : on entend une substance qui :

- exerce à 50°C une pression de vapeur supérieure à 300 kPa (pression absolue); ou
- est entièrement gazeuse à 20°C à la pression normale de 101,3 kPa.

Solide : une substance ou mélange qui ne répond pas aux définitions d'un liquide ou d'un gaz.

De plus, l'ADR définit comme « solide » : une matière dont le point de fusion ou le point de fusion initial est supérieur à 20°C à une pression de 101,3 kPa, ou une matière qui n'est pas liquide selon la méthode d'épreuve ASTM D 4359-90⁷ ou qui est pâteuse selon les critères applicables à l'épreuve de détermination de la fluidité (épreuve du pénétromètre).

⁵ Règlement (CE) n° 1272/2008 du 16/12/2008

⁶ Système Général Harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques, ST/SG/AC.10/30/Rev.8, 2019.

⁷ ASTM D4359-90(2019) Standard Test Method for Determining Whether a Material Is a Liquid or a Solid

⁸ ECE/TRANS/326

Les produits siliconés de la société S réceptionnés semblent « stables », au sens de l'absence de variation de consistance physique (pas de démixtion observée, ni de fusion), autour des conditions ambiantes de température (25°C) et de pression normale (101,3 kPa).

Pour statuer sur l'état de la matière, dans le cas de substances visqueuses, il est donc nécessaire de, soit connaître la valeur du point de fusion de l'échantillon ou, sans connaissance du point de fusion spécifique, soit soumettre l'échantillon à l'essai D 4359-90⁷ de l'ASTM ou à l'essai de fluidité au pénétromètre prescrit à la section 2.3.4 de l'Annexe A de l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (ADR) qui permet de déterminer la fluidité des matières et mélanges liquides, visqueux ou pâteux.

Dans le cadre de cette étude, les essais suivant les deux méthodes, test au pénétromètre et ASTM D 4359-90⁷, ont été mis en œuvre pour en tester l'opérabilité en lien avec l'objectif visé.

3.1.1 Test au pénétromètre (selon ADR, §2.3.4)

Les essais de test au pénétromètre ont été initialement sous-traités au LEREM (Laboratoire d'Etudes et de Recherches des Emballages Métalliques) puis réalisés par l'Ineris.

3.1.1.1 Description de l'essai

Pour déterminer le degré de fluidité des matières et mélanges « liquides », « visqueux » ou « pâteux », un pénétromètre conforme à la norme ISO 2137⁹ est utilisé.

Son intérêt dans le cadre de l'étude est donc que les résultats de l'essai permettent éventuellement de reconnaître un état potentiellement « liquide » ou « solide » (pour ce dernier état, cf. définition de l'ADR qui évoque le lien avec l'état « pâteux »).

L'équipement d'essai est composé :

- d'une tige guide de 47,5 g +/- 0,05 g,
- d'un mobile qui est un disque perforé en duralumin à trous coniques (**Figure 10**), d'une masse de 102,5 g +/- 0,05 g,
- d'un récipient de pénétration destiné à recevoir l'échantillon, d'un diamètre intérieur de 72 mm à 80 mm.

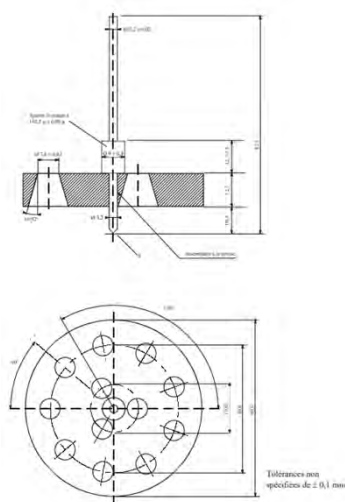


Figure 10 : Schéma du mobile de test au pénétromètre, disque perforé en duralumin, décrit dans la norme ISO 2137

⁹ ISO 2137:2020 Produits pétroliers et lubrifiants, Détermination de la pénétrabilité au cône des graisses lubrifiantes et des pétrolatums

L'échantillon est versé dans un récipient de pénétration au moins une demi-heure avant la mesure, et est laissé au repos jusqu'à la mesure après avoir été préalablement fermé hermétiquement le récipient.

L'échantillon est ainsi chauffé dans le récipient d'essai jusqu'à 35°C +/- 0,5°C, puis placé sur le plateau du pénétromètre juste avant d'effectuer la mesure (maximum 2 minutes avant). Le centre du disque perforé est alors posé à la surface de l'échantillon et le taux de pénétration, exprimé en millimètres, est mesuré.

Une matière est considérée « pâteuse » (lien implicite avec l'état « solide » au sens de l'ADR) si la profondeur de pénétration du disque perforé appliqué à la surface de l'échantillon, indiquée par le cadran de la jauge :

- est inférieure à 15,0 mm +/- 0,3 mm après une durée de mise en charge de 5 s +/- 0,1 s, ou
- est supérieure à 15,0 mm +/- 0,3 mm après une durée de mise en charge de 5 s +/- 0,1 s, mais, après une nouvelle période de 55 s +/- 0,5 s, la pénétration est inférieure à 5 mm +/- 0,5 mm.

3.1.1.2 Résultats d'essais

Les produits à tester ont d'abord été transvasés dans un récipient à échantillon, de manière à obtenir une surface plane, récipient fermée hermétiquement, puis chauffés pendant 30 minutes à une température de 35°C dans une étuve.

Lors des essais, le plateau du pénétromètre a ensuite été placé à la surface de l'échantillon moins d'une minute avant la mesure.

Les résultats des essais réalisés au test au pénétromètre sont reportés ci-après (**Tableau 1**).

Désignation des produits soumis à essais	Pénétration (mm) après une charge de 5 s	Résultat
Produit 1	0	Pâteux
Produit 2	0	
Produit 3	2,3	
Produit 4	1,8	

Tableau 1 : Résultats d'essais de test au pénétromètre pour les produits 1 à 4

D'après ces résultats les produits sont tous considérés comme solides (cf. §3), d'après la définition de l'ADR⁸ d'un « solide ».

3.1.2 Détermination de l'état liquide ou solide d'une substance selon la norme ASTM D 4359-90

Les essais suivants le test ASTM D 4359-90⁷ ont été réalisés par les laboratoires de la société S et les résultats ont été transmis le 18/11/2022 à l'Ineris.

3.1.2.1 Description de l'essai (Société S)

Le vase d'essai et le matériau sont placés dans une étuve à 38°C +/- 3°C pendant 18 h à 24 h afin d'obtenir un équilibre de température. Une fois que le matériau a atteint sa température d'équilibre, le vase d'essai est sorti de l'étuve et le couvercle est immédiatement retiré. À l'aide de la règle, la distance entre la surface du matériau et le haut du rebord de la boîte est mesurée (**Figure 11**). Le vase d'essai est ensuite renversé sur un support en position verticale au-dessus d'un verre de montre préalablement taré. L'écoulement de l'échantillon hors du vase d'essai est déterminé au bout de 3 min en mesurant la distance verticale entre le rebord de la boîte et l'extrémité de l'échantillon. L'écoulement du matériau observé pour déterminer s'il s'agit d'un solide ou d'un liquide.



Figure 11 : Clichés photographiques de la réalisation d'un essai suivant la norme ASTM D 4359-90

Un matériau dont l'écoulement total est inférieur ou égal à 50 mm en l'espace de 3 min est considéré comme un solide. Dans le cas contraire, il est considéré comme un liquide. Si 1 g ou plus de liquide est collecté, il s'agit d'un liquide, quelles que soient ses caractéristiques d'écoulement.

3.1.2.2 Résultats d'essais

Les résultats des essais réalisés suivant la norme ASTM D 4359-90 sont reportés ci-après (**Tableau 2**).

Désignation des produits soumis à essais	Résultat (Test société S)
Produit 1	Solide
Produit 2	Non déterminé mais considéré comme « solide » (non testé par cette méthode – bloc rigide qui ne s'écoule pas)
Produit 3	Liquide
Produit 4	Solide

Tableau 2 : Résultats d'essais au test ASTM D 4359-90 pour les produits 1 à 4

D'après ces résultats, seul le Produit 3 serait considéré comme un liquide.

3.1.3 Comparaison des résultats de Test pénétromètre vs. Test ASTM D4359-90

Les résultats des tests au pénétromètre sont comparés à ceux des tests ASTM D4359-90⁷ dans le tableau suivant (**Tableau 3**).

Désignation des produits soumis à essais	Résultat test pénétromètre (suivant ISO 2137)	Résultat test Société S (suivant ASTM D 4359-90)
Produit 1	Solide	Solide
Produit 2	Solide	Non déterminé – Considéré solide
Produit 3	Solide	Liquide
Produit 4	Solide	Solide

Tableau 3 : Comparaison des résultats des tests ASTM D 4359-90 et pénétromètre suivant l'ISO 2137 pour les produits 1 à 4

L'identification de l'état de la matière suivant les deux méthodes est cohérente pour les Produits 1, 2 et 4, mais donne un résultat différent dans le cas du Produit 3. Ce constat rappelle que bien des propriétés en lien direct ou indirect avec la sécurité sont liées à des notions qui ne sont pas toujours des grandeurs physiques intrinsèques aux matières mais qui dépendent du protocole expérimental. En l'occurrence, l'incertitude relevée en matière d'état physique à considérer dans le cas du produit 3 soulèverait ainsi la question de la limite des méthodes définies dans l'ADR⁸ et le GHS⁶ dans le cas d'au moins un des produits siliconés de la société S.

Afin d'être en mesure de mieux comprendre cette différence de résultat, l'Ineris s'est également doté d'un pénétromètre PNR 12 de la société Anton Paar (**Figure 12**), équipé d'un bain thermostaté et de plusieurs mobiles de mesure.



Figure 12 : Cliché photographique du pénétromètre PNR 12 de la société Anton Paar

Après échanges avec la société Anton Paar sur la problématique de détermination de l'état de la matière de produits de type silicone, le disque perforé en duralumin pourrait ne pas s'avérer être le mobile le plus adapté pour cette caractérisation. En effet, le mobile décrit dans l'ADR⁸ serait davantage adapté à l'étude de substances de type gel (**Figure 13**), et serait moins performant sur les produits « pâteux » comme les graisses.

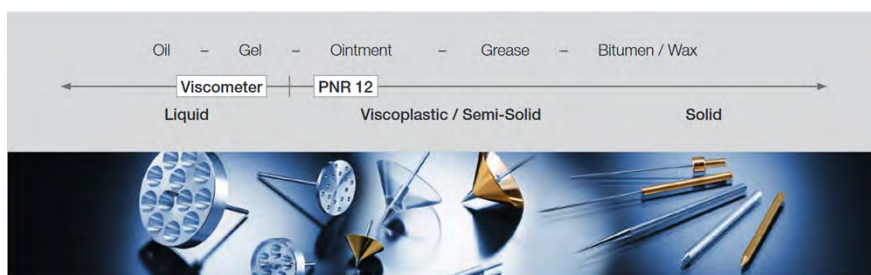


Figure 13 : Présentation des différents mobiles utilisés pour déterminer l'état de la matière en fonction de la nature de l'échantillon soumis à essai (document Anton Paar)

Afin d'évaluer l'impact du changement de mobile, l'Ineris s'est doté d'un mobile conique, conforme aux normes ASTM D217¹⁰, ASTM D1403¹¹, ISO 2137⁹, mobile classiquement utilisé pour fournir la classe NLGI¹² des graisses (**Tableau 4**).

Consistency Class NLGI of Lubricating Greases

NLGI class	Penetration (mm/10)	General consistency	Use Scopetion
000	445 a 475	fluid	GE, Z
00	400 a 430	fluid poorly	GE, Z
0	355 a 385	semi-fluid	GE, Z
1	310 a 340	many slack	GE, WL, GL, Z
2	265 a 295	slack	WL, GL, Z
3	220 a 250	semi-solid	WL, GL
4	175 a 205	solid	WL, WP
5	130 a 160	many solid	WP
6	85 a 115	hard	—

GL: Sliding friction bearing lubrication

WL: Rolling-contact bearing and wheel bearing lubrication

WP: Water-pump lubricant

GE: Gear lubrication

Z: Forced circulation lubrication

Tableau 4 : Classe NLGI des graisses et correspondance de l'état de la matière (consistance)

3.1.4 Tests au pénétromètre avec mobile ADR vs. mobile NLGI

Les essais ont donc été réalisés avec les deux mobiles (**Figure 14**), conformément à la procédure de la norme ISO 2137.

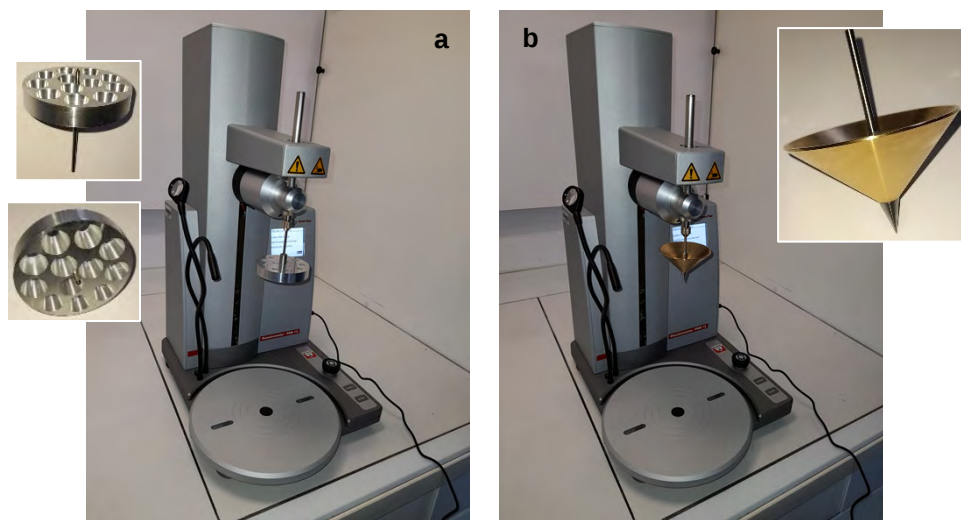


Figure 14 : Clichés photographiques du pénétromètre équipé avec le mobile « ADR » (a) et le mobile conique dont l'utilisation est préconisée pour les graisses (b)

¹⁰ ASTM D217-21a Standard Test Methods for Cone Penetration of Lubricating Grease

¹¹ ASTM D1403-20b Standard Test Methods for Cone Penetration of Lubricating Grease Using One-Quarter and One-Half Scale Cone Equipment

¹² National Lubricating Grease Institute

Les tests ont été réalisés sur les produits 1, 2, 3 et 4 et sont reportés ci-dessous (**Tableau 5**).

Désignation des produits soumis à essais	Résultat test pénétromètre selon section 2.3.4 de l'ADR			Résultat test ASTM D 4359-90 (Société S)
	Lerem	Ineris	Ineris Avec mobile conique et classement équivalent NLGI	
Produit 1	Solide	Solide	Mou (NLGI 2)	Solide
Produit 2	Solide	Solide	Solide (NLGI 6)	Non déterminé - considéré solide
Produit 3	Solide	Solide (15,3 mm puis < 5 mm lors de la seconde charge durant 55 s)	Semi-fluide (NLGI 0) (> 35 mm)	Liquide
Produit 4	Solide	Solide	Très mou (NLGI 1)	Solide

Tableau 5 : Comparaison des résultats des tests réalisés suivant la norme ASTM D 4359-90, la section 2.3.4 de l'ADR (mobile disque perforé en duralumin) et avec le mobile conique (NLGI)

Il en ressort que, pour le Produit 2, les résultats sur l'état de la matière sont en accord pour les différentes méthodes utilisées.

Concernant le Produit 3, les résultats de test au pénétromètre utilisant le mobile ADR rejoignent ceux du LEREM en identifiant le produit comme solide, alors qu'avec le mobile conique la conclusion sur le classement NLGI serait semi-fluide (NLGI 0), résultat qui se rapprocherait davantage de celui obtenu par la société S suivant la méthode ASTM D 4359-90.

Toutefois, pour les Produits 1 et 4, l'utilisation du mobile conique aboutirait à des conclusions, respectivement mou (NLGI 2) et très mou (NLGI 1), plus éloignées de celles suivant la méthode ASTM D 4359-90 et l'utilisation du mobile ADR, qui sont en bon accord (solide dans les deux cas).

L'utilisation d'un mobile différent de celui de l'ADR ne permettrait donc pas d'obtenir des résultats comparables et corrélables à ceux de la société S via la méthode ASTM D 4359-90, et questionne sur l'adaptabilité du mobile vis-à-vis des produits siliconés. A noter que la société Anton Paar commercialise un mobile désigné « silicone » mais, étant non normé (1 tige creuse de diamètre 10 mm en aluminium de 7 g et 3 poids de charge de 3 g, 13 g et 23 g), celui-ci n'a pas été mis en œuvre lors de cette étude.

