



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES DE NANCY

LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE, CNRS UPR 6811

ECOLE DOCTORALE :
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

THESE

Présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Alexis VIGNES
Ingénieur en Génie des Procédés, ENSIC

Evaluation de l'inflammabilité et de l'explosivité des nanopoudres : une démarche essentielle pour la maîtrise des risques

Soutenue publiquement le 13 Octobre 2008 devant le jury composé de :

Président :	M. Serge WALTER	(Professeur ENSCMu-UHA, Mulhouse)
Rapporteurs :	M. Serge WALTER Mme Isabelle SOCHET	(Professeur ENSCMu-UHA, Mulhouse) (Professeur ENSIB Institut PRISME, Univ. Orléans, Bourges)
Examineurs :	M. Jacques BOUILLARD M. Olivier DUFAUD M. Laurent PERRIN M. Jean-Michel PETIT M. Dominique THOMAS	(Docteur-ingénieur INERIS, Verneuil-en-Halatte) (MdC ISI-UHP, Nancy) (Professeur ENSIC-INPL, Nancy) (Ingénieur expert INRS, Paris) (Professeur IUT-UHP, Nancy)

REMERCIEMENTS

Ce travail, financé par l'INERIS et l'ANRT, a été effectué pour partie au sein de l'unité Sécurité des Procédés de la Direction des Risques Accidentels à l'INERIS, en étroite collaboration avec le groupe de recherche en sécurité industrielle SISyPHe du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique à Nancy.

Je tiens ici à remercier chaleureusement l'ensemble de mes encadrants et directeurs de thèse pour leur confiance, leur disponibilité, leurs conseils avisés et leur chaleur humaine : M. Bouillard, de l'INERIS, M. Perrin, M. Dufaud et M. Thomas du LSGC.

Jacques Bouillard, en m'impliquant dès le départ dans le projet européen NANOSAFE 2 m'a donné l'opportunité rare de partager mon travail entre le monde académique, industriel et européen tout en me permettant de me sensibiliser au génie des procédés made in USA.

Je remercie Laurent Perrin, Olivier Dufaud, Dominique Thomas pour l'appui inconditionnel qu'ils m'ont prodigués du début à la fin, leur grande disponibilité et l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Je remercie également les rapporteurs de ce mémoire qui me font l'honneur de le juger ainsi que les examinateurs qui ont accepté de participer au jury.

Je remercie l'ensemble des membres du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique et tout particulièrement ceux du groupe SISyPHe, un grand merci également à Cécile Vallières du LSGC GPS pour tout ce qui a touché de près ou d'un peu plus loin les analyses thermiques. Je remercie enfin mes collègues de l'INERIS pour leur soutien tout au long de ces trois années de travail.

De manière plus amicale, je tiens à vous remercier vous qui m'avez accompagné pendant ces trois années : Lolo pour nos conversations « sécuritaires » tard dans la nuit, tes conseils, tes vannes et ta générosité, Olive mon sniper préféré pour ton oreille toujours attentive, ta gentillesse et ta disponibilité, Pipe (El Professore) et Ma(x)Gyver pour votre amitié inconditionnelle à Moscou, Bogota, Paris ou Nancy et enfin mention spéciale ;o) à Mama, Guix, Guitou, Wassi, MisterFab et Alex qui m'ont accompagné de près ou d'un peu plus loin pendant ces trois années.

Enfin, je ne saurai terminer sans remercier la femme qui partage ma vie depuis maintenant 8 ans. Merci pour ton amour, ton sourire et ton soutien quotidien et enfin... tes bons petits plats qui m'ont permis de rédiger allègrement ce manuscrit.

Merci à toutes et à tous...

TABLE DES MATIERES

NOTATIONS	11
INTRODUCTION	14
RÉFÉRENCES	20
CHAPITRE 1 : METHODOLOGIE, PROCEDURES ET APPAREILLAGES	21
1. LES PARAMETRES D'INTERET	22
1.1. Auto-échauffement des solides pulvérulents combustibles	22
1.1.1. Les conditions nécessaires à un auto-échauffement	22
1.1.2. Les principaux facteurs affectant les conditions d'apparition d'un auto-échauffement	22
1.2. L'explosion d'un nuage de poussière	23
1.2.1. Les conditions nécessaires à une explosion de poussières	23
1.2.2. Les principaux facteurs affectant les explosions de poussières	24
1.3. Sélection des paramètres d'intérêt	26
2. DESCRIPTION DES APPAREILLAGES ET DES PROCEDURES EXPERIMENTALES	28
2.1. Caractérisation physico-chimique des poudres	28
2.1.1. Sélection des appareillages adéquats	28
2.1.2. La granulométrie à diffraction laser	29
2.1.3. La spectroscopie à corrélation de photon	30
2.1.4. La pycnométrie hélium	31
2.2. Etude de l'auto-échauffement d'une poudre	33
2.2.1. Etude de la réactivité d'une poudre	33
2.2.2. Etude des conditions de stockage d'une poudre	37
2.3. Etude de l'explosivité d'une poudre	41
2.3.1. Etude de la sensibilité à l'inflammation	41
2.3.2. Etude de la sévérité d'explosion	44
3. SECURITE AU POSTE DE TRAVAIL	47
3.1. Contexte	47
3.2. Présentation de la démarche	48
4. SELECTION DES NANOPOUDRES ETUDIEES	51
4.1. Les noirs de carbone	51
4.2. Les nanotubes de carbone	51
4.3. L'aluminium nanométrique	52
5. REFERENCES	53
CHAPITRE 2 : CARACTERISATION DES NANOPOUDRES ETUDIEES	55
1. PROCEDES DE PRODUCTION DES NANOPOUDRES	56
1.1. Les nanotubes de carbone	56
1.2. Les noirs de carbone	57
1.3. L'aluminium nanométrique	57
2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES NANOPOUDRES ETUDIEES	58
2.1. La microscopie électronique	58
2.1.1. Les nanotubes de carbone MWNTs	58
2.1.2. Les noirs de carbone	59

2.1.3.	Les nanopoudres d'aluminium	60
2.2.	La granulométrie à diffraction laser	61
2.2.1.	Les nanotubes de carbone	61
2.2.2.	Les noirs de carbone	62
2.2.3.	L'aluminium nanométrique	63
2.3.	Surfaces spécifiques BET des nanopoudres	63
2.4.	La masse volumique des nanopoudres et leur diamètre BET	64
2.4.1.	La masse volumique des nanopoudres	64
2.4.2.	Diamètre BET des nanopoudres	65
3.	ETUDE DE L'AUTO-ECHAUFFEMENT D'UNE POUDRE	65
3.1.	Etude de la réactivité d'une poudre	65
3.1.1.	Les nanotubes de carbone	65
3.1.2.	Les noirs de carbone	73
3.1.3.	L'aluminium	75
3.2.	Etude de l'auto-échauffement des nanopoudres	78
4.	ETUDE DE L'EXPLOSIVITE DES NANOPOUDRES	80
4.1.	Préparation des échantillons	80
4.2.	Etude de la sensibilité à l'explosion des nanopoudres	80
4.2.1.	Mesures sur les nanopoudres carbonées	80
4.2.2.	Mesures sur l'aluminium	81
4.3.	Etude de la sévérité d'explosion des nanopoudres	83
4.3.1.	Les nanopoudres de carbone : nanotubes et noirs de carbone	83
4.3.2.	L'aluminium	85
REFERENCES		88
CHAPITRE 3 : DE L'EXPERIENCE A LA MODELISATION		91
1.	LA THEORIE THERMIQUE DE L'INFLAMMATION	93
1.1.	Etude de l'inflammation d'une particule	93
1.2.	Etude de l'inflammation d'un nuage de particules	94
1.2.1.	Quelques aspects théoriques	94
1.2.2.	Evolution de la température d'inflammation avec la concentration	97
1.2.3.	Conclusion	97
2.	REACTIVITE DES NANOPOUDRES	98
2.1.	Aspects phénoménologiques et cinétiques :	98
2.1.1.	Etude du carbone	98
2.1.2.	Etude de l'aluminium	100
2.2.	Temps de combustion	103
2.2.1.	Etude du carbone	103
2.2.2.	Etude de l'aluminium	105
3.	ETUDE DE LA SENSIBILITE A L'EXPLOSION	108
3.1.	La température d'inflammation d'une particule en fonction de son diamètre	108
3.1.1.	Etude du carbone	108
3.1.2.	Etude de l'aluminium	110
3.2.	La température minimale d'inflammation d'un nuage de particules (TMI)	111
3.2.1.	Etude des noirs de carbone	111
3.2.2.	Etude de l'aluminium	112
3.2.3.	Synthèse des problèmes liés à la détermination de la TMI d'une nanopoudre	113
3.2.4.	Les solutions à mettre en œuvre	114

3.2.5.	Les implications par rapport à la sécurité industrielle	114
3.3.	L'énergie minimale d'inflammation d'un nuage de particules (EMI)	115
3.3.1.	Etude du carbone	118
3.3.2.	Etude de l'aluminium	118
3.3.3.	Synthèse des problèmes liés à la détermination de l'EMI d'une nanopoudre	119
3.3.4.	Les solutions à mettre en œuvre	119
3.3.5.	Les implications par rapport à la sécurité industrielle	120
3.4.	La concentration minimale d'explosion CME	121
3.4.1.	Modèles	121
3.4.2.	Conclusions	122
4.	LA SEVERITE D'EXPLOSION	122
4.1.	Pression maximale d'explosion	122
4.1.1.	Etude du noir de carbone et des nanotubes de carbone	123
4.1.2.	Etude de l'aluminium	124
4.2.	Vitesse maximale de montée en pression	125
4.2.1.	Vitesse laminaire de flamme des nuages de poussières	126
4.2.2.	Lien entre la vitesse laminaire et la vitesse turbulente de flamme	138
4.2.3.	Propagation de flamme dans une enceinte fermée	140
4.2.4.	Comparaison entre la vitesse laminaire de flamme expérimentale et celle prédite par la théorie	142
4.2.5.	Synthèse des problèmes liés à la détermination de la sévérité d'explosion d'une nanopoudre	148
4.2.6.	Les solutions à mettre en œuvre	150
4.2.7.	Les implications par rapport à la sécurité industrielle	151
5.	REFERENCES	153
CHAPITRE 4 : ANALYSE DE RISQUES		156
1.	LES NANOPOUDRES : RISQUES INCENDIE ET EXPLOSION	157
1.1.	Méthodologie proposée d'analyse des risques incendie et explosion :	157
1.1.1.	Etape 1 : collecte des informations et identification des dangers	158
1.1.2.	Etape 2 : Evaluation des risques d'incendie et d'explosion	159
1.1.3.	Etape 3: Hiérarchisation des risques d'explosion	168
1.2.	Un exemple d'application de la méthode d'analyse de risque proposée	168
1.2.1.	Description d'une installation industrielle type	168
1.2.2.	Analyse du risque ATEX lors de l'alimentation du procédé	170
1.2.3.	Analyse du risque ATEX lors de la collecte des nanopoudres	171
1.2.4.	Analyse du risque ATEX lors du nettoyage du procédé	172
1.2.5.	Analyse du risque ATEX au sein de la cabine à flux laminaire	174
1.2.6.	Analyse du risque ATEX de la zone de stockage	175
1.2.7.	Hiérarchisation des risques d'explosion	177
1.3.	Quelques exemples de bonnes pratiques à mettre en œuvre	178
1.3.1.	Unité de production de nanopoudres d'aluminium	178
1.3.2.	Utilisation d'un aspirateur industriel	179
2.	EVALUATION DU RISQUE DE DISPERSION DE NANOPARTICULES : ETUDE DU CAS DE LA SPHERE D'EXPLOSION DE 20L	180
2.1.	Que sait-on de la toxicité des nanoparticules ?	181
2.2.	Impacts du flux de danger sur les cibles	182
2.2.1.	Impact potentiel du flux de danger sur un opérateur formé	182
2.2.2.	Impact potentiel du flux de danger sur l'environnement actif	182
2.3.	Présentation de l'arbre de défaillance	182
2.4.	Positionnements des barrières de sécurité	184