Certaines observations réalisées en cours d'essais méritent cependant d'être précisées dans ce rapport. Lors des tests au pénétromètre avec le mobile conique, une relative « fluidité » a été observée pour le Produit 3 (**Figure 15**), qui s'écoulait de manière continue depuis la pointe du cône jusque dans le récipient de test de pénétration. Cette observation est d'autant plus surprenante que ce produit a été classé comme « solide » selon le test au pénétromètre avec mobile ADR.



Figure 15 : Clichés photographiques en fin de test au pénétromètre lors du relevage automatique du mobile conique (NLGI) des produits 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 4 (d)

Par conséquent, l'utilisation du test au pénétromètre pour les produits siliconés nécessiterait de plus amples investigations, par exemple avec le mobile « silicone » (mobile qui ne répond toutefois à aucun critère des normes), afin de mieux contrôler les différents paramètres qui régissent la mesure de telles substances mais qui ne font pas l'objet de cette étude.

3.1.5 Conclusions

A partir de ces considérations, le test ASTM D 4359-90, le plus simple de mise en œuvre, a été retenu pour déterminer l'état de la matière d'un échantillon, si ce dernier ne répond pas aux définitions d'un solide et d'un liquide, précisées au § 3.1. L'évolution de cette partie du logigramme est proposée comme suit (**Figure 16**).

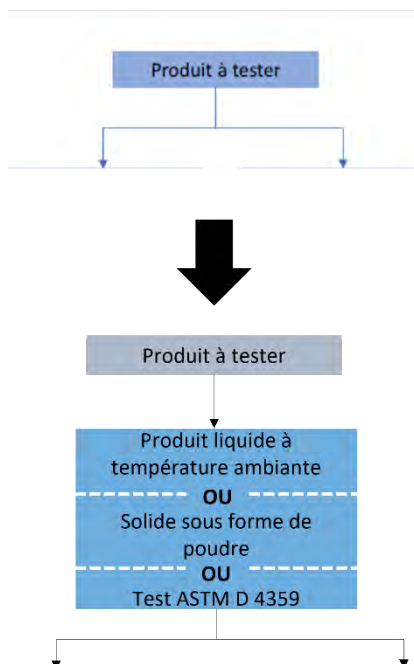


Figure 16 : Evolution proposée de la section du logigramme LC/SLC relative à l'identification de la matière

3.2 Echantillon solide : Détermination de la température de fusion

Si l'échantillon a été identifié comme étant une matière solide, l'étape suivante du logigramme (**Figure 17**) présentée au § 1 requiert de réaliser une détermination de la température de fusion si celle-ci n'est pas connue.

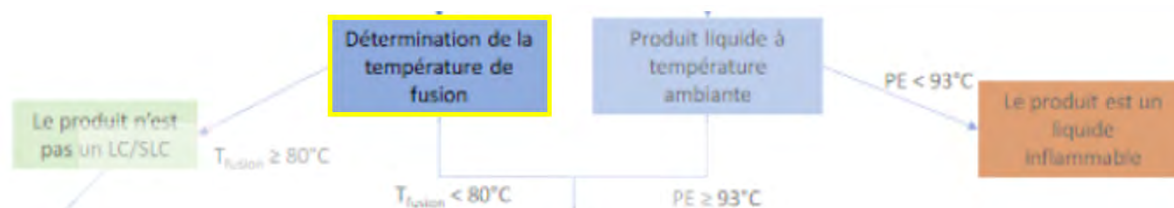


Figure 17 : Partie du logigramme LC/SLC relative à la détermination de la température de fusion

Le document de l'Ineris² propose pour cela de réaliser par exemple « l'analyse calorimétrique différentielle selon la norme ISO 11357-3¹³ ou autre méthode conforme à une norme reconnue ».

Il existe effectivement d'autres méthodes pour déterminer la température de fusion d'un échantillon qui sont citées dans la littérature¹⁴ dont le test au banc Kofler qui sera abordé par la suite.

3.2.1 Détermination du point de fusion par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

3.2.1.1 Description du dispositif d'essais

Le dispositif d'essais utilisé répond aux références normatives suivantes : ISO 11357, ISO 11358, ASTM E967, ASTM E968, ASTM E793, ASTM D3895, DIN 51004, DIN 51006, DIN 51007.

Le principe de l'analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage consiste à mesurer la quantité de chaleur libérée ou absorbée par un échantillon pendant son chauffage ou son refroidissement sur une plage de températures définie. Un calorimètre à balayage différentiel permet de caractériser les propriétés thermiques d'un matériau, mais aussi de déterminer la température à laquelle certaines transitions de phase peuvent survenir, notamment la température de transition vitreuse, ainsi que les événements de fusion et de cristallisation. L'Analyse Thermique Gravimétrique, couplée à cette première mesure, permet le suivi des variations de masse (Δm) d'un échantillon au cours du chauffage de l'échantillon.

L'analyse, conduite à partir de l'équipement STA 449 F5 Jupiter (Netzsch) (**Figure 18**), permet ainsi l'étude simultanée des comportements thermodynamiques des produits.

¹³ ISO 11357-3:2018 Plastiques, Analyse calorimétrique différentielle (DSC), Partie 3: Détermination de la température et de l'enthalpie de fusion et de cristallisation

¹⁴ Ligne OCE, Essai n° 102 : Point de fusion/Intervalle de fusion



Figure 18 : Cliché photographique de l'ATG/DSC STA 449 F5 Jupiter de la société Netzsch

La STA 449 F5 Jupiter est un système à chargement par le haut, utilisant une thermobalance.

La mesure est effectuée sous débit d'air ou de gaz inerte (le dispositif est étanche au vide : 10^{-2} mbar, trois débitmètres massiques intégrés contrôlent les gaz de protection et de purge afin de maintenir un contrôle optimal de l'atmosphère autour de l'échantillon), avec une plage de température allant de la température ambiante jusqu'à 1600°C et avec une rampe de température pouvant varier de 0,001 à 50°C/min.

Les résolutions de mesure de l'équipement sont de 0,001 K pour la température, 0,1 µg pour la balance et de 1 µW pour la DSC (capteur type S).

L'équipement est également pourvu d'un passeur d'échantillons.

La nature du creuset (alumine, aluminium, inox, platine, or, ...) est sélectionnée en fonction des températures requises pour l'analyse mais aussi en fonction des éventuelles incompatibilités chimiques (nature du creuset / produit soumis à essais).

Un échantillon du produit à examiner (de masse connue) est ainsi placé dans un creuset préalablement sélectionné et identique à celui du témoin (creuset de référence). Le creuset est ensuite introduit automatiquement dans le four à température ambiante, dont on élève progressivement la température à une vitesse de rampe et sur une plage de température définies.

Les variations de masse et de quantité de chaleur de l'échantillon, placé dans le four, sont suivies et enregistrées en temps réel.

3.2.1.2 Résultats d'essais

Les essais ont été réalisés sur les Produits 1, 2 et 4, sous air (Alphagaz 2) puis sous azote (Alphagaz 2) avec des rampes de température de 10°C/min de l'ambiance jusque 200°C, permettant d'englober de la sorte la valeur de critère seuil concernant la température de fusion dans le logigramme (pour rappel : 80°C).

La fusion d'une substance se caractérise, en analyse calorimétrique à balayage, par un pic endothermique (**Figure 19**) et aucune perte de masse en analyse thermogravimétrique.

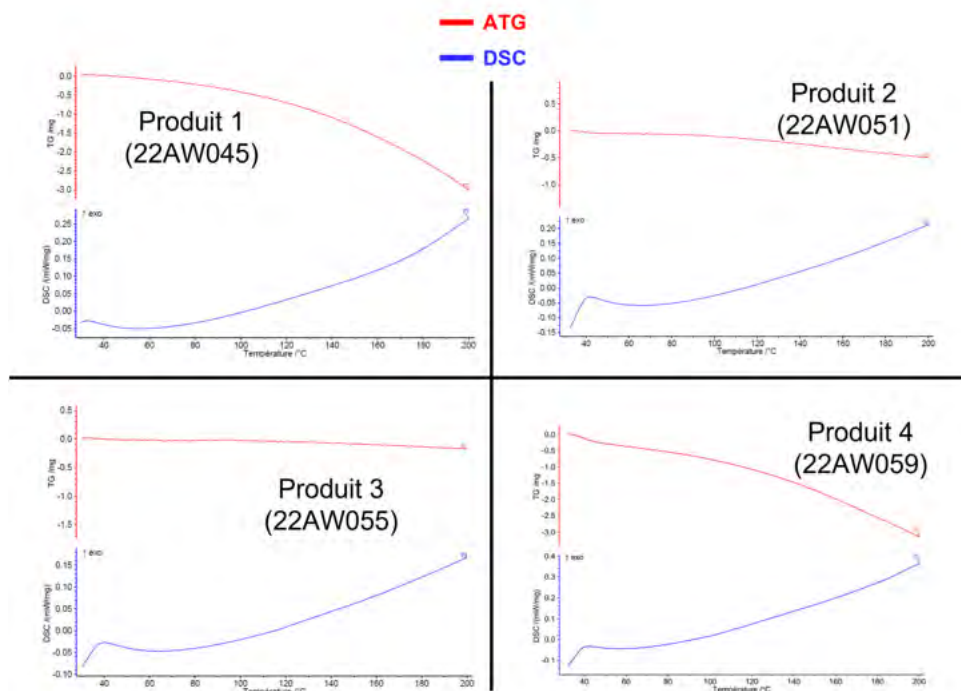


Figure 19 : Exemples de section de courbes DSC représentant les pics endothermiques relatifs à la fusion des substances étalons (Indium, Zinc, Aluminium, Or, Palladium) pour le calibrage de l'ATG/DSC (source Mettler Toldeo)

3.2.1.2.1 Sous air

Les comportements thermiques des échantillons (**Figure 20**) sont relativement similaires en termes de DSC (courbes bleues), avec de très faibles phénomènes endothermiques (situés en-dessous de 0 mW/mg), mais pas de pics de fusion, tels que ceux évoqués précédemment pour répondre au critère du logigramme. Ceci peut s'expliquer par l'aspect multi-composants des échantillons soumis à essais qui sont ainsi éloignés pour ce qui concerne leur composition chimique, du comportement classique d'un corps pur.

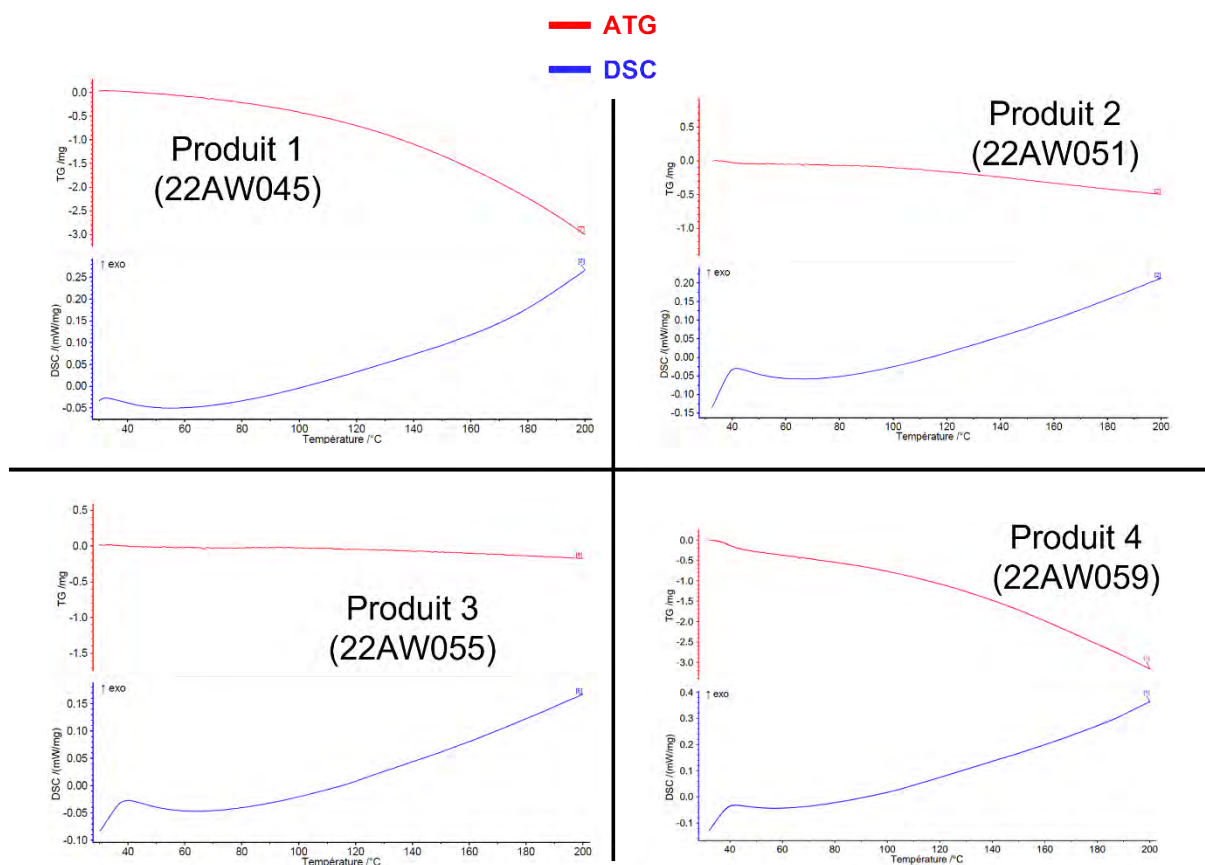


Figure 20 : Evolution thermique ATG/DSC des produits 1 à 4 réalisés sous air (débit 50 mL/min d'air), en creuset alumine ouvert à 5°C/min de l'ambiante à 200°C

Les courbes d'analyses thermogravimétriques (courbes rouges) mettent en évidence des pertes de masse assez faibles, comprises entre 0,2 % (Produit 3) et environ 3,0 % en masse (Produit 1 et Produit 4). Ces pertes de masse peuvent s'expliquer par la désorption d'espèces volatiles (eau, COVs, ...) ou d'un début possible de dégradation/décomposition thermique de l'échantillon et mettent en évidence, dans le cas des Produits 1 et 4, une instabilité thermique dans la zone étudiée qui pose des difficultés pour étudier/déterminer une température de fusion (changement de phase qui intervient sans perte de masse).

Pour s'affranchir de ce problème de stabilité thermique et/ou de décomposition thermique des échantillons, des analyses complémentaires ont donc été réalisées sous azote.

3.2.1.2.2 Sous azote

A partir des courbes d'analyse thermogravimétriques (**Figure 21**), on peut observer que, dans l'ensemble, les pertes de masse sous atmosphère inerte, jusqu'à 200°C, de 0,6 % sont plus faibles pour l'ensemble des échantillons (**Tableau 6**), avec des comportements plus différenciés, par exemple, pour le Produit 1.

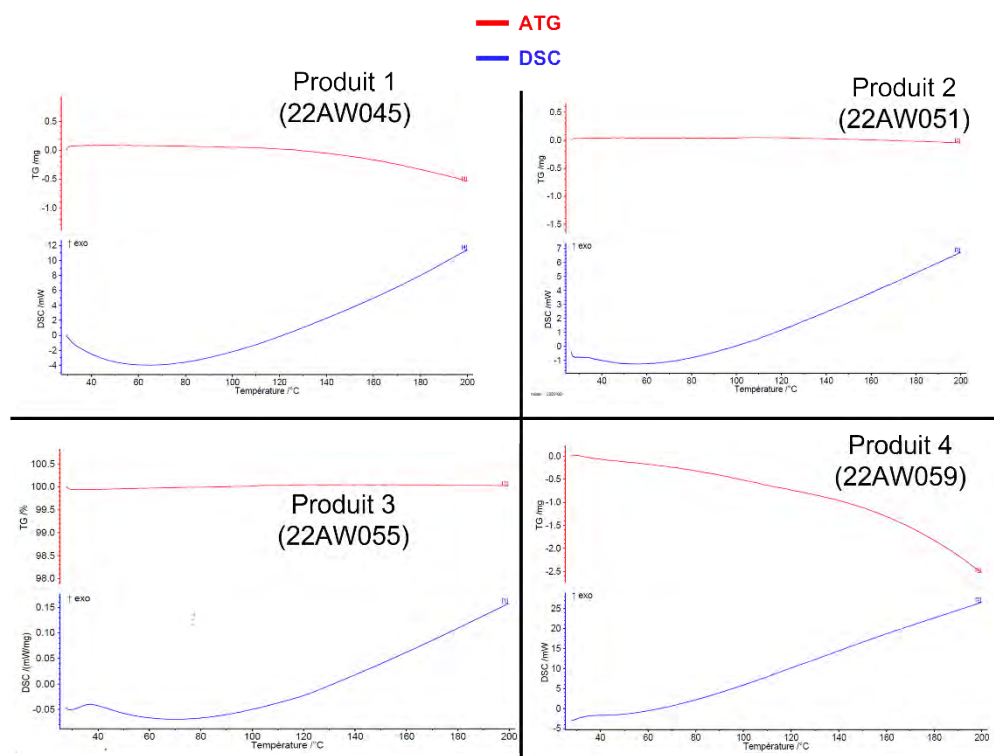


Figure 21 : Evolution thermique ATG/DSC des produits 1 à 4 réalisés sous azote (débit 50 mL/min d'azote), en creuset aluminium fermé à 10°C/min de l'ambiante à 200°C

Désignation des échantillons	Perte de masse sous air (%)	Perte de masse sous azote (%)
Produit 1	3	0,6
Produit 2	0,5	0,1
Produit 3	0,2	0
Produit 4	3	2,5

Tableau 6 : Comparaison des pertes de masse des produits 1 à 4, obtenues en ATG en fin d'essais à 200°C sous air et sous azote

Ces différences de perte de masse pourraient donc s'expliquer par une oxydation au contact de l'oxygène de l'air de certains constituants composant les échantillons, ce qui n'est pas le cas sous azote.