2.5. Conclusion	186
3. REFERENCES	187
CONCLUSION	188
ANNEXES	192
1. METHODOLOGIE, APPAREILLAGES ET PROCEDURES	193
1.1. Présentation de la microscopie électronique	193
1.2. Présentation de la méthode de mesure de surface spécifique BET	193
1. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	195
2. LA MICROANALYSE X	202
3. LA GRANULOMETRIE LASER	204
3.1. Noirs de carbone	204
3.2. L'aluminium	205
3.2.1. Aluminium 100 nm	205
3.2.2. Aluminium 200 nm	205
3.2.3. Aluminium micrométrique	205
3.3. Les nanotubes de carbone	206
4. MESURE DE LA SURFACE BET DES NANOTUBES DE CARBONE	207
4.1. Isotherme d'adsorption et de désorption des nanotubes de carbones	207
4.2. Détermination de la surface spécifique des nanotubes de carbone	207
5. MODELES A CŒUR RETRECISSANT CYLINDRIQUES	208
6. RESULTATS DES REGRESSIONS MATHEMATIQUES MENEES SUR LES COURBES ATG DES NANOTUBES DE CARBONE	211
6.1. Résultats des régressions à 500°C	211
6.2. Résultats des régressions à 550°C	212
6.3. Résultats des régressions à 600°C	213
6.4. Erreurs au sens des moindres carrés à 550°C, sur des intervalles de taux de conversion élargis	214
6.5. Erreurs au sens des moindres carrés à 600°C, sur des intervalles de taux de conversion élargis	214
7. ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE	215
7.1. Noirs de carbone	215
7.1.1. Thermal Black N990	215
7.1.2. Corax N550	215
7.1.3. Corax N115	216
7.1.4. Printex XE2	217
7.2. Les nanotubes de carbone	217
7.3. L'aluminium 100 nm	219
8. EVOLUTION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DES NOIRS DE CARBONE EN FONCTION DE LEUR TAUX DE CONVERSION	220
8.1. Tracés isoconversionnels réalisés pour chaque type de noir de carbone	220
8.2. Evolution de l'énergie d'activation avec le taux de conversion	220
9. EVOLUTION DE L'ENERGIE D'INFLAMMATION EN FONCTION DE LA QUANTITE DE PRODUIT DISPERSE DANS LE MIKE 3	222
9.1. Aluminium 100 nm	222

9.2.	Aluminium 200 nm	222
10.	RESULTATS BRUTS DES TESTS REALISES EN SPHERE DE 20 L	223
10.1.	Thermal Black N990	223
10.2.	Corax N550	223
10.3.	Corax N115	223
10.4.	Printex XE2	224
10.5.	Nanotubes de carbone	224
10.6.	Aluminium nanométrique	224
10.6.1.	Aluminium 100 nm	224
10.6.2.	Aluminium 200 nm	225
10.7.	Aluminium micrométrique (Traoré 2007)	225
10.7.1.	Aluminium $d_{32}=3\text{ }\mu\text{m}$	225
10.7.2.	Aluminium $d_{32}=9\text{ }\mu\text{m}$	225
10.7.3.	Aluminium $d_{32}=21\text{ }\mu\text{m}$	226
10.7.4.	Aluminium $d_{32}=27\text{ }\mu\text{m}$	226
11.	PRINCIPALES CARACTERISTIQUES D'INFLAMMABILITE ET D'EXPLOSIVITE DES NANOPOUDRES TESTEES	227
11.1.	Thermal Black N990	227
11.2.	Corax N550	228
11.3.	Corax N115	229
11.4.	Printex XE2	230
11.5.	Nanotubes de carbone	231
11.6.	Aluminium 100 nm	232
11.7.	Aluminium 200 nm	233
12.	EVALUATION DU RISQUE ELECTROSTATIQUE	234
12.1.	Introduction	234
12.2.	Techniques d'évaluation du risque électrostatique	234
12.2.1.	Mesure de la résistivité volumique	234
12.2.2.	Mesure du temps de décharge	235
12.3.	Résultats expérimentaux	236
13.	LA DESAGGLOMERATION DES NANOPARTICULES	237
13.1.	La turbulence en quelques mots	237
13.2.	Réflexions préliminaires	238
13.3.	Quelques pistes concernant la désagglomération des nanoparticules	239
13.3.1.	Diamètre de l'agglomérat inférieur à l'échelle de Kolmogorov	239
13.3.2.	Diamètre de l'agglomérat supérieur à l'échelle de Kolmogorov	240
14.	LES BARRIERES DE PREVENTION ET DE PROTECTION CONTRE LE RISQUE ATEX	242
14.1.	Mesures de prévention	242
14.2.	Mesures de protection	242
15.	REFERENCES	244

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Hexagone de l'explosion de poussières	24
Figure 2 : Influence du diamètre de particule sur l'intensité de turbulence du milieu.....	26
Figure 3 : Schéma de fonctionnement d'un granulomètre.....	29
Figure 4 : Principe de fonctionnement d'un PCS	31
Figure 5 : Enregistrement du flux de chaleur dégagé par l'échantillon	34
Figure 6 : Four isotherme permettant de réaliser des tests d'auto-échauffement	38
Figure 7 : Evolutions typiques de la température d'un stockage au cours du temps.....	38
Figure 8 : Représentation schématique et photographie du Mike 3	42
Figure 9 : Résultat d'un test de Mike 3 : $E_1=10$ MJ, $E_2=30$ MJ, probabilité d'inflammation 4/5, EMI=14 MJ	42
Figure 10 : Présentation du four Godbert-Greenwald	43
Figure 11 : Présentation de la sphère d'explosion de 20 litres.	45
Figure 12 : Evolution de la vitesse de montée en pression au cours du temps	45
Figure 13 : Evolution de la surpression d'explosion (P_m) et de la vitesse de montée en pression (dP/dt_m)	46
Figure 14 : Les cinq premières étapes de la méthode MOSAR (Module A-Approche macroscopique).....	48
Figure 15 : Systèmes sources de danger	49
Figure 16 : Le modèle MADS et les différents positionnements possibles de barrières de sécurité.....	50
Figure 17 : Structure et surface spécifique des noirs de carbone en fonction du procédé de fabrication	57
Figure 18 : Images TEM et MEB des nanotubes de carbone MWNTs (200nm gauche).....	59
Figure 19 : Particules agglomérées de Corax N115.....	59
Figure 20 : Particules agglomérées de Printex XE2	59
Figure 21 : Particules de Thermal Black N990.....	59
Figure 22 : Particules agrégées de Corax N550	59
Figure 23 : Images MEB à haute définition de particules d'aluminium de 100 nm	61
Figure 24 : Images MEB à haute définition de particules d'aluminium de 200 nm	61
Figure 25 : Analyse thermogravimétrique des MWNTs à différentes températures dans l'air	67
Figure 26 : Régression des résultats expérimentaux à différentes températures.....	70
Figure 27 : Détermination de l'énergie d'activation d'oxydation des nanotubes de carbone par ATG.....	71
Figure 28 : Taux de conversion des MWNTS en fonction de la température	72
Figure 29 : Tracé isoconversionnel pour différents taux de conversion (résultats de DSC).....	72
Figure 30 : Tracé iso-conversionnel modifié pour différents taux de conversion.....	72
Figure 31 : Mesures de DSC réalisées sur les noirs de carbone.	74
Figure 32 : Evolution de la température de début de réaction en fonction de la surface spécifique des CBs	74
Figure 33 : Evolution de la température de début de réaction en fonction de la structure DBP des CBs	74
Figure 34 : Evolution de l'énergie d'activation des noirs de carbone pour différents taux de conversion	75
Figure 35 : Evolution du taux de conversion de l'aluminium nanométrique 100 nm vs. température	76
Figure 36 : Températures de début de réaction de l'aluminium nanométrique obtenues par DSC.....	77
Figure 37 : Evolution de la température de début réaction de l'aluminium en fonction du diamètre (ATG)	77
Figure 38 : Détermination de l'énergie d'activation par méthode isoconversionnelle.....	78
Figure 39 : Evolution de l'énergie d'activation de l'aluminium 100 nm testé en fonction du taux de conversion.....	78
Figure 40 : A gauche, la nacelle détruite et à droite la nacelle intacte	79
Figure 41 : Détermination des tailles critiques à ne pas dépasser en fonction de la température de stockage .	79
Figure 42 : Evolution de la TMI des noirs de carbone en fonction de d_{BET}	81
Figure 43 : Evolution de la CME des noirs de carbone en fonction de d_{BET}	81
Figure 44 : Evolution de la TMI de l'aluminium en fonction du diamètre de Sauter d_{32}	82
Figure 45 : Evolution de la CME de l'aluminium du diamètre de Sauter d_{32}	82
Figure 46 : Evolution de l'énergie minimale d'inflammation avec la taille (d_{32}) des particules.....	83
Figure 47 : Evolution de la pression d'explosion en fonction de la concentration en carbone	84
Figure 48 : Evolution de la pression maximale d'explosion des CBs en fonction de la surface spécifique	84
Figure 49 : Evolution de la vitesse de montée en pression en fonction de la concentration en carbone.	84
Figure 50 : Evolution de la vitesse maximale de montée en pression des noirs de carbone.....	84
Figure 51 : Evolution de la pression d'explosion en fonction de la concentration d'aluminium	86
Figure 52 : Evolution de la pression maximale d'explosion de l'aluminium en fonction de la surface spécifique.....	86
Figure 53 : Evolution de la vitesse de montée en pression en fonction de la concentration en aluminium.	86
Figure 54 : Evolution de la vitesse maximale de montée en pression de l'aluminium.	86

Figure 55 : Détermination de la température d'inflammation d'une particule	94
Figure 56 : Evolution du rapport R_q en fonction du diamètre pour une concentration fixée	96
Figure 57 : Evolution du rapport R_q en fonction de la concentration pour un diamètre fixé	96
Figure 58 : Evolution de la température d'inflammation en nuage en fonction de la concentration	97
Figure 59 : Evolution du temps de combustion des particules de carbone en fonction de leur diamètre	105
Figure 60 : Evolution du temps de combustion des particules d'aluminium en fonction de leur diamètre	107
Figure 61 : Détermination de la température d'inflammation d'une particule de carbone de 10 μm	109
Figure 62 : Température d'inflammation d'une particule de carbone en fonction de son diamètre	109
Figure 63 : Evolution de la température d'inflammation d'une particule d'aluminium vs. son diamètre	111
Figure 64 : Evolution théorique de la température d'inflammation (noirs de carbone)	112
Figure 65 : Evolution de la température d'inflammation (aluminium).	113
Figure 66 : Evolution de l'énergie d'inflammation en fonction de la richesse du mélange	117
Figure 67 : Evolution de l'EMI de l'aluminium en fonction de la taille des particules	118
Figure 68 : Evolution de la CME en fonction du diamètre de particule	121
Figure 69 : Evolution de la pression adiabatique d'explosion du carbone en fonction de la concentration	124
Figure 70 : Evolution de la pression adiabatique d'explosion de l'aluminium en fonction de la concentration	124
Figure 71 : Evolution de la pression maximale d'explosion avec la surface spécifique de l'aluminium	125
Figure 72 : Front de flamme se propageant dans un nuage de particules	128
Figure 73 : Evolution de la vitesse laminaire de flamme d'un mélange air-aluminium vs. la taille de particule	136
Figure 74 : Evolution qualitative de la vitesse de flamme de l'aluminium vs. le diamètre de particule	138
Figure 75 : Evolution de la pression d'explosion en fonction du temps-logiciel KSEP6	141
Figure 76 : Corrélation entre le temps de combustion t_1 et les paramètres d'explosivité des CBs et des NTCs	144
Figure 77 : Evolution du rapport $S_{UL,exp}/S_{UL,calcul}$ en fonction de la température d'inflammation dynamique	145
Figure 78 : Evolution de $S_{UL,calcul}/S_{UL,exp}$ avec la surface spécifique et la concentration en noirs de carbone	146
Figure 79 : Corrélation entre le temps de combustion t_1 et les paramètres d'explosivité de l'aluminium	147
Figure 80 : Corrélation entre les vitesses de flammes calculées et les résultats expérimentaux	148
Figure 81 : Démarche générale propre à l'analyse de risque	158
Figure 82 : Principales étapes menant à la détermination de la probabilité d'occurrence d'une ATEX	164
Figure 83 Principales étapes menant à la détermination de la gravité de l'explosion d'une ATEX	167
Figure 84 : Schéma bloc des différentes étapes nécessaires à la production et au stockage des nanopoudres	169
Figure 85 : Opération de collecte des nanopoudres	171
Figure 86 : Score de criticité (« R= ») du risque d'explosion selon le poste de travail	178
Figure 87 : Effets potentiels des nanoparticules inhalés	181
Figure 88 : Arbre de défaillance du scénario-flux de nanoparticules lors de l'utilisation de la sphère de 20L	183
Figure 89 : Positionnement des barrières de sécurité sur l'arbre de défaillance.	185
Figure 90 : Représentation schématique d'un nanotube de carbone de longueur L_0 et de rayon R_0	208
Figure 91 : Mesure du courant traversant la cellule de résistivité volumique	235
Figure 92 : Moulin à champ utilisé pour la mesure du temps de charge	236
Figure 93 : Mesure du temps de décharge des nanotubes de carbone	236

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Principaux facteurs affectant l'auto-échauffement de poussières	23
Tableau 2 : Principaux facteurs affectant une explosion de poussières	25
Tableau 3 : Méthodes analytiques permettant de caractériser des propriétés physiques	32
Tableau 4 : Expressions générales de la cinétique réactionnelle.....	34
Tableau 5 : Modèles de conversion cinétique utilisés en analyse thermocinétique	35
Tableau 6 : Les différentes classes d'explosivité St en fonction du paramètre K_{st}	46
Tableau 7 : Les différents types de barrières utilisées.....	50
Tableau 8 : Principales méthodes de production des nanopoudres d'aluminium (Kearns 2004)	52
Tableau 9 : Microanalyse X des noirs de carbone.....	60
Tableau 10 : Diamètre des agglomérats de noirs de carbone	62
Tableau 11 : Diamètre hydrodynamique des noirs de carbone mesuré par PCS.....	62
Tableau 12 : Distribution granulométrique des nanopoudres d'aluminium.....	63
Tableau 13 : Caractéristiques de surface des nanopoudres	64
Tableau 14 : Densité apparente et densité vraie des nanopoudres	64
Tableau 15 : Comparaison entre le diamètre BET et le diamètre observé par MEB.....	65
Tableau 16 : Modèles réactionnels considérés.....	68
Tableau 17 : Temps de combustion des nanotubes de carbone en fonction de la température de combustion	69
Tableau 18 : Résultats des tests d'auto-échauffement menés sur les différentes nanopoudres et la farine.....	79
Tableau 19 : Paramètres de sensibilité d'explosion des noirs de carbone et des nanotubes de carbone	80
Tableau 20 : Paramètres de sensibilité d'explosion des nanopoudres d'aluminium.....	81
Tableau 21 : Paramètres de sévérité d'explosion des noirs de carbone et des nanotubes de carbone.....	83
Tableau 22 : Paramètres de sévérité d'explosion de l'aluminium nanométrique et micrométrique.....	85
Tableau 23 : Température d'inflammation en nuage en fonction de la concentration et du diamètre.....	96
Tableau 24 : Température d'inflammation des noirs de carbone en fonction de la masse injectée.....	97
Tableau 25 : Résumé des principaux modèles phénoménologiques de combustion de l'aluminium	102
Tableau 26 : Energies d'activation propres aux différentes étapes d'oxydation de l'aluminium.....	103
Tableau 27 : Propriétés thermodynamiques du carbone C et des gaz O_2 , CO et CO_2	110
Tableau 28 : Température minimale d'inflammation des noirs de carbone.....	112
Tableau 29 : Etude qualitative de l'évolution de la vitesse laminaire avec le diamètre de particule	132
Tableau 30 : Données physico-chimiques utilisées satisfaisant la condition $A_2=1$ dans le cas de l'aluminium ..	133
Tableau 31 : Valeurs de $T_{ign-lim}$ en fonction du type de poudre carbonée.....	144
Tableau 32 : Valeurs de la température d'inflammation dynamique obtenues par calcul.....	145
Tableau 33 : Détermination du score de la probabilité d'apparition d'une atmosphère explosible.	160
Tableau 34 : Sources d'inflammation d'après la norme EN-1127 1998.....	162
Tableau 35 : Détermination de la présence de sources d'inflammation	163
Tableau 36 : Grille d'estimation de la vraisemblance d'une explosion de poussières.....	164
Tableau 37 : Score de criticité associé à la quantité de poussières nanométriques.....	165
Tableau 38 : Evaluation de la sévérité d'explosion	166
Tableau 39 : Grille d'estimation de la gravité d'explosion	166
Tableau 40 : Score proposé pour qualifier le niveau de confiance des barrières de sécurité	167
Tableau 41 : Hiérarchisation des priorités par rapport au score de criticité	168
Tableau 42 : Données propres au poste de travail-Alimentation du procédé.....	170
Tableau 43 : Evaluation du risque ATEX lors de l'alimentation du procédé	170
Tableau 44 : Données propres au poste de travail-Collecte des nanopoudres au niveau du cyclone.....	172
Tableau 45 : Evaluation du risque ATEX lors de la collecte des nanopoudres	172
Tableau 46 : Données propres au poste de travail-Nettoyage du procédé de production	173
Tableau 47 : Evaluation du risque ATEX lors de la phase de nettoyage du procédé	173
Tableau 48 : Données propres au poste de travail-Cabine sous flux laminaire	175
Tableau 49 : Evaluation du risque ATEX au sein de la cabine sous flux laminaire	175
Tableau 50 : Données propres au poste de travail-Zone de stockage des nanopoudres	177
Tableau 51 : Evaluation du risque ATEX au sein de la zone de stockage des nanopoudres	177
Tableau 52 : Score de criticité du risque d'explosion selon le poste de travail	177
Tableau 53 : Les différents types de barrières utilisées.....	184
Tableau 54 : Récapitulatif des valeurs d'énergie d'activation en fonction du taux de conversion.....	221

Tableau 55 : Mesure de la résistivité volumique des particules carbonées	236
Tableau 56 : Mesures de protection contre le risque ATEX.....	243