L'allure des courbes DSC des quatre échantillons est également légèrement modifiée, avec des endothermies davantage mises en évidence, par exemple, pour le Produit 1 et le Produit 2, corrélables avec la comparaison des résultats d'analyse thermiques.

Que ce soit dans le cas des analyses thermiques sous air ou sous azote, aucun pic de fusion significatif n'a pu être décelé sur les quatre échantillons.

Pour tenter de pallier cela, l'emploi des tangentes à la courbe pour identifier un extremum pourrait être utilisé pour estimer une température de fusion « globale » (étant donné que les échantillons sont multi-composants) de chaque échantillon. La méthode des tangentes a, par exemple, été appliquée sur le Produit 1 (**Figure 22**), dans une zone inférieure à 0 mW/mg et en s'assurant que la perte de masse peut être considérée comme nulle.

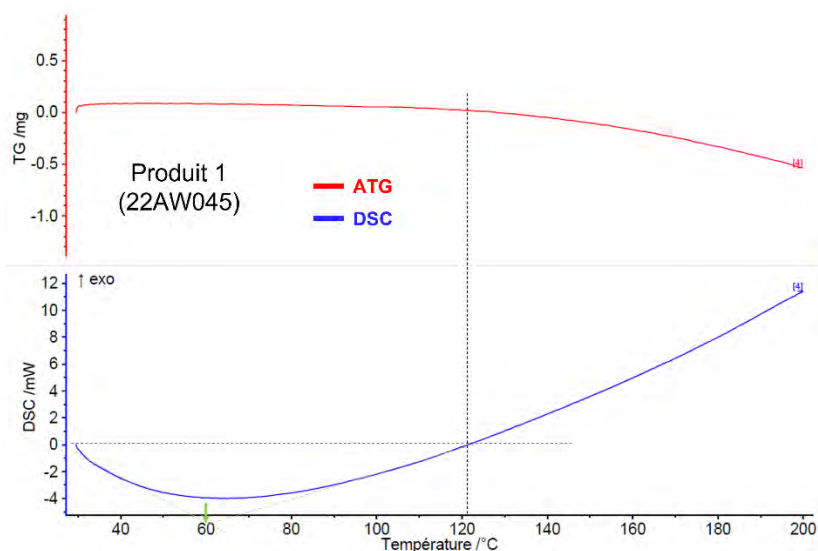


Figure 22 : Méthode des tangentes appliquée sur la courbe DSC sous azote du Produit 1 dans la zone de mesure inférieure à 0 mW et de stabilité en ATG

D'après cette méthode, la température de fusion globale du Produit 1 est estimée à environ 60°C.

Si cette même méthode est appliquée au Produit 4 (**Figure 23**), la perte de masse mesurée est de l'ordre de 0,3 % dans la zone d'étude à considérer. La pente décroissante de perte de masse indique que l'échantillon n'est pas totalement stable.

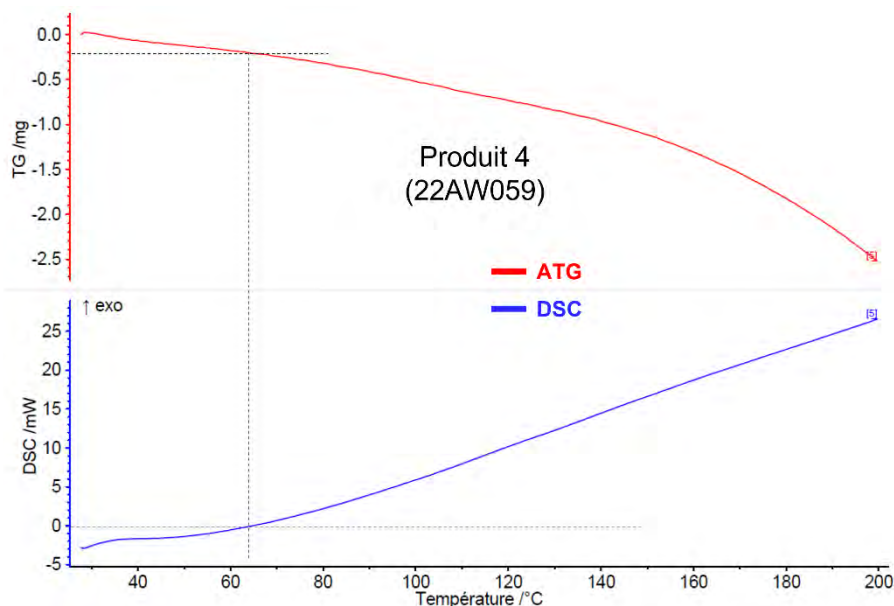


Figure 23 : Méthode des tangentes appliquée sur la courbe DSC sous azote du Produit 1 dans la zone de mesure inférieure à 0 mW et de stabilité en ATG

A ce stade, et pour cette raison, il ne serait donc pas possible de conclure sur une valeur de température de fusion à partir de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage. Ceci d'autant plus vrai que l'allure de la courbe endothermique ne permet pas d'appliquer la méthode des tangentes sans ambiguïté avérée.

Il est à noter également, qu'en fonction de la rampe de température choisie pour un échantillon donné, l'allure de la courbe peut être modifiée, et plus particulièrement, celle du phénomène endothermique. Ceci est illustré ci-après (**Figure 24**).

Avec une rampe de chauffe de 1°C/min, 5°C/min, 10°C/min ou 20°C/min, on peut constater que l'utilisation de la méthode des tangentes pourrait conduire à des difficultés d'interprétation voire serait impossible à mettre en application. La technique se révélerait ainsi également opérateur dépendant, avec un impact non nul sur la valeur de température de fusion à extrapoler.

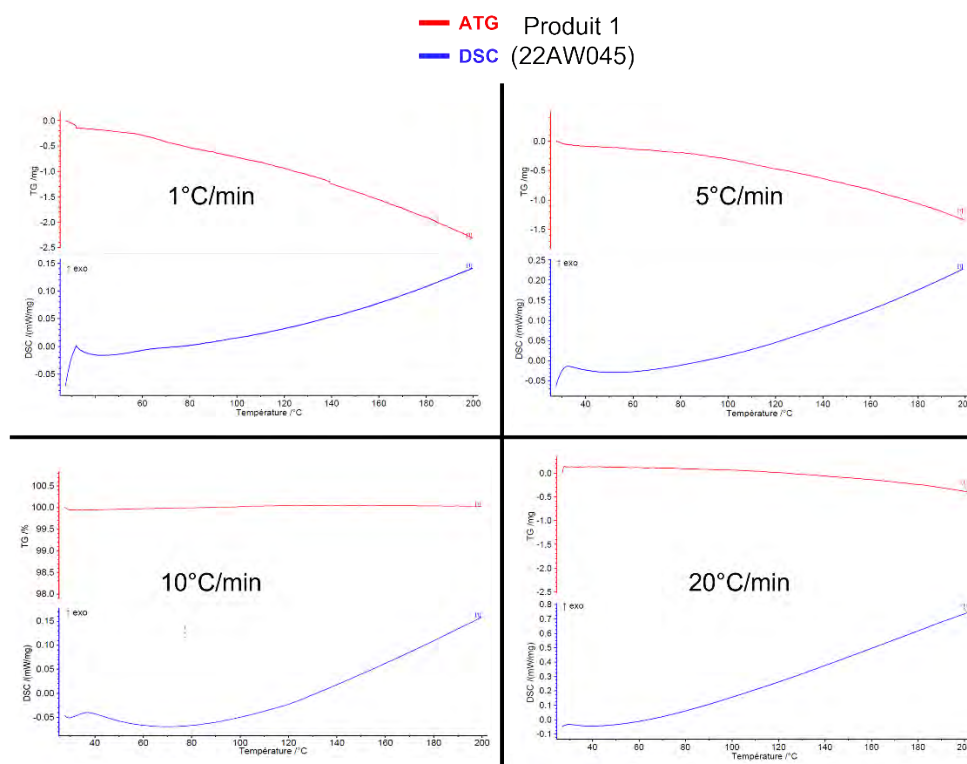


Figure 24 : Evolution thermique sous azote du Produit 1 en fonction de la rampe de température jusqu'à 200°C

En se basant sur ces dernières constatations, l'analyse calorimétrique différentielle à balayage n'a donc finalement pas été retenue pour déterminer la température de fusion des échantillons siliconés transmis par la société S.

Un autre dispositif d'essai de détermination du point de fusion, mentionné en début de ce chapitre (§ 3.2), a donc été évalué en termes d'opérabilité dans le contexte des produits de type silicone, il s'agit du banc Kofler. Ce banc constitue une autre méthode, mentionnée dans la ligne directrice n°102 de l'OCDE¹⁵ « Point de fusion / Intervalle de fusion » et qui répond à la norme ANSI/ASTM D 3451-76.

¹⁵ Ligne directrice de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Ligne 102, Adoptée : 27.07.95

3.2.2 Détermination du point de fusion au banc Kofler

3.2.2.1 Description du dispositif d'essais

La détermination du point de fusion à l'aide d'un banc Kofler¹⁶ requiert l'appareillage illustré ci-dessous (**Figure 25**).

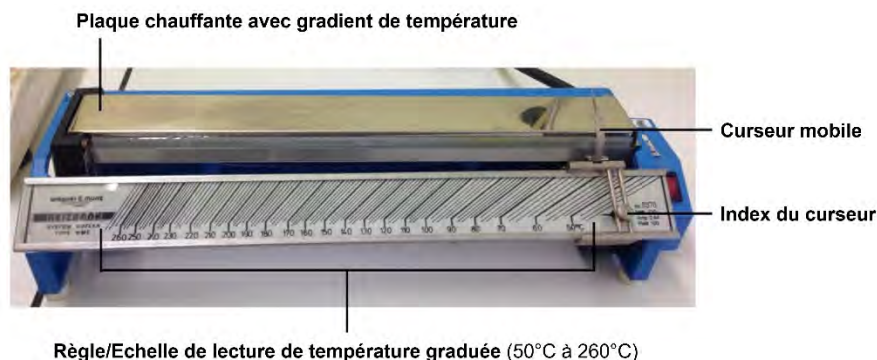


Figure 25 : Cliché photographique du banc Kofler utilisé pour les essais

Ce banc est constitué d'une plaque d'un alliage métallique recouvert d'un acier anticorrosion.

L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités jusqu'à environ 260°C. L'autre extrémité restant à température ambiante, il s'établit donc un gradient de température tout au long de la plaque. La mesure est effectuée en déposant à l'aide d'une spatule une petite quantité d'échantillon dans une zone de température inférieure à sa température de fusion.

Pour les produits étudiés ici, cette température étant inconnue, il convient de déposer la prise d'essai à l'extrémité de la plaque à température ambiante. Le produit est ensuite déplacé progressivement vers la zone chaude. Le déplacement du produit doit être suffisamment lent pour laisser s'établir l'équilibre thermique entre le produit soumis à essais et la plaque. La température de fusion est repérée à la suite de la formation de la première goutte de liquide. Celle-ci est relevée en déplaçant horizontalement le chariot jusqu'à ce que le curseur soit à la frontière entre solide et liquide. La température de fusion est alors indiquée par l'index mobile.

3.2.2.2 Résultats d'essais

Les résultats des essais réalisés au banc Kofler sur les différents produits réceptionnés sont reportés ci-après (**Tableau 7**).

Désignation des produits soumis à essais	Valeur du point de fusion (Banc Kofler)
Produit 1	> 260°C (pas de détection de fusion sur la plage de température explorée par le banc)
Produit 2	
Produit 3	
Produit 4	

Tableau 7 : Résultats des essais de mesure de point de fusion sur les échantillons de produits finis

¹⁶ [Kofler, L., A. Kofler and Mayrhofer, A. (1936)], Kofler and Kofler published their "Thermomikromethoden" [Kofler L., and A. Kofler (1954)]

Aucune formation de goutte de liquide n'a été observée, ni aucun changement de phase lors des essais. Ce constat indiquerait que, soit la méthode n'est pas adaptée pour déterminer la température de fusion des produits concernés par l'étude, soit celle-ci est supérieure à la température maximale détectable par la méthode.

De plus, des difficultés ont été rencontrées lors de la mise en œuvre de ces essais, notamment lors de l'étalement des produits (**Figure 26**).

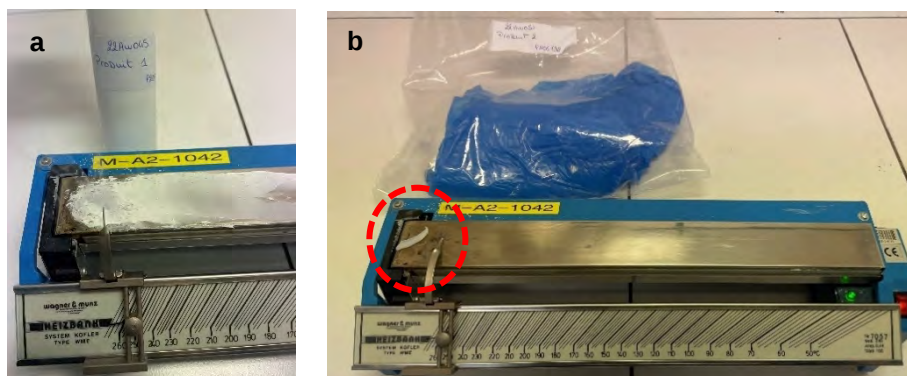


Figure 26 : Clichés photographiques des résultats d'essais au banc Kofler pour les Produit 1 (a) et Produit 2 (b)

Ces essais, réalisés au banc Kofler, n'ont donc pas non plus permis de mettre en évidence un point de fusion spécifique des produits, ce qui n'est pas nécessairement surprenant car ce banc d'essai est normalement réservé aux produits solides sous forme de poudres ou cristaux.

S'il s'avère difficile de déterminer la température de fusion des produits siliconés, un autre phénomène peut être observé : le ramollissement de l'échantillon, qui peut être un paramètre à investiguer dans le cadre de la thématique des solides liquéfiables.

3.2.3 Détermination du point de ramollissement

Le point de ramollissement (PR) (notamment utilisé pour la classification des bitumes) est une propriété critique d'un matériau condensé. Il caractérise un état de transition précis lorsque l'on chauffe une matière pour qu'elle passe de l'état solide condensé à l'état liquide. En termes de métrologie, le point de ramollissement se détermine comme étant la température à laquelle une substance a parcouru une certaine distance dans des conditions de test définies.

3.2.3.1 Description du dispositif d'essais

Le dispositif d'essais DP70 (**Figure 27**), prêté par la Société Mettler Toledo pour la campagne d'essais, répond à différentes normes DIN 51920, ASTM D 3461, ISO 4625-2, ASTM D 3104, ASTM D 6090.



Figure 27 : Cliché photographique du dispositif Mettler Toledo DP70

L'échantillon soumis à essai est déposé dans une cupule, elle-même insérée dans le porte-échantillon du dispositif d'essai. Une bille d'acier peut également être ajoutée pour générer une pression en partie supérieure du produit dans la cupule. L'échantillon est ensuite progressivement chauffé et l'évolution du ramollissement est suivie en continu automatiquement et peut être observé sur l'afficheur.

3.2.3.2 Résultat des essais

Les essais ont d'abord été réalisés sur le Produit 2. L'observation et une mesure du ramollissement du produit ont été validées à 165,9°C (**Figure 28 et Figure 28b**) en utilisant une bille d'acier.