Notations

A	Facteur pré-exponentiel
C_p	Capacité calorifique massique (J/kg)
C	Concentration de poussières
d_p	Diamètre des particules (m)
d_H	Diamètre hydrodynamique
d_{32}	Diamètre en surface dit de Sauter
D_{A-B}	Coefficient de diffusion de A dans B
E_A	Energie d'activation (J/mol)
F	Facteur de forme d'un nuage de poussière
h	Coefficient de convection (W/K.m ²)
k_G	Constante réactionnelle
k_d	Coefficient de diffusion turbulente
$k_{\text{boltzmann}}$	Constante de Boltzmann
K_{st}	Constante d'explosivité
L	Diamètre d'un nuage de poussière sphérique
$\dot{m}_C$	Vitesse massique de combustion (kg/s)
n	Nombre de particules
Nu	Nombre de Nusselt
m	Masse totale du nuage de particules (kg)
m_0	Masse initiale de l'échantillon
m_f	Masse finale, masse de résidu du résidu
$m(t)$	Masse de l'échantillon au cours du temps
$\left(\frac{m_F}{m_O}\right)_{St}$	Rapport entre la concentration de combustible et la concentration de comburant à la stœchiométrie.
M_w	Masse molaire (kg/mol)
$\left(\frac{dP}{dt}\right)_m$	Vitesse de montée en pression obtenue lors d'un essai d'explosivité
$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	Vitesse maximale de montée en pression
P_m	Pression d'explosion obtenue lors d'un essai d'explosivité
$P_{\max}$	Pression maximale d'explosion
P_i	Pression initiale absolue
P_f	Pression finale absolue
$q(T)$	Flux de chaleur généré par unité de volume
Q_{produite}	Quantité de chaleur produite
Q_{perdue}	Quantité de chaleur perdue

r_i	Vitesse de réaction surfacique (mol/m ² .s)
r_{tot}	Vitesse de consommation du carbone (mol/m ² .s)
r	Demi-arête d'un cube, rayon d'un cylindre ou d'une sphère
r_H	Vitesse d'oxydation longitudinale d'un nanotube de carbone
r_V	Vitesse d'oxydation radiale d'un nanotube de carbone
r_s	Rayon de la particule
R	Constante des gaz parfaits
S_{BET}	Surface spécifique BET
S_{UL}	Vitesse laminaire de flamme
$S_T(t_{inf})$	Vitesse de combustion turbulente (vitesse spatiale) au temps t_{inf}
T	Température (K)
T_{AI}	Température critique d'auto-échauffement
t_{inf}	Coordonnées du point d'inflexion sur la courbe pression-temps
V	Volume de l'enceinte de confinement
X	Taux de conversion
x	Abscisse en coordonnées cartésienne

Grec

α	Diffusivité thermique des gaz avec $\alpha = \frac{\lambda}{\rho_u \cdot C_p}$
$\alpha_{explosion}$	Rendement de l'explosion
β	Vitesse de chauffe
ΔH_r	Enthalpie de réaction (J/kg)
ε	Emissivité de la particule
ϕ	Richesse du mélange
Φ	Rapport molaire entre la quantité de CO et la quantité de CO ₂
λ	Conductivité thermique
μ	Viscosité
η	Viscosité dynamique
ρ	Masse volumique
τ_b	Temps de combustion d'une particule (s)

Indices

α	alumine alpha
a	apparente
ad	adiabatique
am	alumine amorphe
C	critique
d	poussière
g	atmosphère gazeuse
γ	Alumine gamma
ign	inflammation
ign-min	inflammation minimale
ign-lim	inflammation limite
s	particule solide (T) ou surface de la particule ([CO], [CO ₂], [O ₂])
St	stœchiométrie

Σ	système
u	mélange frais, non brûlé
wall	surface rayonnante
0	initial

INTRODUCTION

Les nanotechnologies, du terme grec « nanos » signifiant nain, rassemblent de manière générale les outils et les techniques associés à l'échelle nanométrique ainsi que l'ensemble des objets et structures ayant des dimensions inférieures à 100 nm. Ces objets nanométriques se trouvent sous diverses formes, soit de **nanoparticules** (1D), soit de nanocouches (2D) ou encore de nanostructures (3D) et sont susceptibles, en raison de leurs propriétés spécifiques, de s'organiser en **agrégats**, ensemble dont les composants sont liés par des liaisons chimiques fortes, et en **agglomérats**, ensemble de nano-objets dont la cohésion repose sur des forces d'attraction faibles type Van der Waals (ASTM E2456 2006).

Considérées comme les éléments de base de l'innovation de demain, les nanotechnologies présentent un potentiel économique considérable : elles interviennent dans de nombreux secteurs et offrent une large variété d'applications. En effet, il s'agit d'un domaine pluridisciplinaire. Des secteurs allant de l'énergie à la santé, des matériaux aux textiles en passant par la défense et les transports, sont directement concernés par les nanomatériaux (Carlach et al. 2004). Actuellement le marché mondial des produits à base « nano » est estimé à 50 milliards d'euros et suit une progression annuelle de 30% (Höck 2007). Quatre grands domaines se dégagent: les nanomatériaux (céramiques, verres, métaux, catalyseurs, polymères techniques et composites, textiles, élastomères, peintures et traitements de surfaces, béton...), les nanobiotechnologies (recherche post-génomique, pharmaceutique et médecine moléculaire, biopuce pour le diagnostic, ingénierie tissulaire, traitement du cancer, création de matériaux d'inspiration biologique...), la nanoélectronique (applications en optoélectronique et magnétique, informatique, technologies de la communication, électronique moléculaire, domotique...) et la nanométrie qui permet d'assurer l'exploration du nanomonde et la conception de produits qui découlent de l'exploitation des nanotechnologies.

Face au développement fulgurant de ces technologies, et plus particulièrement des nanomatériaux, l'évaluation des risques ne parvient pas à suivre et il en résulte un état de tension grandissant entre les chercheurs, l'industrie, les instances publiques et les consommateurs, et ce d'autant plus que les nanotechnologies, qui ont pour origine une base scientifique, non accessible à une compréhension intuitive, demeurent relativement mystérieuses pour une large part de la population. S'il est légitime de penser, que les nanotechnologies pourront ouvrir des brèches technologiques et seront à la base de l'économie du futur, le passé nous enseigne cependant une certaine prudence en présence des nouvelles technologies (amiante, PCB (polychlorobiphényles), activateurs de croissance, MTBE (substitut du plomb dans l'essence), OGM, nucléaire...). Ainsi, on peut s'interroger sur les risques potentiels liés au développement des nanotechnologies et le niveau d'incertitude et d'ignorance associé à ces risques et sur la nécessité d'appliquer le principe de précaution lors de la production, du confinement, du transport et de la manipulation de nano-objets ou de produits en contenant.

En **sécurité industrielle**, « le risque constitue une potentialité. Il ne se réalise qu'à travers l'événement accidentel, c'est-à-dire à travers la réunion et la réalisation d'un certain nombre de conditions et la conjonction d'un certain nombre de circonstances qui conduisent, d'abord, à l'apparition d'un (ou plusieurs) élément(s) initiateur(s) qui permettent, ensuite, le développement et la propagation de phénomènes permettant au danger de s'exprimer, en donnant lieu d'abord à l'apparition d'effets et ensuite en portant atteinte à un (ou plusieurs) élément(s) vulnérable(s). » (*Circulaire n°DPPR/SEI2/MM-05-0316 du 7 octobre 2005*). Le risque peut alors être décomposé selon deux principales composantes que sont l'importance des dommages, combinaison de la vulnérabilité et de l'intensité, et la probabilité.

Au même titre que toute autre produit naturel ou industriel, porteuse de « dangers » pour les travailleurs, la population, le système considéré et l'environnement dans son ensemble, les produits nanostructurés (qui sont créés volontairement) sont eux aussi porteurs de « dangers » – associés à leur fabrication, leur manipulation, leur transport, leur stockage et leur élimination ou à des rejets (volontaires ou accidentels) dans l'air, le sol et l'eau – qui doivent être pris en considération.

Néanmoins, il peut également exister des dangers qui concernent plus spécifiquement les produits issus des nanotechnologies en raison de leurs caractéristiques particulières et pour lesquels **les connaissances sont très limitées** (Luther 2004) Ainsi, on connaît mal la capacité de la matière nanométrique, de par sa taille, à traverser les barrières des systèmes de protection de l'organisme humain et animal (barrière cutanée, pulmonaire, intestinale, placentaire, hémato-encéphalique), les modifications et l'amplification des propriétés de la matière originale liées à l'importance de la surface spécifique de la matière nanométrique par rapport à sa masse ainsi que les effets potentiels de l'agglomération des nanoparticules sur l'environnement et dans les organismes vivants. Enfin, de nombreuses interrogations demeurent quant à la réactivité particulière développée par les particules nanométriques par rapport à des particules micrométriques (HSL 2004) : les données de la littérature sont en effet essentiellement centrées sur les poudres de taille micrométrique et **les recherches actuelles n'ont pas encore déterminé si la probabilité et la gravité d'une inflammation ou d'une explosion de nanopoudres (poudres constituées majoritairement de particules nanométriques organisées sous forme d'agrégats et /ou d'agglomérats) seront différentes ou similaires à celles des poudres de taille micrométrique.**

Compte tenu du manque de connaissances scientifiques dans ces domaines, le développement des nanomatériaux, plus généralement des nanotechnologies, est donc susceptible de créer de nouveaux dangers. « Lorsque des activités humaines risquent d'aboutir à un danger moralement inacceptable, qui est scientifiquement plausible mais incertain, des mesures doivent être prises pour éviter ou diminuer ce danger. » (Définition du principe de précaution (UNESCO 2005) : le **principe de précaution proportionné** doit donc être appliqué aux nanotechnologies. Ce principe, désormais ancré dans notre constitution (article 5 de la Charte française de l'environnement) et bientôt dans la constitution européenne, ne signifie nullement l'interdiction de mise en œuvre d'une telle technologie et/ou la suppression de toute forme d'innovation, mais plutôt la mise en œuvre de mesures proportionnées visant à diminuer ces risques émergents, et ce à un coût économiquement et socialement acceptable.

Afin de ne pas reproduire les erreurs passées, qui ont impliqué des incidences coûteuses tant sur la santé publique que sur l'environnement, il est essentiel d'intégrer les douze leçons tardives liées au principe de précaution mise en avant par l'Agence Européenne de l'Environnement au travers du rapport (IFEN 2004) :

1. Reconnaître et remédier à l'ignorance, à l'incertitude et au risque, en matière d'évaluation technologique et de prise de décision.
2. Assurer une surveillance sanitaire et environnementale adéquate et à long terme, ainsi que la recherche lors de l'apparition de signaux précoces.
3. Identifier les « zones d'ombre » et les lacunes dans la connaissance scientifique et s'atteler à les atténuer.
4. Identifier et réduire les obstacles interdisciplinaires à la connaissance.
5. Garantir que les conditions réelles sont correctement prises en considération dans les évaluations à des fins réglementaires.
6. Examiner systématiquement les justifications et les avantages avancés en même temps que les risques potentiels.
7. Evaluer, en plus de l'option en cours d'examen, une gamme d'options alternatives destinées à répondre aux besoins, et promouvoir des technologies plus robustes, plus diversifiées et plus adaptables de manière à réduire les coûts d'éventuelles surprises et à maximiser les bénéfices issus de l'innovation.
8. Garantir la prise en considération des connaissances « profanes » et locales ainsi qu'une expertise cohérente par des spécialistes dans le processus d'évaluation.
9. Prendre pleinement note des estimations et des valeurs des différents groupes sociaux.

10. Préserver réglementairement l'indépendance de parties intéressées tout en conservant une approche large vis-à-vis de la collecte d'informations et d'opinions.
11. Identifier et réduire les obstacles institutionnels à l'apprentissage et à l'action.
12. Eviter la « paralysie par l'analyse » en agissant afin d'atténuer les dégâts potentiels lorsque les motifs d'inquiétude sont justifiés.

Afin de pouvoir gérer les risques émergents au travers du principe de précaution proportionné, il apparaît donc essentiel d'acquérir et de communiquer de nouvelles connaissances dans le domaine des nanotechnologies. Dans cette optique, plusieurs programmes de recherche ont été mis en place tant au niveau national qu'international afin d'y parvenir. Aux États-Unis, l'Agence de Protection de l'Environnement (EPA) consacre une part de son budget destiné aux nanotechnologies au financement de recherches sur cette question. Par exemple, le Center for Biological and Environmental Nanotechnology (CBEN), créé en 2001 par la National Science Foundation (NSF) à l'Université Rice (Houston, Texas), souhaite accompagner le développement des nanotechnologies par l'étude de leurs interactions avec l'environnement. En Europe, diverses initiatives existent. Ainsi, des actions de grande envergure sont financées dans le cadre du sixième PCRD (programme commun de recherche et de développement), comme le programme NANODERM ou encore NANOSAFE 2, qui fait suite au programme NANOSAFE. Au niveau des États, il existe également plusieurs programmes de recherche. En France, on peut citer notamment le programme NANOEXPAU financé par l'INRS et le programme NANORIS financé par l'INERIS.

Ces divers programmes visent à acquérir de nouvelles données de base pour la sécurité et à développer de nouvelles métrologies adaptées à la caractérisation physicochimique des nanomatériaux afin d'appréhender plus facilement et plus rapidement les risques chroniques (toxiques et écotoxiques) ainsi qu'accidentels (incendie, explosion, dispersion) et ainsi mettre en place des mesures (techniques et organisationnelles) proportionnées aux risques et adaptées aux sites de production et d'utilisation de nanomatériaux.

Actuellement, afin de réduire les risques potentiels chroniques sur les populations et l'environnement, la stratégie industrielle développée consiste à utiliser des systèmes de confinement similaires à ceux qui existent dans les industries fabriquant ou manipulant des produits chimiques hautement toxiques, ou des produits pharmaceutiques, nucléaires ou même viraux et hautement pathogènes. Toutefois, l'intégrité de ces systèmes de confinement peut être remise en cause en cas d'incendie et/ou d'explosion des nanomatériaux : même dans l'hypothèse de procédés de petite taille (« intensifiés »), si un incendie ou une explosion survient, tout ou partie du procédé est susceptible d'être détruit. On peut alors craindre la dissémination dans l'atmosphère d'une quantité importante de particules nanométriques : la population et l'environnement seraient alors exposés à des dangers mal, voire non identifiés à l'heure actuelle, en entrant en contact avec des nanomatériaux dispersés et leurs produits de combustion. Afin d'éviter que les incertitudes concernant la toxicité des nanoparticules ne constituent également un frein fort dommageable pour l'économie et le développement des applications industrielles, et ce dans un contexte européen de croissance atone, il apparaît par conséquent essentiel de maîtriser les risques accidentels liés à la production et l'utilisation des nanomatériaux tout au long de leur cycle de vie afin de consolider le développement durable de ces technologies émergentes. Plus particulièrement, il apparaît essentiel de centrer les études sur les nanomatériaux susceptibles de s'enflammer et de donner lieu à des explosions, i.e. des **nanopoudres combustibles**.

En effet, au même titre que les poussières traditionnelles (quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres), les poussières nanométriques présentent des risques d'inflammation et d'explosion dès lors qu'elles sont combustibles dans l'air (Eckhoff 2003 ; Abbasi et al. 2007). Ces accidents (incendie ou explosion), considérés comme majeurs en raison de leur fort potentiel de destruction (Eckhoff 2003 ; Laurent 2003 ; Lemmerz 2005 ; Joseph 2007), sont relativement courants : la base de données ARIA du bureau de la direction de la Prévention des Pollutions et des Risques a ainsi recensé

entre 1997 et 2005, 95 accidents de silos dont 85 % environ ont donné lieu à un incendie et 110 explosions de différents types de poussières entre 1980 et 2005.

Causant la mort de plusieurs dizaines de personnes et engendrant des dégâts matériels évalués à plusieurs dizaines de millions d'euros, ce type d'accident a suscité une réelle prise de conscience des industriels et des autorités qui ont alors consacré des efforts financiers à l'étude des incendies et explosions et permis de définir des axes de recherche prioritaires (influence de la nature des poussières, caractérisation des propriétés explosives des poudres, impact des sources d'inflammation, mécanismes de formation des nuages, processus d'amorçage et propagation, effets de pression induits...), ouvrant notamment la voie à la modélisation des accidents et à la mise au point de techniques de prévention du risque (élimination des sources d'inflammation potentielles par exemple) et de protection (limitation des effets de pression induits grâce à l'utilisation de parois soufflables, d'extincteurs ultrarapides,...).

Actuellement, on dispose certes d'outils analytiques et méthodologiques pour évaluer les risques d'inflammation et d'explosion de poussières micrométriques (Eckhoff 2003 ; Laurent 2003 ; Proust 2004 ; Petit 2006). On peut penser que les connaissances disponibles pourront être transposées, qu'il sera possible d'extrapoler les résultats actuels disponibles pour les poussières micrométriques aux poussières de taille nanométrique, qu'il sera possible de mesurer de manière effective les caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité des nanoparticules. Toutefois, encore faut-il vérifier ces assertions : en 2005, il n'existait aucune statistique disponible dans le domaine public et un seul test d'explosivité avait été réalisé, sur une poudre d'aluminium nanométrique (HSL 2004). Plusieurs interrogations générales demeuraient alors :

- ❖ La probabilité et la gravité d'une inflammation et d'une explosion de nanopoudres seront-elles différentes ou similaires à celles des poudres de taille micrométrique ?
- ❖ Quelles sont les limites des techniques actuelles pour déterminer les paramètres de sécurité propres aux nanoparticules ?
- ❖ Sera-t-il nécessaire de concevoir de nouveaux appareillages spécifiques aux nanoparticules ?

La présence de très fines particules est susceptible de bouleverser très significativement le régime d'échanges thermiques, en introduisant un facteur de rayonnement d'autant plus intense que les particules sont petites et leur concentration importante. Si cela se produit, la théorie classique des flammes, habituellement utilisée pour les explosions de gaz et de poussières (Lewis et al. 1987 ; Eckhoff 2003 ; Proust 2004) deviendrait caduque et la manière de dimensionner les dispositifs de sécurité pourrait s'en trouver modifiée. Par ailleurs, la diminution de la taille des particules devrait s'accompagner globalement d'une augmentation de la réactivité du nuage et, en particulier, de sa sensibilité à l'inflammation par étincelle (Glor 1988). Il n'est pas impossible ainsi que les seuils d'inflammation rejoignent ceux des prémélanges gazeux explosifs traditionnels avec des énergies minimales d'inflammation de l'ordre de 1 mJ ou moins. En soi, cette tendance prise isolément n'est pas effrayante puisqu'il est possible de lutter efficacement contre le risque d'inflammation par étincelle pour les prémélanges gazeux (réglementation européenne sur les appareils électriques par exemple). Cependant, la manipulation de particules se traduit quasi systématiquement par l'apparition d'électricité statique dans les procédés, électricité statique qui est d'autant plus difficile à évacuer que les seuils critiques d'inflammation sont bas. Pour des énergies d'inflammation de 1 mJ ou moins, même des parois bien isolées électriquement pourraient éventuellement donner lieu à des étincelles/décharges dangereuses. Ces deux facteurs conjugués, faible seuil d'inflammation par étincelle et production naturelle de charges pendant la manipulation, rendent le risque d'inflammation et d'explosion des nanopoudres a priori élevé et pourrait nécessiter des développements de moyens de lutte spécifiques.

Face au degré d'incertitude et d'ignorance vis-à-vis des risques accidentels issus de la production et de l'utilisation de nanomatériaux, il est donc nécessaire d'évaluer, dans un premier temps, les risques d'inflammation et d'explosion des nanoparticules combustibles. Si cette approche s'inscrit actuellement pleinement dans une démarche de gestion des risques à travers le principe de précaution proportionnée, il est fort probable, compte tenu du développement rapide de certains types de nanomatériaux comme les nanotubes de carbone, qu'elle ne tarde pas à s'inscrire dans un mouvement plus large : la directive européenne REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals) exige en effet l'évaluation de l'inflammabilité et de l'explosivité des produits chimiques dès lors que leur production annuelle est supérieure à 10 tonnes.

Dans un premier temps, des nanopoudres « représentatives » ont été sélectionnées et les appareillages et procédures permettant d'évaluer leur réactivité, leur inflammabilité et leur explosivité sont présentés au chapitre 1. Nous essayerons de découvrir ensuite dans le chapitre 2, les propriétés des nanopoudres sélectionnées et nous tenterons alors de mettre en lumière les éventuelles spécificités des poudres nanométriques vis-à-vis des nanopoudres micrométriques, éclairage qui n'a été apporté que par très peu d'auteurs jusqu'à présent. Afin de tenter de dégager les limitations des appareillages et procédures lors de l'évaluation de l'inflammabilité et de l'explosivité des nanopoudres, les résultats expérimentaux sont finalement l'objet d'une discussion théorique au chapitre 3. Enfin, au chapitre 4, deux exemples d'analyse de risques liés à l'utilisation et à la production de nanopoudres seront présentés. Basés sur la méthode MADS/MOSAR, développée au chapitre 1, véritable boîte à outils permettant de structurer une analyse de risques, ces deux exemples nous permettront d'illustrer la démarche que nous avons adoptée afin d'évaluer les risques d'inflammation et d'explosion d'une installation de production de nanopoudres et de sécuriser au mieux la santé des travailleurs exposés aux nanoparticules. Cette démarche pourra également servir de base à de futures analyses de risques concernant les produits nanostructurés, exercice qui va devenir indispensable et de plus en plus fréquent au vu du contexte économique et réglementaire précédemment exposé.