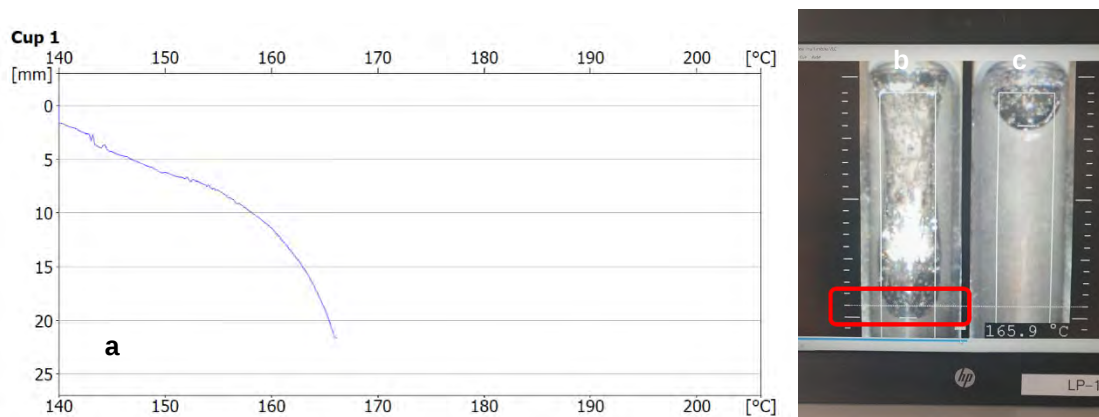


Figure 28: Suivi du ramollissement du Produit 2 en fonction de la température et clichés photographiques du ramollissement du dispositif Mettler Toledo DP70

A noter que, pour le même produit mis en œuvre, mais cette fois-ci sans bille d'acier (**Figure 28c**), un très faible ramollissement est observé et le Produit 2 n'a pas parcouru la distance requise de 20 mm permettant de conclure sur une température seuil.

La même expérience est ensuite réalisée sur le Produit 3 (**Figure 29**), produit considéré comme liquide d'après la norme ASTM D 4359-90, et que ce soit sans ou avec bille acier, aucun point de ramollissement n'a été mesuré sur la plage de température allant jusqu'à près de 190°C.

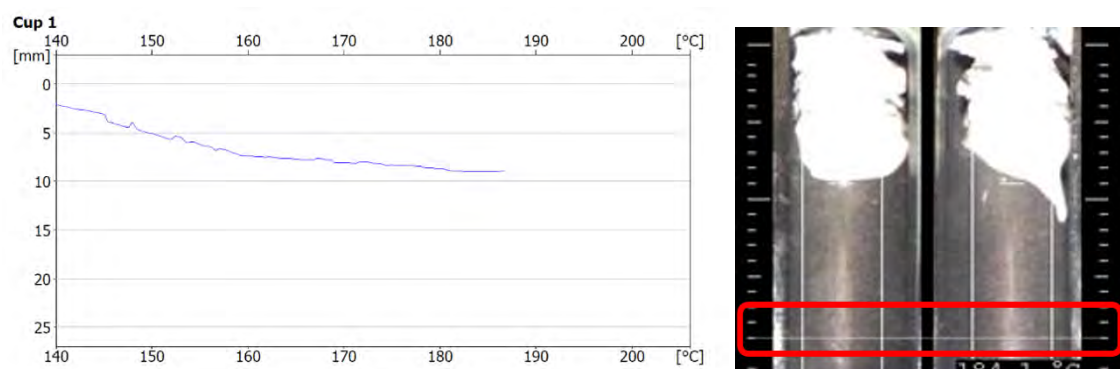


Figure 29 : Suivi du ramollissement du Produit 3 en fonction de la température et clichés photographiques du ramollissement du dispositif Mettler Toledo DP70

De ces premiers enseignements, il apparaît que la méthode d'essai basée sur le point de ramollissement n'est pas plus conclusive pour les différents types de produits siliconés par rapport au critère du logigramme, et n'a donc pas été retenue par la suite.

Une autre option pour caractériser l'état de la matière et évaluer la propriété d'écoulement, en tenant compte de la valeur seuil des 80°C, repose sur le test ASTM D4359-90 mais cette fois-ci à 80°C au lieu de la température ambiante.

3.2.4 Test selon norme ASTM D 4359-90 modifiée (température de référence changée de l'ambiante à 80°C)

3.2.4.1 Description du dispositif d'essais

Le mode opératoire est le même que celui décrit au § 3.1.2 en modifiant la température de référence de l'essai à 80°C.

Pour cela, le réceptacle et l'échantillon sont placés dans une étuve programmée à 80°C. Une fois cette température cible atteinte, la détermination de l'état de la matière est effectuée.

3.2.4.2 Résultat d'essais

Les résultats des essais réalisés suivant la norme ASTM D 4359-90 sont reportés ci-après (**Tableau 8**).

Désignation des produits soumis à essais	Résultat à 80°C
Produit 1	Solide
Produit 2	Impossible de mettre en œuvre le produit dans le réceptacle d'essais car solide à 80°C
Produit 3bis	Liquide
Produit 4bis	Solide

Tableau 8 : Résultats des essais ASTM D 4359-90 à 80°C sur le Produit 1, le Produit 2, le Produit 3bis et le Produit 4bis

Les résultats des essais sont analogues à ceux obtenus précédemment à température ambiante (cf. § 3.1.2).

3.2.5 Conclusions sur la détermination de la température de fusion

Analysés dans leur globalité, les essais réalisés pour déterminer la température de fusion inciteraient à conserver les essais dits classiques (analyse DSC, banc Kofler ou autres méthodes normées) pour les solides sous forme de poudre et introduire tout de même le test ASTM D 4359 modifié (température de référence fixée à 80°C), comme alternatif, pour les matières solides à l'état condensé en général. Le but de cette étape étant de savoir si des substances pâteuses ou sous forme de poudre possèdent une propension à se liquéfier et à s'écouler, en dessous de 80°C. La démarche du test ASTM D 4359-90 modifié paraît plus pertinente pour les produits siliconés au regard de l'objectif visé par le protocole LC/SLC et la méthodologie de réalisation du test n'est pas dépendante de la nature du produit testé (mobile du test de pénétromètre par exemple). Cette modification engendre ainsi une clarification de la première partie du logigramme proposée au § 3.1.6 (**Figure 30**), les critères de sélection restant inchangés.

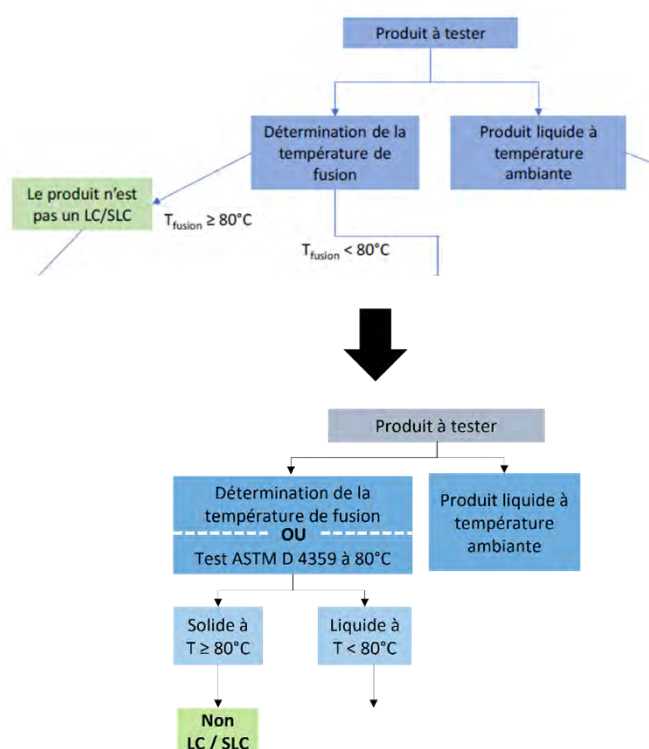


Figure 30 : Evolution proposée de la section du logigramme LC/SLC relative à la détermination de la température de fusion

3.3 Echantillon liquide : Détermination du point d'éclair

En se basant uniquement sur les résultats de détermination de l'état de la matière à partir de la norme ASTM D 4359, réalisée par la société S, seul le Produit 3 serait concerné.

Concernant les substances liquides, le déroulé du logigramme SLC / LC nécessite, sauf si celui-ci est déjà connu, la réalisation d'un test de point d'éclair avec un critère sélectif à 93°C (**Figure 30**), les produits ayant un point éclair inférieur sont en effet classés liquides inflammables.

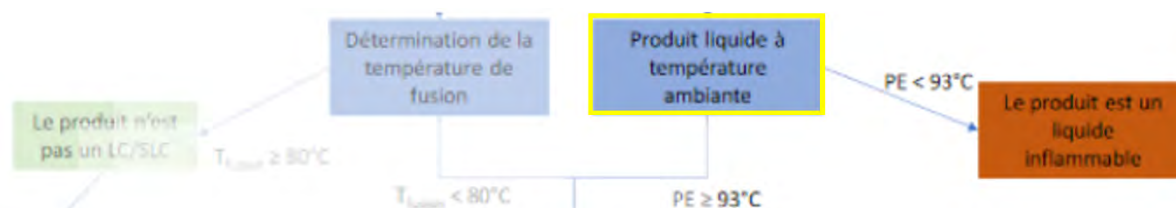


Figure 31 : Partie du logigramme LC/SLC relative à la détermination du point d'éclair

Il existe beaucoup de définitions du point d'éclair, légèrement différentes, mais d'après le Guide de détermination du point d'éclair¹⁷, la définition suivante est couramment utilisée dans les méthodes d'essais normalisées :

Température minimale de la prise d'essai, ramenée à la pression barométrique de 101,3 kPa, à laquelle la mise en contact d'une source d'allumage provoque l'inflammation momentanée de la vapeur de cette prise d'essai et la propagation du feu sur toute la surface du liquide, dans les conditions d'essai spécifiées.

Il est important de rappeler que la valeur de point d'éclair n'est pas une constante physique mais le résultat de l'essai de détermination du point d'éclair et qu'elle dépend de l'appareillage et du mode opératoire utilisés.

Il existe deux grandes catégories d'essais de détermination du point d'éclair décrites ci-après.

- Essai en vase ouvert : le vase ouvert fut à l'origine conçu pour évaluer les risques en cas de déversement accidentel de liquides, ce qui rejoindrait le sujet abordé dans ce rapport d'écoulement de substances et feux de nappes dans le pire des cas. A noter que la répétabilité des résultats obtenus en vase ouvert est un peu moins bonne que celle obtenue pour les essais en vase clos, car les vapeurs produites lors du chauffage de la prise d'essai peuvent s'échapper à l'atmosphère, et que lorsque ces essais sont effectués à des températures supérieures à la température ambiante, le résultat est généralement supérieur à celui d'un essai en vase clos en raison de la concentration réduite des vapeurs.
- Essai en vase clos : l'essai retient toutes les vapeurs produites et reproduit la situation au cours de laquelle une source d'allumage potentielle serait accidentellement introduite dans le récipient. La répétabilité de l'essai en vase clos est supérieure ainsi que sa capacité à détecter des contaminants. Trois méthodes sont possibles pour la réalisation de la détermination du point d'éclair selon la méthode Pensky Martens :
 - o Méthode A : applicable aux distillats de pétrole (carburant diesel, fioul, ...), aux huiles lubrifiantes neuves et en service, aux peintures et vernis et à d'autres liquides homogènes ne faisant pas partie du champ d'application des méthodes suivantes ;
 - o Méthode B : applicable aux combustibles résiduels, aux résidus de bitumes fluidifiés, aux huiles lubrifiantes usagées, aux mélanges de liquides contenant des matières solides, aux liquides ayant tendance à former un film en surface dans les conditions d'essai ou ayant une viscosité cinématique telle qu'ils ne sont pas chauffés de manière uniforme sous agitation et dans les conditions de chauffage de la méthode A ;
 - o Méthode C : applicable aux esters méthyliques d'acide gras (EMAG).

Aucune norme d'essais spécifique n'ayant été mentionnée dans le logigramme actuel, nous avons donc sélectionné par conséquent les normes ISO 2592 (vase ouvert) et ISO 2719 (Méthode B, vase clos).

¹⁷ FD CEN/TR 15138

3.3.1 Essais suivant la norme ISO 2592 - coupelle ouverte

3.3.1.1 Description du dispositif d'essais

Le dispositif d'essai utilisé est un testeur automatique de point d'éclair CLA 5 de la société Anton Paar (Figure 32).

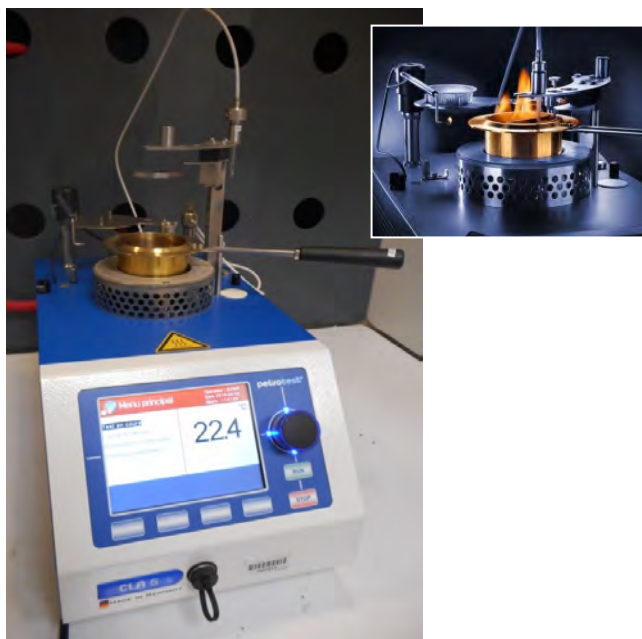


Figure 32 : Cliché photographique du dispositif point d'éclair Cleveland CLA 5 de la société Anton Paar

Le vase d'essai est rempli par la prise d'essai jusqu'à un niveau spécifié. La température de la prise d'essai est augmentée rapidement, puis de manière plus lente et constante lorsqu'elle s'approche du point d'éclair (au début entre 14°C/min et 17°C/min puis, lorsque la température atteint une valeur d'environ 56°C au-dessous du point d'éclair attendu, le chauffage est réduit pour que la vitesse d'élévation de la température soit comprise entre 5°C/min et 6°C/min pour les 23°C +/- 5°C précédant le point d'éclair attendu). A des intervalles de température spécifiés, une petite flamme (diamètre compris entre 3,2 mm et 4,8 mm) est passée au-dessus du plan du bord supérieur du vase d'essai (mouvement continu et sans à-coups, d'environ 1 s). Le point d'éclair à la pression atmosphérique ambiante est la température la plus basse à laquelle le passage de la flamme provoque l'inflammation des vapeurs au-dessus de la surface de la substance.

3.3.1.2 Résultat d'essais

Lors du chauffage progressif de l'échantillon du Produit 3, une expansion volumique de l'échantillon est observée en partie supérieure du creuset (**Figure 33b**) et une inflammation se produit par suite du passage de la flamme pilote dont le support « traverse » en conséquence de part en part l'échantillon (**Figure 33**).

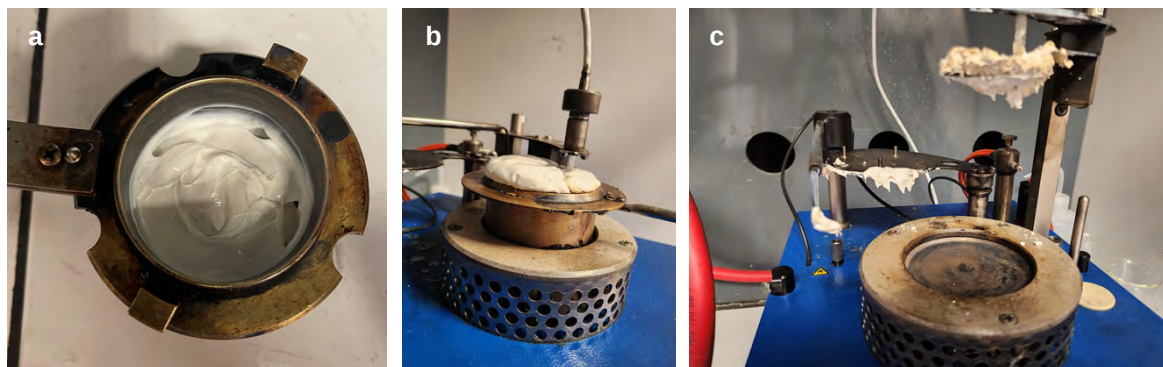


Figure 33 : Clichés photographiques de l'essai sur le Produit 3 suivant la norme ISO 2592 avant essais (a), en cours d'essais (b) et après essais (c)

L'expansion volumique pourrait être liée à la génération de gaz, inflammables, qui lors du passage du support de la flamme pilote sont libérées et rentrent en contact avec celle-ci pour s'enflammer à 228°C. Le point d'éclair n'a ainsi pas pu être déterminé conformément à la norme mais pourrait être supérieur à 228°C et donc au critère seuil de 93°C.