Références

- Abbasi, T. and S. A. Abbasi (2007). Dust explosions–Cases, causes, consequences, and control. *Journal of Hazardous Materials*. 140 :7-44.
- Carlach, D. and Y. Hemery (2004). Etude prospective sur les nanomatériaux, MINEFI / DIGITIP / SIMAP.
- Eckhoff, R. K. (2003). Dust Explosions in the process industries (3^{ème} édition), Gulf Professional Publishing.
- Glor, M. (1988). *Electrostatic Hazards in Powder Handling*, John Wiley & Sons.
- Höck, J. (2007). Les nanotechnologies : entre chances et risques. *Sécurité*. 4 : 12-15.
- HSL (2004). Literature Review-explosion hazards associated with nanopowders. HSL/2004/12.2004, Health and safety laboratory.
- IFEN (2004). Signaux précoces et leçons tardives : Le principe de précaution : 1896-2000, AEE.
- Joseph, G. (2007). Combustible dusts : a serious industrial hazard. *Journal of Hazardous Materials* 142 : 589-591.
- Laurent, A. (2003). *Sécurité des Procédés Chimiques - connaissances de base et méthodes d'analyse de risques*, Tec&Doc, Paris.
- Lemmerz, J. (2005). Aluminium dust explosion, Chemical Safety and Hazard Investigation Board, Rapport
- Lewis, B. and G. V. Elbe (1987). *Combustion, Flames, and Explosions of Gases*, Academic Press.
- Luther, W. (2004). Industrial application of nanomaterials-chances and risks-Technology analysis. Düsseldorf, Future Technologies Division-VDI.
- Proust, C. (2004). Formation-Inflammation-Combustion des atmosphères explosives (ATEX) et effets associés. *Génie des procédés*. Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine. HDR : 278 pages.
- UNESCO (2005). Le principe de précaution, Commission mondiale d'éthique des connaissances scientifiques et des technologies-COMEST.

CHAPITRE 1 : METHODOLOGIE, PROCEDURES ET APPAREILLAGES

Dans ce chapitre, nous allons présenter les paramètres d'intérêt qu'il sera utile d'étudier afin d'être à même d'évaluer les risques incendie et explosion liés à l'utilisation et à la production des nanopoudres. Cela revient principalement à analyser les conditions nécessaires à un auto-échauffement et celles qui sont nécessaires à l'explosion d'un nuage de poussières. Les appareils normalisés permettant de mesurer les paramètres sélectionnés sont ensuite brièvement décrits et leurs limites par rapport aux nanopoudres précisées a priori. Enfin, les produits nanométriques sélectionnés pour mener à bien ces études seront brièvement introduits.

1. Les paramètres d'intérêt

1.1. Auto-échauffement des solides pulvérulents combustibles

1.1.1. Les conditions nécessaires à un auto-échauffement

Afin de pouvoir générer un auto-échauffement, quatre conditions principales doivent être remplies : la poussière considérée doit être combustible, l'atmosphère environnante doit contenir un comburant en quantité suffisante, la puissance thermique perdue doit être inférieure à la puissance thermique reçue et enfin la vitesse de génération d'auto-échauffement doit être supérieure à la vitesse de refroidissement, ces deux dernières conditions étant parfois désignées comme les conditions de Van't Hoff et de Taffanel Le Floch (Essenhigh et al. 1989).

Ces différentes conditions vont dépendre à la fois de l'environnement (atmosphère, procédé) et des caractéristiques propres à la poussière.

1.1.2. Les principaux facteurs affectant les conditions d'apparition d'un auto-échauffement

Les principaux facteurs influençant la vitesse de génération d'un auto-échauffement ont été rassemblés dans le tableau 1. De façon globale, on pourra retenir que l'auto-échauffement d'un dépôt de solides pulvérulents est principalement conditionné par la température du produit et la température ambiante, les caractéristiques géométriques du stockage qui régissent directement les échanges de chaleur et de matière, la nature du produit et la durée de stockage.

Les problématiques propres à l'évaluation de l'auto-échauffement des poudres sont similaires à celles qui sont propres à l'évaluation de l'explosivité d'une poudre. Afin de réduire le degré de complexité de l'étude, il est nécessaire de considérer des essais normalisés. Les procédures actuelles permettent de fixer des conditions de stockage standards, mais ne prennent pas en compte les conditions de remplissage du stockage, conditions qui affectent pourtant directement le transfert de matière et de chaleur au sein du stockage. Par conséquent, en complément des tests standards d'auto-échauffement, il convient d'étudier la réactivité des poussières, en l'absence de limitations aux transferts de chaleur et de matière. De même que précédemment, les caractéristiques physico-chimiques des poudres étudiées devront faire l'objet d'une attention particulière.

COMBUSTIBLE/COMBURANT	COMBUSTIBLE=POUSSIERE	Physique	❖ Surface de la particule ❖ Distribution de la taille de la poudre ❖ Forme des particules ❖ Porosité des particules ❖ Autres propriétés : couche d'oxyde, enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, conductivité thermique, masse volumique, chaleur
-----------------------	-----------------------	----------	--

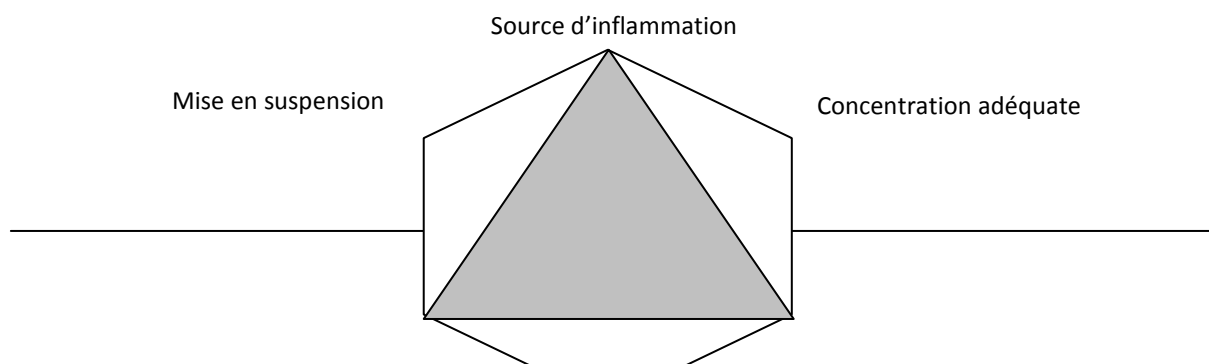
PARAMETRES DEPENDANT DE LA NATURE DU PROCEDE	COMBURANT=GAZ		spécifique...
		Chimique	❖ Composition chimique ❖ Chaleur de combustion ❖ Teneur en humidité ❖ Teneur en volatils ❖ Teneur en inertes
		Physique	❖ Pression de stockage ❖ Température de stockage ❖ Conductivité thermique ❖ Masse volumique
		Chimique	❖ Composition chimique (inerte, oxygène, combustible gazeux...) ❖ Humidité relative
	CONTENU DU STOCKAGE	Densité apparente	❖ Charges électrostatiques ❖ Tassement de la poudre ❖ Agglomération ❖ Distribution spatiale de la taille des particules
	CONDITIONS DU STOCKAGE	Durée de stockage	❖ Supérieur ou non au temps d'induction nécessaire à l'auto-échauffement
		Géométrie	❖ Forme ❖ Rapport surface/volume ❖ Accessibilité du stockage (conditionne l'échange de matière et de chaleur)
		Hydrodynamique	❖ Conditionne les échanges de matières et de chaleur

Tableau 1 : Principaux facteurs affectant l'auto-échauffement de poussières

1.2. L'explosion d'un nuage de poussière

1.2.1. Les conditions nécessaires à une explosion de poussières

On considère généralement que six conditions doivent être remplies pour pouvoir générer une explosion de poussières (Bartknecht 1989 ; Eckhoff 2003 ; Laurent 2003). La poussière ou solide pulvérulent doit être combustible, l'atmosphère environnante doit contenir suffisamment de comburant pour permettre la propagation de l'explosion, une source d'inflammation doit être présente, la poussière doit être mise en suspension, et enfin l'ensemble doit être confiné afin d'induire des effets notables de pression et d'assurer plus aisément les conditions de concentration précédemment citées. Ces différentes conditions sont à la fois fonction de l'environnement (atmosphère, procédé) et fonction des caractéristiques propres à la poussière. Plus précisément, l'environnement et les caractéristiques physico-chimiques des poussières vont influencer sa sensibilité à l'inflammation ainsi que sa sévérité d'explosion (fortement liée aux conséquences).



Poussière combustible

Comburant (O₂)

Confinement

Figure 1 : Hexagone de l'explosion de poussières

1.2.2. Les principaux facteurs affectant les explosions de poussières

Les principaux facteurs influençant la sensibilité et la sévérité d'explosion ont été rassemblés dans le tableau 2. Certains de ces paramètres sont interdépendants, d'autres non. Afin de mieux comprendre l'influence générale de ces paramètres sur l'explosion, le lecteur averti pourra se reporter aux travaux de (Cashdollar 2000 ; Laurent 2003 ; Skjold 2003 ; Proust 2004 ; Abbasi et Abbasi 2007) qui ont largement discuté de l'influence de ces paramètres sur l'explosion de poussières micrométriques. La plupart d'entre eux sont liés aux propriétés physico-chimiques des poussières.

Compte tenu du grand nombre de poudres réactives qui peuvent présenter un risque industriel ainsi que du grand nombre de combinaisons possibles entre les différents facteurs d'influence (granulométrie, humidité...), il est par conséquent nécessaire de déterminer des caractéristiques d'explosivité dans des appareillages standardisés (Cashdollar 2000). Des considérations temporelles et économiques doivent également être prises en considération : les essais doivent être limités en nombre et en quantités de produits pulvérulents.

L'importance des tests standardisés a été mise en avant dès le milieu du vingtième siècle et par (Lee 1988) qui a montré, dans le cas des explosions, la forte influence de la turbulence sur les paramètres d'explosivité. Un appareillage spécifique et des procédures clairement définies devaient par conséquent être développés. La norme ISO 6184-1 (1985), qui découle des standards du Bureau des Mines aux Etats-Unis, voit alors le jour. Elle stipule que les tests d'explosivité doivent être réalisés dans une enceinte cylindrique de 1 m³, considérant que les mesures ainsi réalisées sont extrapolables à l'échelle industrielle. Pour des raisons de coût, cependant, la plupart des mesures d'explosivité sont réalisées en sphère d'explosion de 20 L, qui, en appliquant les procédures établies vers 1980 par (Siwek 1977 ; Cesana et al. 2001), permet de reproduire dans la majeure partie des cas les résultats obtenus en sphère de 1 m³ (Proust et al. 2007).