3.3.2 Essais suivant la norme ISO 2719 – Coupelle fermée – Méthode B

3.3.2.1 Description du dispositif d'essais

Le dispositif d'essais utilisé est un testeur automatique de point d'éclair PMA 5 de la société Anton Paar (Figure 34).



Figure 34 : Cliché photographique du dispositif point d'éclair Pensky-Martens PMA 5 de la société Anton Paar

La prise d'essai est placée dans le vase d'essai puis chauffée de manière à produire un accroissement constant de la température (1,0°C/min à 1,5°C/min), ceci sous agitation continue (250 tour/min +/- 10 tour/min). Une source d'inflammation (diamètre compris entre 3,2 mm et 4,8 mm) est dirigée à travers une ouverture du couvercle du vase d'essai à des intervalles de température réguliers avec interruption simultanée de l'agitation. Si le point d'éclair présumé est inférieur ou égal à 110°C, une première présentation de la source d'inflammation est effectuée lorsque la température de la prise d'essai est égale à la température présumée diminuée de 23°C +/- 5°C, et ensuite tous les 1°C. Si le point d'éclair présumé de la prise d'essai est supérieur à 110°C, une première présentation de la flamme est effectuée lorsque la température de la prise d'essai est égale à la température présumée diminuée de 23°C +/- 5°C, et ensuite à des températures qui sont des multiples de 2°C. La température la plus basse à laquelle l'application de la source d'inflammation provoque l'inflammation des vapeurs émises par la prise d'essai avec propagation de la flamme sur toute l'étendue de la surface de l'échantillon est notée comme étant le point d'éclair à la pression barométrique ambiante, qui sera corrigée à la pression atmosphérique normale au moyen d'une équation.

3.3.2.2 Résultat d'essais

Aucun point d'éclair n'a pu être détecté jusqu'à 205,1°C, ce qui suggérerait que celui-ci soit supérieur à cette valeur. Aucun élargissement, ni changement de couleur de flamme n'ont été constatés. En fin d'essai, une solidification / prise en masse de l'échantillon est observée probablement liée à une réticulation de l'échantillon (**Figure 35**).

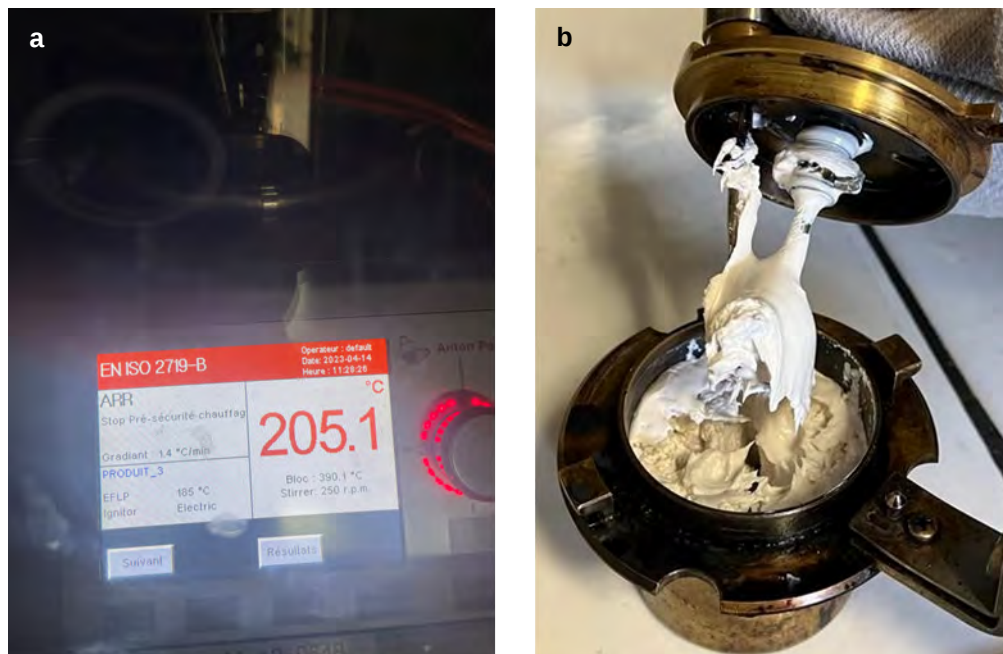


Figure 35 : Clichés photographiques du dispositif d'essai pour le Produit 3 à température maximale (a) et vase d'essai avec l'échantillon en fin d'essais (b)

A 205,1°C (température au sein de l'échantillon), le bloc chauffant a atteint sa limite de température maximale de 390°C, ce qui met en évidence l'inertie thermique du Produit 3, fort probablement liée à sa faible conductivité thermique, les silicones étant connus pour posséder des propriétés d'isolant thermique.

Sur la base de ces résultats, il a été décidé de privilégier le dispositif en coupelle ouverte (pour éviter une prise en masse de l'échantillon) et opter pour une méthode adaptée passe / ne passe pas à 93°C en méthode manuelle (en prenant soin de s'affranchir de l'expansion volumique, en perçant par exemple à l'aide d'une spatule), car cette valeur seuil constitue le critère de sélection du cheminement du logigramme.

3.3.3 Point d'éclair adapté « passe / ne passe pas » à 93°C

Deux méthodologies d'essais ont été testées (**Figure 36**). La première est basée sur la norme ISO 2592 utilisant une coupelle ouverte avec flamme pilote en méthode manuelle (chauffage de la coupelle par bec bunsen et gaz), et la seconde utilisant la même coupelle ouverte avec flamme pilote mais sur plaque chaude, qui peut ainsi représenter une autre agression thermique pouvant survenir en situation accidentelle. Les essais ont pu être réalisés sur le Produit 3 et le Produit 3bis.

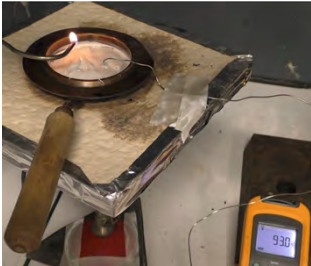
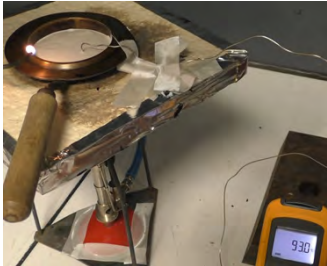
Dispositif d'essais passe / ne passe pas à 93°C	Produit 3	Produit 3bis
Point d'éclair Cleveland en méthode manuelle avec flamme pilote		
Plaque chaude avec flamme pilote		

Figure 36 : Clichés photographiques des essais en point d'éclair Cleveland en méthode manuelle et plaque chaude avec flamme pilote à 93°C en méthode passe / ne passe pas

Dans les conditions d'essais ainsi décrites, les deux produits testés n'ont pas généré de point d'éclair en deçà de 93°C et ce, quel que soit le dispositif d'essais utilisé.

3.3.4 Conclusions sur les essais de détermination du point d'éclair

Les méthodes d'essais plaque chaude et point d'éclair en coupelle ouverte apportent une réponse équivalente pour ces deux produits siliconés, il a été décidé à ce stade de privilégier de manière générale pour les liquides, l'essai de point d'éclair « passe / ne passe pas » à 93°C basé sur une épreuve normée de détermination du point d'éclair en coupelle ouverte et en méthode manuelle, pour répondre au logigramme (**Figure 37**) dans le cas des produits siliconés. A ce stade, le logigramme ne nécessite pas d'adaptation ou clarification.

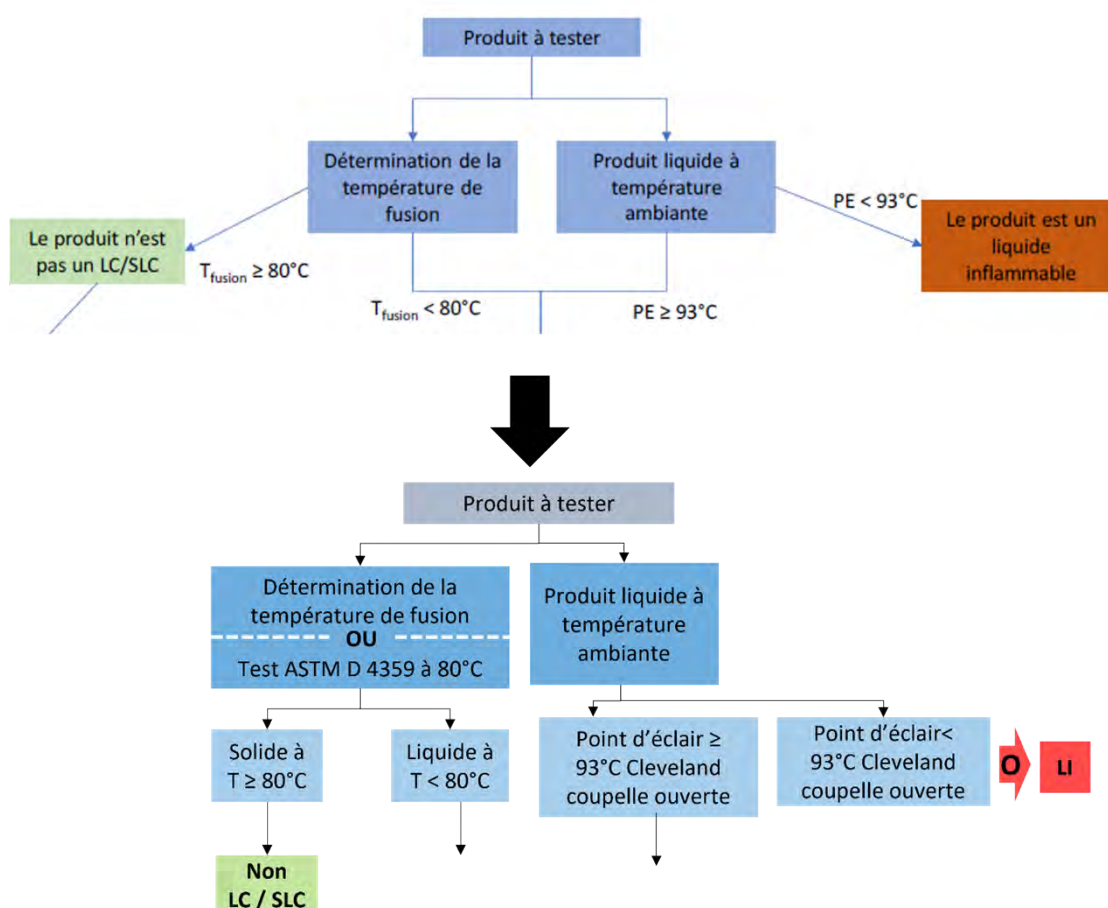


Figure 37 : Evolution proposée de la section du logigramme LC/SLC relative à la détermination du point de fusion et du point d'éclair

3.4 Détermination du PCI / Chaleur de combustion

Les étapes de détermination de la température de fusion ou de point d'éclair sont réalisées selon l'état de la matière identifiée et des critères du logigramme, il convient désormais de déterminer le pouvoir calorifique inférieur (**Figure 38**) ou chaleur de combustion théorique de l'échantillon.

Pour cette détermination, différentes approches méthodologiques sont possibles :

a) Approches expérimentales

- bombe calorimétrique, selon l'annexe A de la norme ISO 1716¹⁸, pour le calcul du PCI ;
- calorimètre « incendie » de laboratoire, cône calorimètre, selon la norme ISO 5660¹⁹ ou FPA (Fire Propagation Apparatus) norme ISO 12136²⁰ ».

En pratique, seul l'essai à la bombe calorimétrique permet l'évaluation du pouvoir calorifique supérieur (PCS) et par calcul du pouvoir calorifique inférieur (PCI), correspondant à la chaleur théorique obtenue (à volume constant ou pression constante) par combustion complète de la substance combustible

Les calorimètres non adiabatiques de laboratoires tels que le cône calorimètre ou le FPA, donnent la chaleur effective de combustion dans des conditions expérimentales caractéristiques de combustion en conditions d'incendie, lesquelles peuvent s'éloigner parfois considérablement des conditions d'une combustion complète, donc des valeurs PCI ou PCS. Lorsque les rendements de combustion en condition d'incendies bien ventilés sont très bons (voisins de 1), les valeurs mesurées au FPA (basées sur le principe de Thornton), peuvent s'approcher de près des chaleurs de combustion théoriques - plutôt du PCI, dans la mesure où la combustion en condition d'incendie ne favorise pas la condensation de l'eau. Par ailleurs, les énergies mesurées avec ces équipements ont un sens au regard de la problématique concernée (risque de propagation d'incendie avec des matières de type LC et SLC).

b) Approches analytiques basées sur l'utilisation de modèles corrélatifs

Des méthodes prédictives des chaleurs théoriques de combustion PCI/PCS dont les domaines d'application sont variables ont été développées par le passé et peuvent parfois éviter le recours à l'expérimentation. La plupart d'entre elles sont décrites dans la littérature²¹, l'applicabilité de certaines d'entre elles est discutée en parallèle des résultats expérimentaux dans ce chapitre.

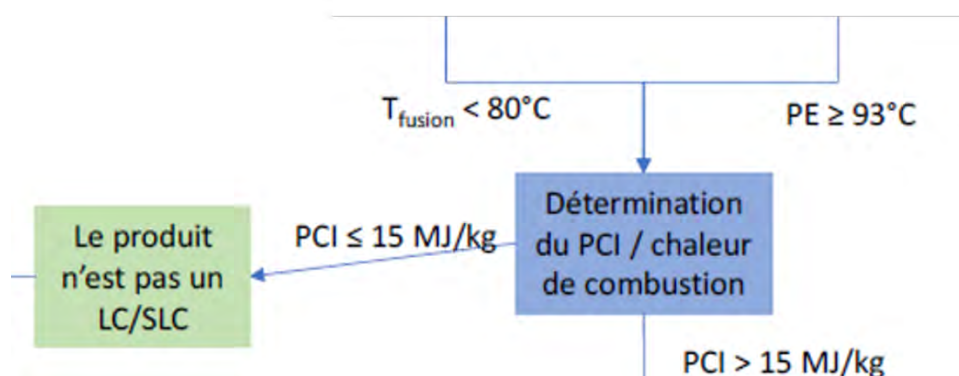


Figure 38 : Partie du logigramme LC/SLC relative à la détermination du PCI

¹⁸ ISO 1716:2018 Essais de réaction au feu de produits. Détermination du pouvoir calorifique supérieur (valeur calorifique)

¹⁹ ISO 5660-1:2015 Essais de réaction au feu Débit calorifique, taux de dégagement de fumée et taux de perte de masse, Partie 1: Débit calorifique (méthode au calorimètre à cône) et taux de dégagement de fumée (mesurage dynamique)

²⁰ ISO 12136:2011 Essais de réaction au feu, Mesurage des propriétés des matériaux au moyen d'un appareillage de propagation du feu

²¹ G. Marlair, C. Cwiklinski, A. Tewarson, An analysis of some practical methods for estimating heats of combustion in fire safety studies, Proceedings of the 8th International Fire Science and Engineering Conference 'Interflam 99', Edinburgh, Scotland, June 29th- July 1st, 1999, Interscience Comm. Ltd, UK

NOTE : la norme ISO 1716¹⁸ présente une méthode destinée à être appliquée à des produits solides et spécifie que les liquides peuvent être soumis à l'essai en utilisant un équipement similaire et selon les conditions spécifiées dans l'ASTM D240²² comme décrit dans l'IEC 61039²³ en utilisant l'équipement d'essai de l'ISO 1928²⁴. Cette dernière norme précise qu'elle s'applique aux combustibles minéraux solides et permet la détermination du pouvoir calorifique supérieur selon la méthode à la bombe calorimétrique.

3.4.1 PCI calculé à partir de la valeur du PCS obtenue en bombe calorimétrique

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) est la quantité de chaleur (eau de combustion considérée à l'état liquide) théoriquement dégagée par la combustion complète de l'unité de masse ou de volume d'un combustible donné. Le PCS peut être mesuré à l'aide d'une bombe calorimétrique. Une fois cette valeur obtenue, il est possible de déterminer par le calcul la valeur du PCI, via une correction intégrant la teneur en hydrogène du produit.

Le PCS se distingue du PCI par la prise en compte de la chaleur latente associée à la condensation de l'eau émise à l'état vapeur, lors de la réaction de combustion (sous réserve de la présence de l'élément hydrogène dans le produit considéré). Dans certaines applications pour lesquelles aucun système de condensation n'est utilisé pour récupérer la chaleur latente associée au changement d'état physique de l'eau, le PCI sera ainsi une valeur de référence plus proche de la quantité de chaleur réellement utilisable par la combustion (ex. chaudière à gaz classique, par rapport à chaleur à gaz « à condensation »).

3.4.1.1 Description du dispositif d'essais

Le PCS est mesuré à l'aide d'un calorimètre de la société Parr Instrument (Parr 6100 calorimeter) (**Figure 39a**), suivant la norme ISO 1928²⁴, en utilisant une bombe calorimétrique 1108 (inox stabilisé colombium). Il s'agit d'un calorimètre commercial de type isopéribolique (plus particulièrement la bombe calorimétrique) autrement dit un calorimètre dans lequel un faible échange contrôlé de chaleur est permis.

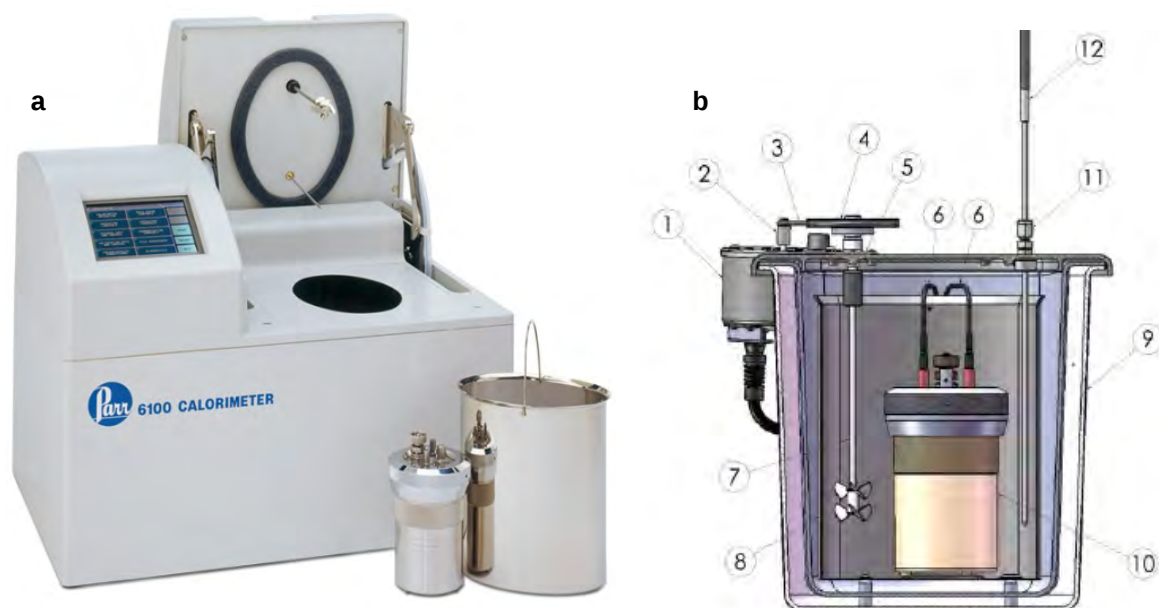


Figure 39: Cliché photographique du calorimètre Parr 6100 (a) et schéma en coupe du calorimètre prêt pour essai (b).

²² ASTM D240-19 Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter

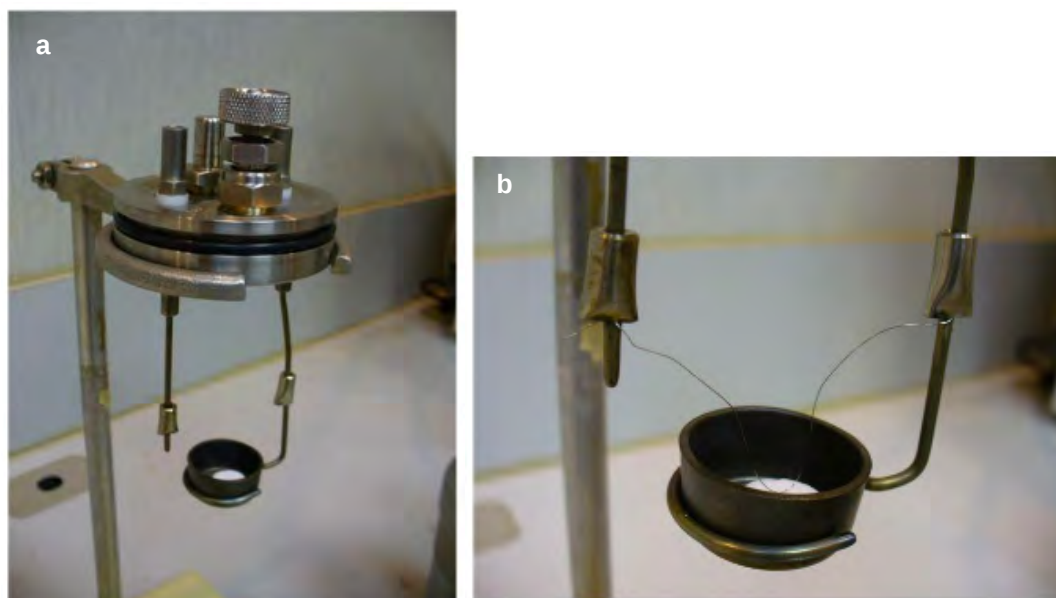
²³ IEC 61039:2008 Classification of insulating liquids

²⁴ ISO 1928:2020 Charbon et coke, Détermination du pouvoir calorifique supérieur

Le calorimètre est constitué, notamment, des éléments suivants (**Figure 39b**).

- Bombe (10) dans laquelle la réaction procède. Cette bombe calorimétrique possède des parois épaisses en acier inoxydable pour supporter les hautes pressions. La bombe est reliée à un système électrique (6) qui permet d'amorcer la réaction ;
- Enceinte isolante (9) contenant un réservoir rempli d'eau (8) dans laquelle plonge la bombe calorimétrique et le détecteur de température (11). Un agitateur (7) assure l'homogénéité de la température de l'eau dans ce réservoir. Celui-ci est plaqué de chrome pour diminuer l'échange de chaleur par radiation entre l'eau à l'intérieur du réservoir et le milieu extérieur ;
- Thermistance (11) utilisée comme capteur pour mesurer la température de l'eau. La thermistance est connectée dans un pont de Wheatstone qui transforme la variation de résistance en variation de potentiel pouvant être lue par une interface A/D. Cette variation de potentiel est étalonnée pour correspondre à une variation de température.

L'échantillon est placé à l'intérieur d'un creuset (ou de gélule pour les liquides très volatils) (**Figure 40a**), lui-même disposé sur le support interne de la bombe calorimétrique. Un fil fusible (Parr 45C10) est raccordé aux deux électrodes et ensuite positionné au contact de la partie supérieure de l'échantillon dans le cas d'un échantillon solide, ou juste au-dessus de la surface dans le cas d'un échantillon liquide (**Figure 40b**).



*Figure 40: Exemple de positionnement de l'échantillon, du creuset (a) et du fil de mise à feu (b)
(source : Parr Instrument)*

La bombe calorimétrique est fermée puis remplie en oxygène et est ensuite immergée dans l'eau contenue dans le réservoir puis raccordée au système électrique (**Figure 41**).



Figure 41: Positionnement de la bombe calorimétrique au sein du réservoir (source : Parr Instrument)

Une portion pesée de l'échantillon pour analyse du combustible solide ou liquide est brûlée dans de l'oxygène sous haute pression, dans une bombe calorimétrique dans des conditions spécifiées. La capacité calorifique effective du calorimètre est établie par des essais d'étalonnage par la combustion d'acide benzoïque certifié, dans des conditions similaires, indiquées dans le certificat. L'augmentation de température corrigée est établie à partir d'observations de la température avant, durant et après la réaction de combustion.

Le PCS est calculé à partir de l'augmentation de température corrigée et de la capacité calorifique effective du calorimètre, en prenant en compte les apports de l'énergie d'allumage, de la combustion du (des) fil(s) de mise à feu et des effets thermiques des réactions secondaires telles que la formation d'acide nitrique.

Le PCI peut être calculé, en supposant que les produits soient totalement combustibles, secs et sans cendres, à partir de la valeur expérimentale du PCS suivant la formule :

$$\text{PCI (MJ/kg)} = \text{PCS} - 21,96 * x_{\text{hydrogène}} \quad (1)$$

Où $x_{\text{hydrogène}}$ est la fraction massique de l'élément hydrogène dans le produit, obtenue par analyse élémentaire (cf. Annexe).

3.4.1.2 Résultats d'essais

Pour les essais de détermination du PCS, les essais ont été doublés et le PCS retenu correspond à la moyenne de deux mesures sous réserve d'un écart inférieur à 10 % entre celles-ci. Si l'écart est supérieur à 10 %, une troisième mesure est réalisée et devra se situer à ± 10 % de l'une des deux précédentes mesures. Si tel est le cas, la valeur retenue est la moyenne des deux mesures cohérentes.

Les résultats des essais effectués sur les produits sont reportés dans le tableau suivant (**Tableau 9**).

Echantillons	Valeurs issues des mesures d'essais à la bombe calorimétrique (ISO 1928)	
	PCS (MJ/kg)	PCI (calculé à partir du PCS mesuré) (MJ/kg)
Produit 1 (22AW045)	19,36	17,96
Produit 2 (22AW051)	20,47	19,09
Produit 3 (22AW055)	15,0	14,0
Produit 3bis (22AW055B)	14,6	13,63
Produit 4 (22AW059)	26,08	25,44
Produit 4bis (22AW059B)	24,79	23,21

Tableau 9: Résultats des essais de détermination expérimentale du PCS (bombe calorimétrique) et du PCI (calculé à partir des résultats de PCS obtenus en bombe calorimétrique et du facteur de correction associée à la teneur en hydrogène)

Les valeurs de PCI indiquées dans le tableau ont été calculées à partir du PCS et d'un facteur de correction sur la teneur en hydrogène (cf. § 3.4.3), et donc à partir des résultats d'analyses élémentaires des échantillons, transmises par la société S et fournies en annexe de ce rapport.

D'après ce tableau et en se basant sur le logigramme, seules les valeurs de PCI des Produit 3 (14,0 MJ/kg) et Produit 3bis (13,63 MJ/kg) sont inférieures ou égales au seuil des 15 MJ/kg.

3.4.2 PCI comparé à la chaleur effective de combustion mesurée au calorimètre de Tewarson (autre nom du FPA)

3.4.2.1 Description du dispositif expérimental

La **Figure 42** présente le schéma fonctionnel de l'installation du calorimètre FPA (Fire Propagation Apparatus) ainsi que les différents équipements permettant de caractériser les gaz de pyrolyse et les fumées en cas de combustion. Cet appareil est décrit dans la norme ISO 12136.

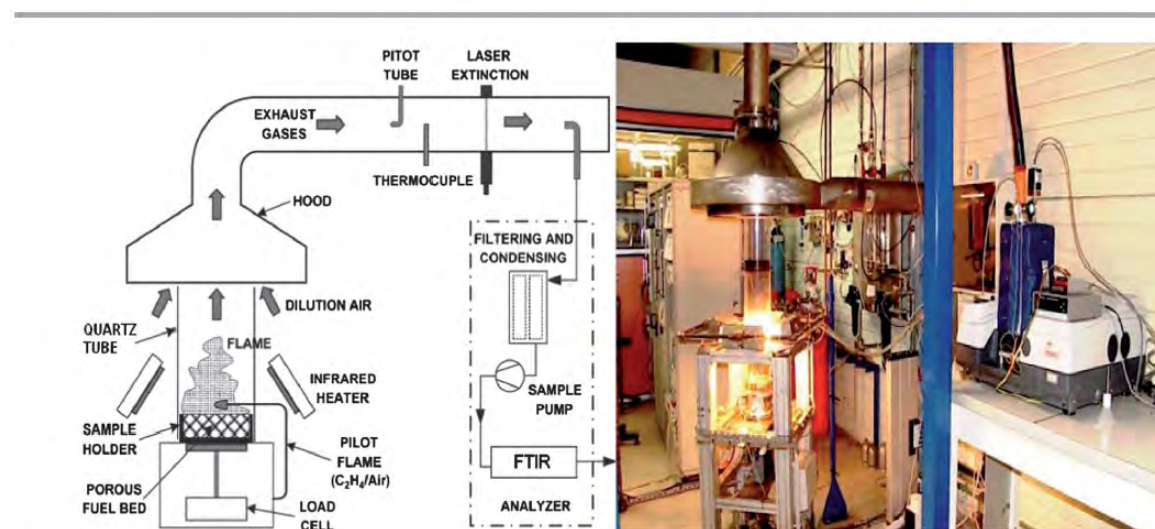


Figure 42 : Schéma fonctionnel (à gauche) et vue photographique du calorimètre FPA

L'air de combustion est injecté en amont de la chambre de combustion à un débit de 12 Nm³/h complété par un air de dilution en aval de la zone de combustion permettant une homogénéisation des gaz au niveau de la veine de mesure située dans la canalisation d'extraction des fumées dont le débit au global est régulé à 80 Nm³/h. L'échantillon est soumis à un échauffement calibré via un flux imposé sur la surface de l'échantillon à l'aide de quatre panneaux radiants émettant un flux radiatif de 0 à 50 kW/m².

Les gaz issus de la conversion thermochimique sont collectés dans le conduit de cheminée. Il est à noter que l'air injecté en amont est sec, c'est-à-dire dépourvu de vapeur d'eau, alors que l'air en aval est de l'air ambiant.

Des moyens de mesure en continu permettent de caractériser la température et la composition chimique des gaz au cours du temps :

- CO, CO₂ : analyseur par absorption Infra Rouge non dispersif (NDIR) ;
- O₂ : analyseur paramagnétique ;
- Hydrocarbures totaux (Hct) : analyseur à ionisation de flammes (FID) ;
- Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour la quantification des gaz acides, la confirmation des valeurs pour oxydes de carbones et de nombreux autres composés dont certains COV.

Afin de déterminer les paramètres de combustion du produit, les mesures suivantes ont été réalisées :

- perte de masse ;
- débit calorifique et énergie totale libérée par la combustion par intégration;
- caractérisation des gaz de combustion ;
- température des fumées.

3.4.2.2 Résultats d'essais

Les essais au calorimètre FPA ont été effectués selon les hypothèses suivantes :

- source d'inflammation : flamme pilote 1 cm au-dessus de la coupelle,
- flux de chaleur externe en surface d'échantillon de 50 kW/m²,
- échantillon d'environ 25 g de produit mis dans une coupelle en acier inox de diamètre 108 mm,
- débit d'air comburant : 12 Nm³/h,
- débit d'extraction des fumées : 80 Nm³/h.

Deux essais ont été réalisés afin de vérifier la répétabilité des mesures. Les résultats sont présentés dans le Tableau 10.

Echantillons	Valeurs issues des mesures d'essais au FPA	
	Chaleur effective de combustion (MJ/kg)	PCI (calculé à partir du PCS mesuré) (MJ/kg)
Produit 1 (22AW045)	16,4	17,96
Produit 2 (22AW051)	16,4	19,09
Produit 3 (22AW055)	11,7	14,0
Produit 3bis (22AW055B)	non mesuré	13,63
Produit 4 (22AW059)	19,4	25,44
Produit 4bis (22AW059B)	non mesuré	23,21

Tableau 10 : Résultats des essais de détermination expérimentale de la chaleur effective de combustion (calorimètre FPA) et du PCI (calculé à partir du PCS mesuré)

3.4.3 PCI calculé à partir de la formule de Boie

Le PCS peut être déterminé par le calcul à partir de la formule de Boie suivant la formule :

$$\text{PCS (MJ/kg)} = 35,160 * x_{\text{carbone}} + 116,225 * x_{\text{hydrogène}} - 11,090 * x_{\text{oxygène}} + 6,28 * x_{\text{azote}} + 10,485 * x_{\text{soufre}} \quad (2)$$

Où x_{carbone} , $x_{\text{hydrogène}}$, $x_{\text{oxygène}}$, x_{azote} , et x_{soufre} sont les fractions massiques des éléments respectifs dans le produit, obtenues dans ce rapport par analyse élémentaire (cf. Annexe).

Ensuite, comme évoqué précédemment, il est possible de déterminer le PCI par calcul selon (1) décrit au paragraphe (§3.4.1.1).