En adoptant la sphère de 20 L comme outil standard, on estime que les paramètres dépendant du procédé sont fixés et ce indépendamment de la nature de la poudre. Bien que cette approche soit largement adoptée et acceptable en première approximation, il convient de noter qu'elle est erronée. En effet, l'amorçage et la propagation d'une explosion de poussières sont sous la

DEPENDANT DU COMBUSTIBLE/COM	COMBUSTIBLE=POU SSIERE	Physique	❖ Surface de la particule ❖ Distribution granulométrique de la poudre ❖ Forme des particules ❖ Porosité des particules ❖ Autres propriétés : couche d'oxyde, enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, conductivité thermique, masse volumique, chaleur spécifique...
---------------------------------	---------------------------	----------	---

		Chimique	❖ Composition chimique ❖ Chaleur de combustion ❖ Teneur en inertes ❖ Teneur en humidité ❖ Teneur en volatils
	COMBURANT=GAZ	Physique	❖ Pression initiale ❖ Température initiale ❖ Conductivité thermique ❖ Masse volumique
		Chimique	❖ Composition chimique (inerte, oxygène...) ❖ Humidité relative
PARAMETRES DEPENDANT DE LA NATURE DU PROCEDE	MISE EN SUSPENSION	Dispersion	❖ Degré de dispersion ❖ Agglomération
		Hydrodynamique	❖ Vitesse de turbulence ❖ Echelle de turbulence ❖ Distribution spatiale et temporelle de la turbulence
	CONFINEMENT	Degré de confinement	❖ Non confiné ❖ Partiellement confiné ❖ Totalement confiné
		Géométrie	❖ Volume ❖ Forme ❖ Obstacles
		Autres	❖ Pertes thermiques aux parois ❖ Recombinaison radicalaire aux parois ❖ Explosions secondaires potentielles
	INFLAMMATION	Source d'inflammation	❖ Type de sources (Cf. Norme EN 1127,1998) ❖ Energie de la source (puissance, durée) ❖ Localisation de la source
	CONCENTRATION	Richesse du mélange	❖ Homogénéité spatiale et temporelle de la concentration massique. ❖ Distribution spatiale et temporelle de la taille des particules.

Tableau 2 : Principaux facteurs affectant une explosion de poussières

dépendance des paramètres liés du procédé, eux-mêmes étant partiellement influencés par les caractéristiques physico-chimiques de la poudre. Quels que soient le type d'enceinte choisie et la nature de la poudre testée, ces problématiques demeureront. Par conséquent, adopter la sphère de 20 L ainsi que les procédures standards établies par (Cesana et Siwek 2001) va nous permettre de réduire le degré de complexité du problème mais aussi d'avoir une **base de données** comparative intéressante.

On va également considérer que pour des tailles de particules inférieures à l'échelle de turbulence, l'évolution de l'intensité de la turbulence au cours du temps est peu affectée par la présence de

particules comme en atteste la figure 2 (Brennen 2005). En effet, au moment de l'inflammation, (Dahoe et al. 2001) a déterminé que l'échelle de turbulence, en absence de particules, valait environ 0,013 m, ce qui est très supérieur au diamètre des particules testées qui sont de l'ordre du micromètre. Par conséquent, on peut estimer que pour des concentrations « raisonnables » ($< 1000 \text{ g.m}^{-3}$), l'hydrodynamique au sein de la sphère de 20 L sera peu affectée. On notera cependant que la nature des particules a une influence sur la turbulence initiale au sein de la sphère, au moment de l'inflammation, mais sera négligée par la suite, ces aspects étant difficiles à étudier (Skjold 2003). Enfin, on supposera que la concentration spatiale et temporelle du nuage est homogène au sein de la sphère ce qui revient à considérer que pendant le développement de l'explosion, la turbulence générée par la flamme est négligeable et ne permet pas de créer des gradients de concentration au sein du nuage.

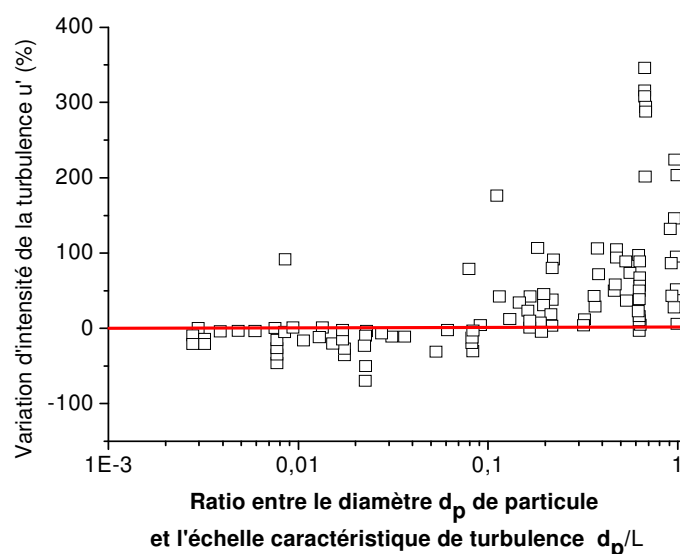


Figure 2 : Influence du diamètre de particule sur l'intensité de turbulence du milieu

Les éventuels effets de thermophorèse (phénomène basé sur l'attraction par une paroi froide de particules se déplaçant sous l'action d'un gradient thermique) seront également négligés. Enfin, la sédimentation des particules sera légitimement négligée durant l'explosion, ce qui impliquera l'absence d'explosions secondaires.

Compte tenu de l'ensemble de ces considérations et de l'adoption des procédures standards, on peut estimer que les principaux paramètres dépendant du procédé, susceptibles d'influencer fortement l'explosivité des poussières sont respectivement l'état d'agglomération, les pertes thermiques aux parois (radiatives et convectives) et le type de sources d'inflammation. Enfin, seuls les paramètres dépendant du combustible doivent être l'objet d'une étude approfondie, ceux qui sont dépendant du comburant étant fixé par les procédures standards, légèrement modifiées le cas échéant (notamment dans le cas de fortes concentrations en combustible).

1.3. Sélection des paramètres d'intérêt

Afin d'être en mesure d'étudier correctement la réactivité et l'inflammabilité et l'explosivité des poudres nanométriques, il est donc nécessaire, dans un premier temps, de caractériser les propriétés physico-chimiques des poudres étudiées. Il est ainsi souhaitable de connaître la forme des particules, la masse volumique et la distribution granulométrie de la poudre, la porosité et surface spécifique

développée, ainsi que leurs propriétés thermodynamiques sans oublier la composition chimique de la poudre.

L'activité en eau des poudres peut également avoir une forte influence sur l'explosivité et la réactivité des poudres (Laurent 2003 ; Traoré 2007). L'influence de ce paramètre ne sera pas étudiée dans le cadre de ce travail. Afin de s'en affranchir, les poudres seront par conséquent séchées avant chaque essai dans une étuve sous vide lorsque cela est nécessaire et/ou possible. La connaissance des propriétés thermodynamiques des matériaux utilisés ne présente généralement pas de problème spécifique, celles-ci étant largement connues pour de nombreux matériaux.

De plus, la réactivité de la poudre pour l'auto-échauffement ainsi que l'influence de la teneur en oxygène pourront être étudiées. En complément des essais d'auto-échauffement, ces tests permettront ainsi de préciser les conditions adéquates de stockage, mais pourront apporter également une meilleure compréhension de l'explosivité des poudres.

Une explosion de poussières n'est susceptible de se propager dans un nuage que si la source d'inflammation utilisée est adéquate, c'est-à-dire susceptible d'apporter une quantité d'énergie suffisante pour démarrer la réaction de combustion entre la poussière mise en suspension et l'air. Une grande variété de source d'allumage, susceptibles d'enflammer la poussière, existe. Les principales sources d'inflammation sont (NF EN 1127, 1998) les flammes et les particules incandescentes, les surfaces chaudes, les étincelles d'origine mécanique, les étincelles et arcs électriques, l'électricité statique, etc. Une bonne connaissance des différentes sources potentielles d'allumage est essentielle afin de mettre en place des mesures de prévention efficaces contre le risque d'explosion. Par conséquent, il convient dans un premier temps d'étudier la sensibilité à l'explosion d'une poudre, i.e. le risque d'inflammation d'un mélange air/poussières. Dans cette optique, trois principaux critères ont été développés (Bartknecht 1989) :

- ❖ **la concentration minimale explosible (CME)** : c'est la plus faible concentration en poussière pour laquelle le mélange air/poussières explose. Cette valeur est couramment déterminée dans des sphères normalisées de 20 L ou de 1 m³, mais peut également être déterminée en tube de Hartmann modifié dit Mike 3.
- ❖ **la température minimale d'inflammation en nuage (TMI)** : elle représente la plus faible température de la paroi interne d'un four à laquelle l'inflammation se produit dans l'air avec le nuage placé dans le four. A cette température, la production de la chaleur par la réaction chimique excède tout juste la perte de la chaleur à la paroi. La TMI est un critère utilisé pour apprécier le risque d'inflammation d'un nuage de poussières par une flamme ou une surface chaude. La TMI en nuage est mesurée à l'aide de fours normalisés, le four vertical Godbert-Greenwald ou encore le four horizontal BAM. On peut également mesurer la TMI d'une couche de particules à l'aide d'une plaque chauffante normalisée.
- ❖ **l'énergie minimale d'inflammation (EMI)** : c'est la plus basse énergie électrique capacitive permettant, par décharge, d'enflammer facilement un nuage de poussières combustible-air à pression atmosphérique et à température ambiante. L'EMI d'un nuage de poussières permet d'évaluer la sensibilité à l'allumage d'un nuage de poussières par des étincelles électriques, électrostatiques et mécaniques. L'EMI est généralement déterminée à l'aide du tube vertical normalisé Mike 3.

Pour être complet, il est également nécessaire d'étudier le risque électrostatique. Ce dernier aspect sera brièvement abordé dans l'annexe « Evaluation du risque électrostatique ».