A noter ici qu'une précaution s'impose sur l'utilisation de la formule de Boie qui, bien que robuste, n'a pas été validée sur ce type de produits et requiert donc de considérer des incertitudes à minima de l'ordre de 10 %, voire davantage suivant les compositions réelles.

Les PCI et PCS ont été calculés pour les différents échantillons S et reportés ci-dessous (**Tableau 11**).

Echantillons	Valeurs issues de la formule de Boie	
	PCS calculé par formule de Boie à partir analyse élémentaire (MJ/kg)	PCI (calculé à partir du PCS issu de la formule de Boie) (MJ/kg)
Produit 1 (22AW045)	13,3	11,89
Produit 2 (22AW051)	12,91	11,52
Produit 3 (22AW055)	9,78	8,77
Produit 3bis (22AW055B)	9,67	8,68
Produit 4 (22AW059)	21,39	19,81
Produit 4bis (22AW059B)	21,39	19,81

Tableau 11 : Résultats des essais de détermination par le calcul du PCS via la formule de Boie et du PCI (à partir des résultats de PCS théoriques et du facteur de correction sur la teneur en hydrogène)

3.4.4 Comparaison des valeurs de PCI et chaleurs de combustion

Les différentes valeurs de PCI et chaleurs de combustion déterminées au moyen des différentes méthodes mentionnées précédemment, sont reportées dans le **Tableau 12**, et appellent les remarques suivantes :

- les valeurs de PCI calculées à partir des valeurs mesurées à la bombe calorimétrique sont systématiquement les plus élevées ;
- les valeurs de PCI obtenues à partir de la bombe calorimétrique comparées aux chaleurs effectives de combustion sont dans chaque cas supérieures. Donc si la chaleur effective de combustion est déjà supérieure au critère du logigramme ($> 15 \text{ MJ/kg}$), il est inutile de mesurer ou déterminer le PCI si la chaleur de combustion est connue. Ce résultat s'explique par le fait que le PCS est une mesure de l'énergie lors de la combustion complète de l'échantillon alors que la chaleur effective de combustion introduit une notion de rendement de réaction ;
- les valeurs de PCS et PCI déduites à partir de la formule de Boie sont systématiquement inférieures d'environ 15 % (Produit 4bis) à 40 % (Produit 2) à celles obtenues à partir de la bombe calorimétrique.

Echantillons	Valeurs issues des mesures d'essais à la bombe calorimétrique (ISO 1928)		Valeurs issues de la formule de Boie		Valeurs issues des mesures d'essais au FPA
	PCS (MJ/kg)	PCI (calculé à partir du PCS mesuré) (MJ/kg)	PCS calculé par formule de Boie à partir analyse élémentaire (MJ/kg)	PCI (calculé à partir du PCS issu de la formule de Boie) (MJ/kg)	Chaleur de combustion (MJ/kg)
Produit 1 (22AW045)	19,36	17,96	13,3	11,89	16,40
Produit 2 (22AW051)	20,47	19,09	12,91	11,52	16,40
Produit 3 (22AW055)	15,0	14,0	9,78	8,77	11,70
Produit 3bis (22AW055B)	14,6	13,6	9,67	8,68	non déterminé
Produit 4 (22AW059)	26,08	25,44	21,39	19,81	19,40
Produit 4bis (22AW059B)	24,79	23,21	21,39	19,81	non déterminé

Tableau 12 : Comparaison des différents résultats de PCI (calculé via la formule de Boie à partir des résultats de PCS en bombe calorimétrique, des PCS théoriques) et de la chaleur effective de combustion.

Ainsi, sans aucune donnée expérimentale, la valeur du PCI, déterminée depuis le PCS calculé à partir de la formule de Boie, pourrait fournir en première approche une indication sur la possibilité ou non d'un produit comme étant susceptible d'être SLC / LC, mais seulement sous réserve de rajouter un facteur d'incertitude sur la mesure d'au moins 30 %, en se basant sur les résultats obtenus à partir de ces échantillons (entre 33,8 % et 39,7 % d'écart pour les Produit 1, 2, 3 et 3bis).

Cette approche permettrait, dans un premier temps, d'effectuer une évaluation des substances des industriels. Cependant, au-delà d'une valeur seuil pouvant être basée sur celle du logigramme actuel de 15 MJ/kg, et du facteur d'incertitude évoqué auparavant de 30 %, il conviendrait pour rester dans un cadre conservatif et aller dans un plus grand sens de la sécurité, de s'assurer de la valeur du PCI à partir d'une donnée déterminée expérimentalement. Cette détermination pourrait être réalisée via la bombe calorimétrique, car les valeurs de PCI obtenues à partir de cet essai (dont la méthode est basée sur une norme internationale (ISO 1928²⁴)) sont les plus élevées.

D'autres corrélations (que la formule de Boie) existent et mériteraient d'être testées sur des produits aussi spécifiques que les produits de type silicone, et ceci en raison des échanges énergétiques liés à la réactivité du silicium (combustion de Si métal de l'ordre de 30 MJ/kg) et non pris en compte dans la formule. Un modèle QSPR s'inspirant de la formule de Boie mais corrélé sur une base de données de mesures des PCS/PCI de produits de ce type à la bombe calorimétrique permettrait d'optimiser cette approche.

3.5 Synthèse sur le classement LC/SLC des produits siliconés

Les mesures réalisées permettent de déterminer, pour chacun des produits, si celui-ci doit être considéré comme un LC/SLC ou non sur la base des essais à petite échelle. Ces résultats sont synthétisés dans le **Tableau 13**.

Produit	Température de fusion	PCI	Classement	Commentaire
Produit 1	> 80°C	17,96 MJ/kg	Non LC/SLC	Exclu par critère T fusion
Produit 2	> 80°C	19,09 MJ/kg	Non LC/SLC	Exclu par critère T fusion
Produit 3	< 80°C	14,0 MJ/kg	Non LC/SLC	Exclu par critère PCI
Produit 4	> 80°C	25,44 MJ/kg	Non LC/SLC	Exclu par critère T fusion

Tableau 13 : Synthèse des essais et classement des produits.

3.6 Réflexions complémentaires

A défaut de disposer d'un essai à grande échelle conforme au protocole LC/SLC, des essais complémentaires à petite échelle ont été réalisés pour mieux comprendre le comportement au feu des produits testés.

3.6.1 Détermination d'une valeur seuil de PCI obtenue à partir des résultats en bombe calorimétrique

A partir des données expérimentales de PCI issues de la bombe calorimétrique (**Tableau 13**), trois groupes de produits se distingueraient :

- PCI < 15 MJ/kg (Produit 3 et Produit 3bis),
- 15 MJ/kg < PCI < 20 MJ/kg (Produit 1 et Produit 2),
- PCI > 20 MJ/kg (Produit 4 et Produit 4bis).

Deux types d'essais (supplémentaires) ont été réalisés pour savoir s'il existe une différence de comportement entre ces échantillons. Il s'agit d'essais de réaction des échantillons soumis à une contrainte thermique directe : une flamme nue telle que celle produite par un brûleur à gaz. Pour consolider cette approche sur la base de protocole d'essais éprouvés, la méthode d'épreuve N.1 du Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU²⁵ et la méthode du creuset ouvert sur plaque chaude à 93°C (adaptée de la méthode de point d'éclair mais cette fois-ci avec un brûleur à gaz au lieu d'une flamme pilote) ont été appliquées.

3.6.2 Epreuve N.1 du Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU (Inflammabilité des solides)

3.6.2.1 Description de l'essai

L'épreuve est utilisée pour déterminer l'aptitude d'une matière solide sous forme de granulés, pulvérulente ou pâteuse, à propager la combustion en enflammant localement une traînée de produit par un moyen approprié, tel qu'une flamme chaude (température minimale 1000°C) produite par un brûleur à gaz (diamètre minimal 5 mm) ou un fil chauffé à 1000°C, d'environ 250 mm de long sur 20 mm de large et 10 mm de haut, obtenue au moyen d'un moule de section triangulaire défini (**Figure 43**) et en mesurant la durée de combustion de la traînée.

²⁵ UN Manual of Tests and Criteria (ST/SG/AC.10/11/Rev.8, 2024, § 32.2.4)

Cet essai se rapproche, dans l'esprit, de l'essai à grande échelle spécifié dans le protocole LC/SLC pour lequel une source d'inflammation significative doit conduire après formation de la nappe, à l'inflammation de celle-ci. Ici la trainée peut être vue comme une représentation d'une dimension caractéristique de la nappe, si l'incendie se propage le long de la trainée, il est fort probable qu'en cas de formation de nappe, celle-ci s'enflamme.

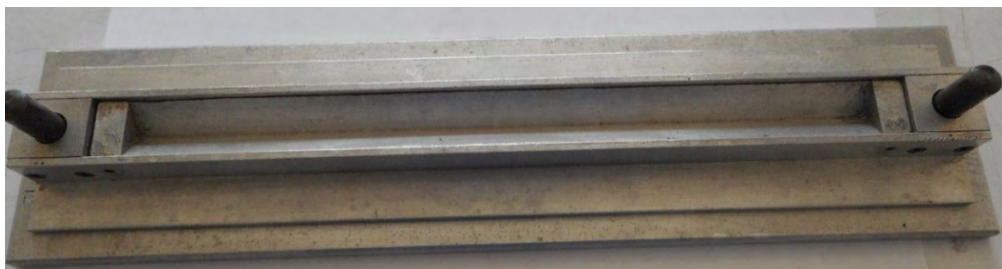


Figure 43 : Cliché photographique du moule de section triangulaire

Une plaque étanche, non combustible et de faible conductivité thermique (**Figure 44**) est utilisée pour soutenir l'échantillon sur toute sa longueur.



Figure 44 : Cliché photographique de l'échantillon déposé sur la plaque étanche, non combustible et de faible conductivité

L'épreuve est initiée par un essai préliminaire (épreuve de présélection) qui est effectué afin de déterminer si, après inflammation, une propagation de la combustion de la trainée de poudre est observée ou non sur 200 mm. Dans l'affirmative, un essai complet (épreuve de vitesse de combustion) est effectué pour déterminer la vitesse de combustion sur 100 mm. Dans le cas contraire, la procédure d'essai est arrêtée.

3.6.2.2 Résultats des essais

Dans tous les cas, les échantillons ne s'enflamment pas sous l'action d'une flamme produite par un brûleur à gaz et ne propagent donc pas la combustion (**Figure 45 à Figure 48**).

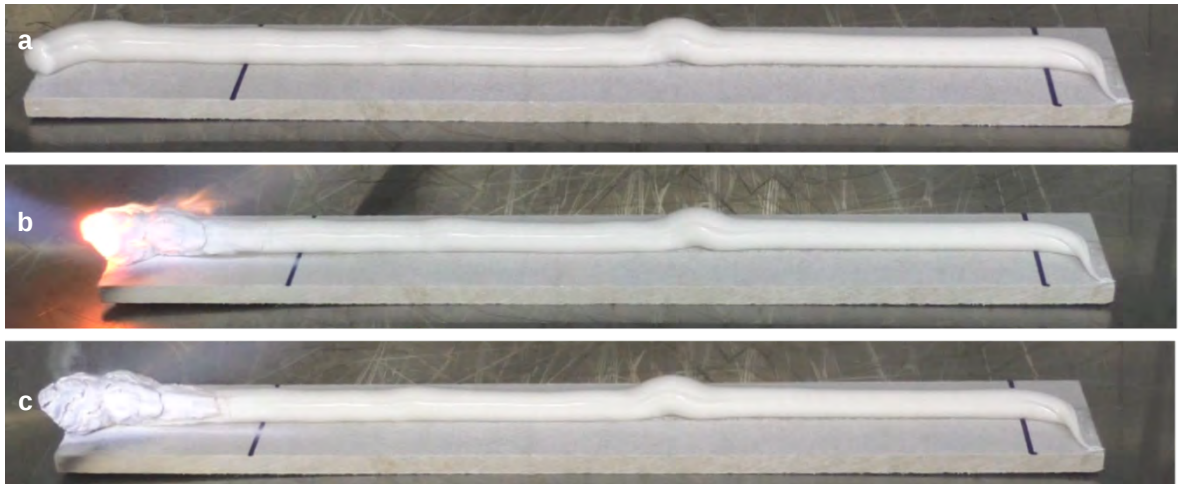


Figure 45 : Clichés photographiques du Produit 1 soumis à l'essai de propagation de l'épreuve N.1 avant essai (a), lors de la phase d'allumage (b) et en fin d'essai (c)

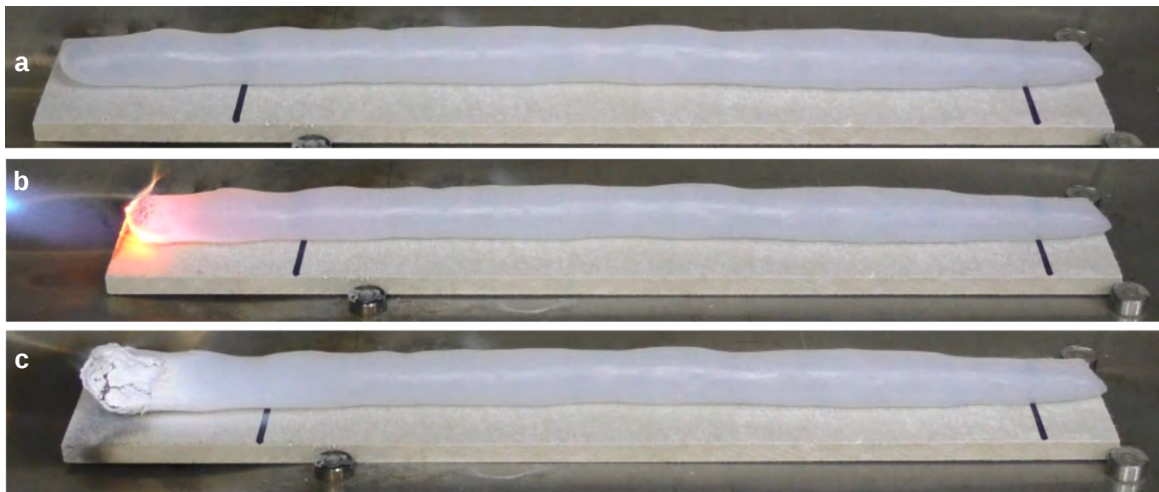


Figure 46 : Clichés photographiques du Produit 2 soumis à l'essai de propagation de l'épreuve N.1 avant essai (a), lors de la phase d'allumage (b) et en fin d'essai (c)



Figure 47 : Clichés photographiques du Produit 3 soumis à l'essai de propagation de l'épreuve N.1 avant essai (a), lors de la phase d'allumage (b) et en fin d'essai (c)



Figure 48: Clichés photographiques du Produit 4 soumis à l'essai de propagation de l'épreuve N.1 avant essai (a), lors de la phase d'allumage (b) et en fin d'essai (c)

Cette méthode d'essai ne permet donc pas de discriminer les échantillons au sens de la définition d'une valeur de seuil d'énergie calorifique.

NOTE : ce test s'appliquant également aux substances pâteuses, la décision a été prise de l'éprouver sur le Produit 3, bien que celui-ci ait été reconnu précédemment comme un produit liquide sur la base des essais ASTM D 4359, car il est le seul produit (avec le Produit 3bis) à posséder un PCI < 15 MJ/kg, et pourrait apporter une réponse sur le critère des 15 MJ/kg ou 20 MJ/kg.

3.6.3 Test méthode point d'éclair adaptée « passe / ne passe pas » à 93°C

Dans ce test, nous avons reproduit la méthode proposée précédemment, mais cette fois-ci avec un brûleur à gaz plutôt qu'une flamme pilote, dont la flamme est beaucoup plus énergétique :

- Brûleur à gaz : diamètre minimal de flamme de 5 mm et longueur de la zone bleue de la flamme de 10 à 20 mm ;
- Flamme pilote : diamètre maximal de 4,8 mm et longueur de quelques millimètres.

Lorsque le Produit 1 est chauffé à 93°C et soumis à la flamme d'un brûleur à gaz, durant au moins 3 s, il s'enflamme et la combustion n'est entretenue que quelques secondes (< 5 s) puis la flamme s'éteint d'elle-même (**Figure 49**). Ce comportement a été constaté à la suite de plusieurs tentatives d'inflammabilité. De manière plus générale, le comportement de résistance à la flamme des silicones est bien connu et a déjà été documenté y compris sur le caractère de retardateur de flamme²⁶.



²⁶ doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.019

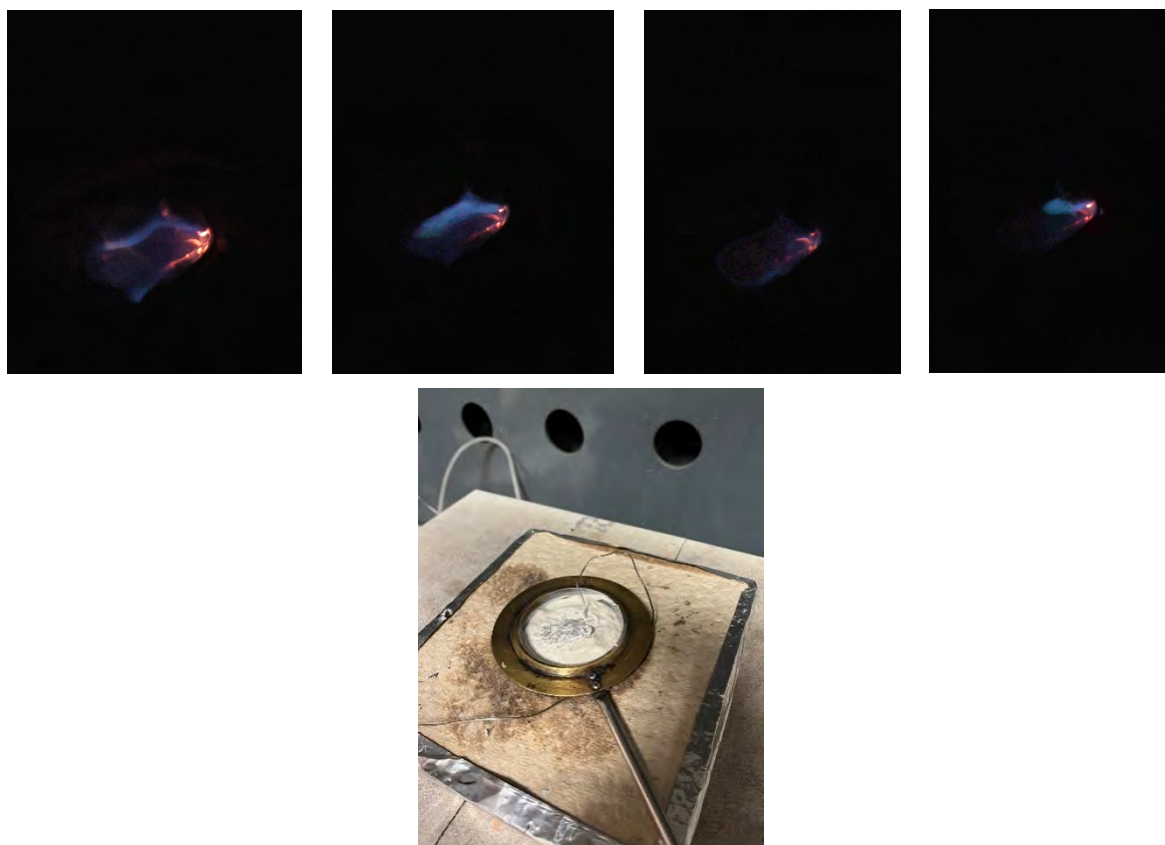


Figure 49 : Clichés photographiques du Produit 1 au cours de l'essai de test passe/ne passe pas sur plaque chaude à 93°C

Quand le Produit 2 est soumis pendant plusieurs secondes à la flamme du brûleur à gaz, il s'enflamme et après retrait de la flamme entretient une combustion pendant au maximum pendant 3 s (**Figure 50**), et ce à plusieurs reprises.

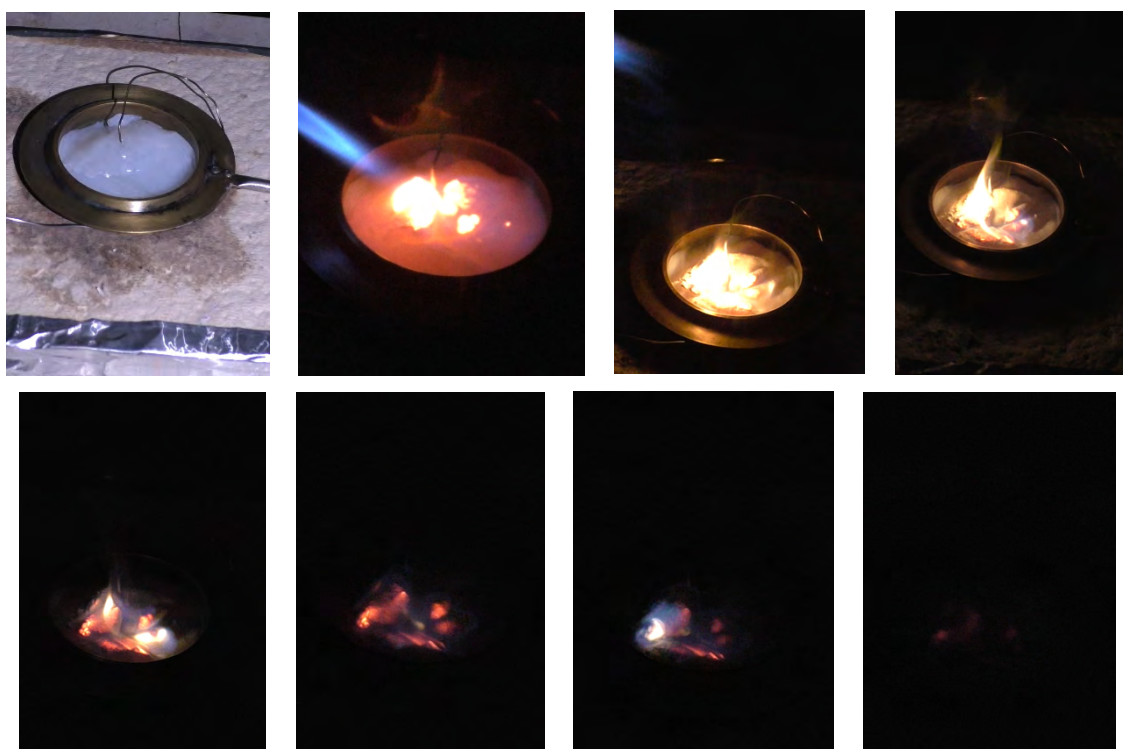




Figure 50 : Clichés photographiques du Produit 2 au cours de l'essai de test passe/ne passe pas sur plaque chaude à 93°C

Dans le cas du Produit 3bis, aucune inflammation n'est observée (**Figure 51**).

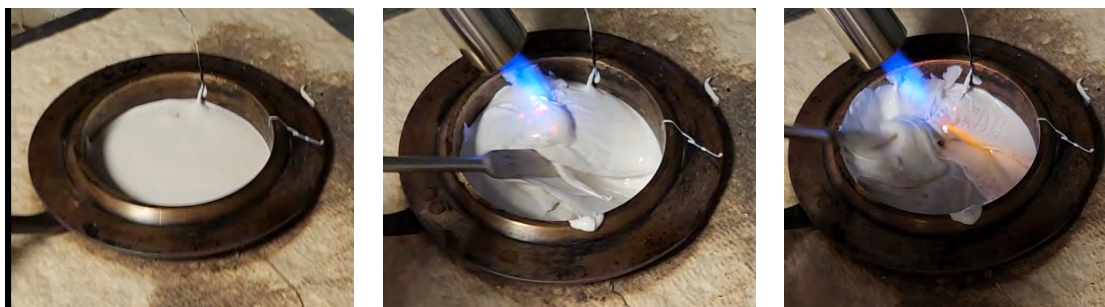


Figure 51 : Clichés photographiques du Produit 3bis soumis à l'essai de test « passe/ne passe pas » sur plaque chaude à 93°C

En revanche, à 93°C, le Produit 4bis s'enflamme dès la présentation de la flamme du brûleur à gaz et une combustion auto-entretenu est observée par suite du retrait du brûleur durant plus de 50 s (**Figure 52**).

Celle-ci doit d'ailleurs être stoppée manuellement à l'aide du couvercle du dispositif d'essai prévu à cet effet.





Figure 52 : Clichés photographiques du Produit 4bis au cours de l'essai de test passe/ne passe pas sur plaque chaude à 93°C

En outre, des tests complémentaires effectués sur le Produit 4bis ont démontré une inflammation dès 44,6°C (sans agitation du produit) avec une flamme pilote et une combustion auto-entretenu dès 48°C.

Au cours de ces essais - non normés - une réactivité significativement différente des produits a pu être mise en évidence lorsqu'ils sont exposés à une contrainte thermique sous forme de flamme nue énergétiquement plus élevée que celle d'une flamme pilote, telle que celle dédiée à un dispositif de point d'éclair.

4 Nouvelle proposition de logigramme

Basé sur l'ensemble des résultats de ce rapport, portant sur un total de 4 à 6 produits siliconés testés (selon les essais et la période d'essais – les produits 3 et 3bis, 4 et 4bis étant reconnus comme équivalents par la société S), de la société S, un logigramme LC / SLC permettant de répondre spécifiquement au cas des produits siliconés peut donc être proposé.

Afin de ne pas créer un logigramme dédié uniquement à la famille des produits siliconés, il a été décidé d'intégrer dans le logigramme déjà existant les spécificités liées aux produits siliconés (**Figure 53**). De plus, ce logigramme apporte des clarifications sur les tests à réaliser sans remettre en cause les critères de classement déjà établis. La détermination de l'état de la matière, de la température de fusion et du point d'éclair ayant, pour certains essais, mis en évidence des problématiques de mesure, pouvant s'avérer parfois opérateur-dépendant, il a été finalement convenu de ne pas les réaliser pour « rentrer » systématiquement dans le logigramme au niveau du calcul du PCI.

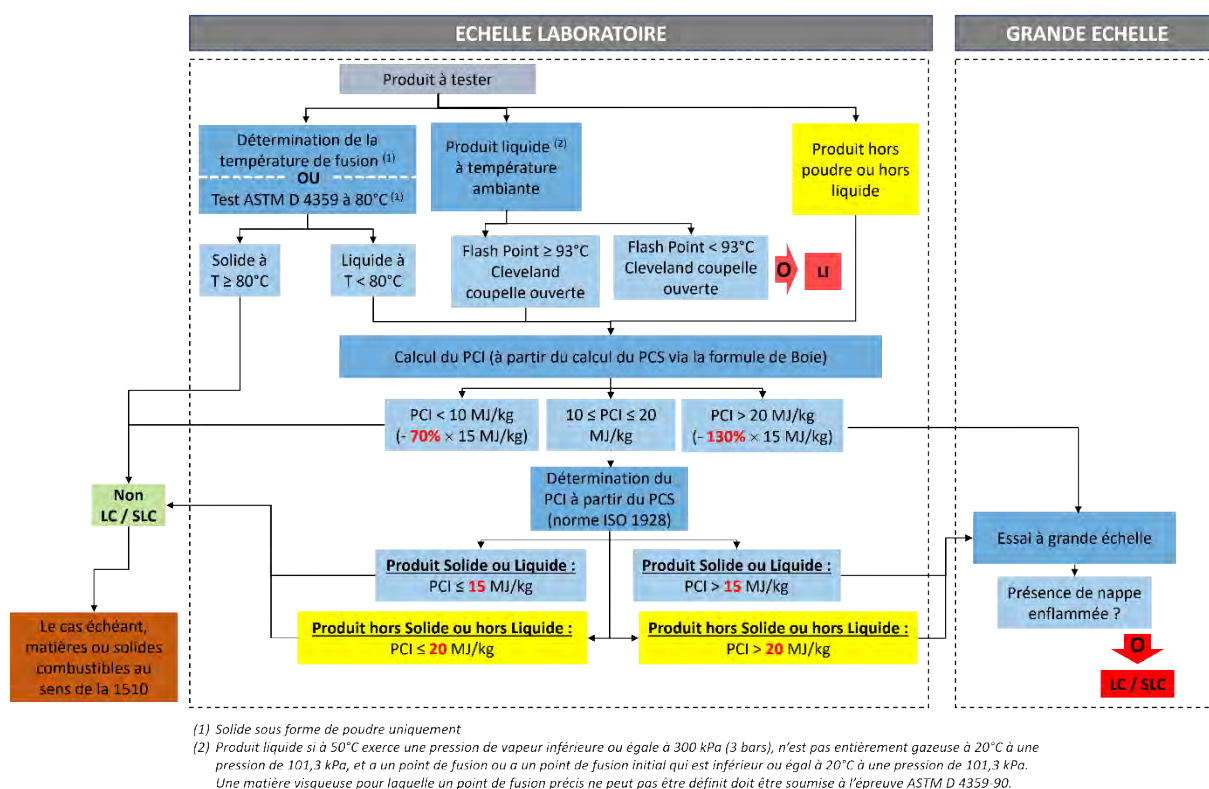


Figure 53 : Proposition du logigramme LC/SLC basée sur les résultats d'essais des échantillons siliconés de la société S

Les mises à jour sur le retour d'expérience ont donc été effectuées sur le logigramme actuel et la famille des produits siliconés est ici identifiée comme appartenant aux « produits hors solides ou hors liquides » au sens des définitions suivantes :

- Solide sous forme de poudre uniquement (1),
- Produit liquide si à 50°C exerce une pression de vapeur inférieure ou égale à 300 kPa (3 bars), n'est pas entièrement gazeuse à 20°C à une pression de 101,3 kPa, et à un point de fusion ou à un point de fusion initial qui est inférieur ou égal à 20°C à une pression de 101,3 kPa (2).

Par suite de la réunion de travail tripartite (MTE, Ineris, Société S) du 28/03/2024, relative à l'analyse de ces résultats d'essais et la modification du logigramme, un consensus portant sur une nouvelle proposition de logigramme a été atteint et est présentée ci-après (**Figure 54**).

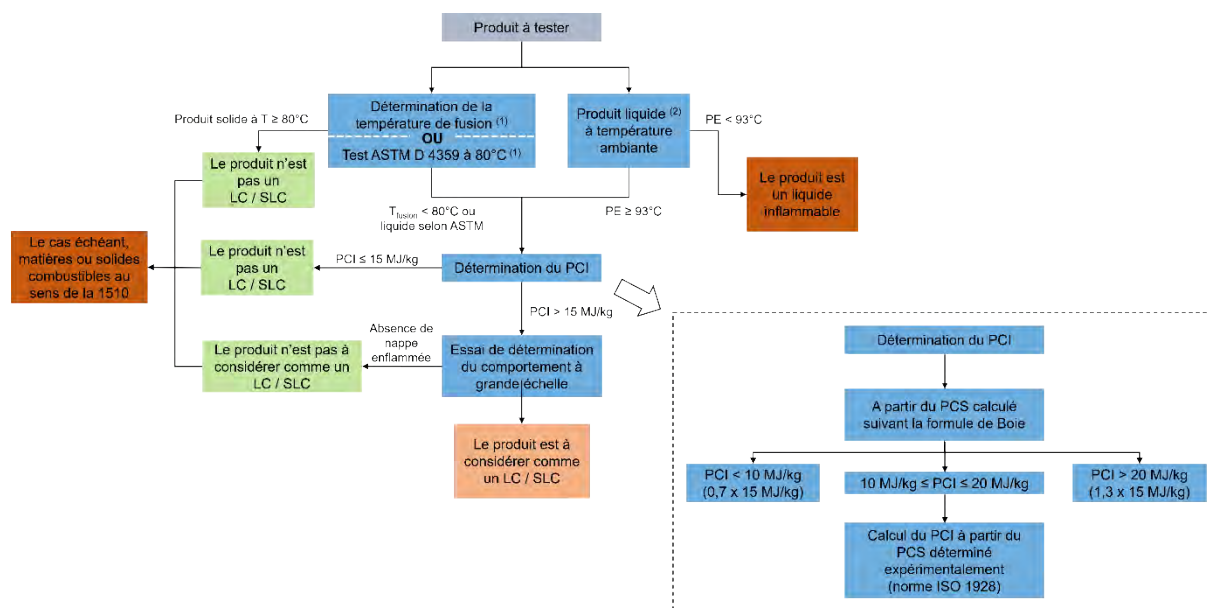


Figure 54 : Proposition finale du logigramme LC/SLC suite à la réunion du 28/03/2024

Il est important ici de rappeler en conclusion, que ce n'est pas parce qu'un produit n'est pas SLC ou LC au sens de cette proposition de logigramme, et donc de l'arrêté « post-Lubrizol », qu'il n'est pas pour autant combustible suivant les exigences de la rubrique 1510.

De plus, en raison de la grande typologie existante des produits LC/SLC²⁷ (pâte à tartiner, PE-BD, beurre, paraffine, huile de palme, produits siliconés autre que ceux de la société S...), il conviendrait de confronter les éléments présentés dans ce rapport pour les produits siliconés à d'autres typologies de produits.

²⁷ https://aida.ineris.fr/sites/default/files/gesdoc/106049/Protocole%20LC%20SLC_v2ter.pdf