Si les essais précédents montrent que la poudre considérée est susceptible de s'enflammer alors l'étude de l'explosivité d'un nuage de poussières peut être réalisée dans un appareil standard tel que

la sphère de 20 L. La sévérité d'explosion d'une poudre peut notamment être caractérisée par deux paramètres respectivement :

- ❖ **La surpression maximale d'explosion** P_{max} , qui est susceptible d'être atteinte dans l'enceinte lors de l'explosion. Cette surpression maximale d'explosion est en première approximation et pour une concentration donnée, indépendante du volume dans lequel l'explosion a lieu.
- ❖ **La vitesse maximale de montée en pression** $(dP/dt)_{max}$ qui rend compte de la vitesse à laquelle l'explosion se développe dans l'enceinte. Elle dépend du volume de l'enceinte, pour une concentration donnée. Cette mesure est normée au travers de la valeur du K_{st} , qui représente la vitesse maximale de montée en pression dans un volume de 1 m^3 .

2. Description des appareillages et des procédures expérimentales

Précédemment, les paramètres d'intérêt pour l'évaluation de l'inflammabilité et de l'explosivité des nanopoudres ont été mis en avant. Cette partie vise à sélectionner les appareillages adéquats pour l'évaluation de ces paramètres. Ces appareillages sont décrits et leurs limites d'utilisation par rapport aux nanopoudres sont précisées a priori. Les techniques expérimentales classiques ne présentant pas a priori de limitations particulières vis-à-vis des nanoparticules ne seront pas détaillées dans le corps de ce paragraphe, des informations plus générales pouvant être trouvées dans l'annexe : « Méthodologie, appareillages et procédures ».

2.1. Caractérisation physico-chimique des poudres

2.1.1. Sélection des appareillages adéquats

Plusieurs techniques analytiques peuvent être employées afin de caractériser les propriétés physico-chimiques des nanoparticules. Chacune présente des avantages et des limitations. Cependant, un certain nombre de principes doivent être considérés afin de choisir l'appareillage adéquat. Il convient, en effet, de prendre en compte la précision et la représentativité des mesures faites par l'appareillage, l'effet de la préparation de l'échantillon, le temps nécessaire à la mesure, le caractère intrusif/destructif de la technique, le coût de l'équipement, la capacité de l'appareillage à être utilisé avec des nanoparticules ainsi que le caractère normatif des tests.

Le tableau 3 montre comment les principales propriétés physico-chimiques des poudres peuvent être mesurées. Les limites de ces appareillages ainsi que les difficultés auxquelles on peut être confronté sont également évoquées.

Compte tenu du fait que nous étudions des poudres de taille nanométrique à micrométrique (agglomérats de nanoparticules), nous avons par conséquent décidé d'employer les appareillages suivants :

- ❖ Un microscope électronique à balayage et à transmission (MEB et MET),
- ❖ Un appareil de granulométrie à diffraction laser afin de mesurer la distribution de taille des nanopoudres,
- ❖ La diffraction électronique voire ponctuellement à rayons X (MEB),
- ❖ Un appareil de spectroscopie à corrélation de photons afin de mesurer le diamètre hydrodynamique des nanopoudres,

- ❖ Un appareil de mesure de surface spécifique BET,
- ❖ Un pycnomètre hélium afin de mesurer la densité du matériau constituant la nanopoudre,
- ❖ L'analyse thermique afin d'évaluer la réactivité des nanopoudres.

Seuls seront détaillés dans ce chapitre les appareillages devant faire l'objet d'une attention particulière lors de leur utilisation pour caractériser les nanopoudres. En l'occurrence, la microscopie électronique (MEB et MET) ainsi que le principe de mesure de surface spécifique BET, qui ne nécessitent pas de procédures spécifiques aux nanoparticules, sont précisés dans l'annexe « Méthodologie, appareillages et procédures ».

2.1.2. La granulométrie à diffraction laser

La diffraction laser est une technique datant des années 70, qui permet de mesurer la taille des particules et dont le principe de fonctionnement consiste à analyser les franges de diffraction dans le plan focal d'une lentille : quelle que soit leur position dans l'espace, des particules de même dimension vont donner des images de diffraction identiques et superposables. Les images de diffraction à l'infini (diffraction dite de Fraunhofer) ne dépendent que de la longueur d'onde du laser et de la taille de la particule : plus les particules sont petites et plus l'angle de diffraction de la particule est grand. A contrario, plus la taille de la particule est grande, plus l'angle de déviation du rayon incident est faible. Par conséquent, l'intensité des franges de diffraction sera maximale au centre de la figure de diffraction, dans le cas des particules de grande taille et maximale vers l'extérieur de la figure de diffraction dans le cas de particules de petites tailles.

En pratique, nous sommes amenés à analyser un mélange de particules de différentes tailles. La figure de diffraction ainsi obtenue sera alors le résultat de la superposition des images de diffraction produite par chaque taille de particule et l'intensité de la figure sera fonction de la concentration en particules. Afin de déterminer la distribution granulométrique de l'échantillon, cette figure de diffraction est par la suite analysée mathématiquement à partir de la théorie de Fraunhofer ou bien de la théorie de Mie. Cette dernière est une théorie de la diffraction de la lumière par des particules sphériques, applicable pour toutes les de particules, contrairement à celle de Fraunhofer qui ne peut être employée que pour des particules sphériques de taille inférieure à 40 μm (norme ISO 13320 (1999)). Le principal avantage de la théorie de Fraunhofer, en dehors de sa simplicité, est qu'elle ne nécessite pas la connaissance des propriétés optiques des particules analysées, contrairement à la théorie Mie. Le principe de fonctionnement d'un granulomètre laser est résumé par la figure 3.

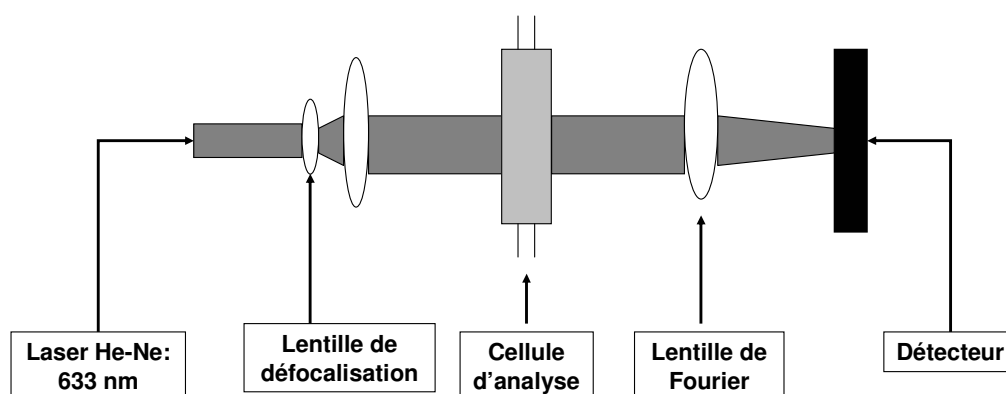


Figure 3 : Schéma de fonctionnement d'un granulomètre

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un granulomètre Malvern Mastersizer qui comprend respectivement un laser He-Ne de longueur d'onde proche de 633 nm, un banc optique, un récepteur, une cuve de 1 L destinée à recevoir l'échantillon à analyser, cette cuve étant munie

d'une hélice à pales permettant de maintenir les particules en suspension, et enfin d'une pompe permettant d'entraîner la suspension à analyser dans la cellule d'analyse.

Le granulomètre permet également l'utilisation d'ultrasons à différentes puissances dans la cuve et les vitesses d'agitation et de recirculation peuvent être choisies par l'utilisateur.

Compte tenu de la taille des particules étudiées, il sera nécessaire d'employer **la théorie de Mie**, la distribution granulométrique d'une nanopoudre étant a priori très inférieure à 40 µm (ISO 13320 1999). Les **propriétés optiques** des nanoparticules devront donc être connues et la **concentration en nanoparticules** ne devra pas être trop importante afin de ne pas saturer la figure de diffraction et par suite biaiser la précision des résultats.

2.1.3. La spectroscopie à corrélation de photon

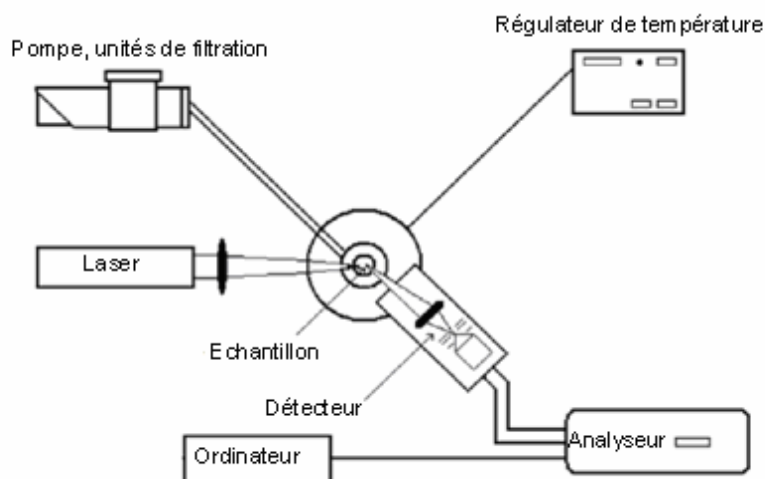
Bien que la granulométrie à diffraction laser soit une méthode de choix, on utilise aussi relativement souvent la spectroscopie à corrélation de photons ou PCS afin de mesurer la taille des particules nanométriques ou bien des agglomérats de tailles inférieures à 1 µm. Le PCS repose principalement sur la détermination du coefficient de diffusion des particules au sein du fluide. Lorsque les particules entrent en collision avec les molécules de solvant, elles s'animent d'un mouvement plus ou moins rapide, mouvement qui vient perturber l'intensité du rayon de lumière diffusé par les particules. Par analyse de ces fluctuations, on remonte à la diffusion des particules et par suite, on parvient à déterminer le diamètre hydrodynamique de la particule à partir de l'équation de Stokes-Einstein :

$$d_H = \frac{k.T}{3.\pi.\eta.D} \quad \text{Eq. 1}$$

où d_H est le diamètre hydrodynamique sphérique, D le coefficient de diffusion des particules, k la constante de Boltzmann, T la température absolue du solvant et η la viscosité dynamique du solvant qui dépend de la température.

Le diamètre hydrodynamique est certes fonction de la taille des particules mais il demeure également sensible à la force ionique du milieu dans lequel les particules sont plongées.

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre à corrélation de photon est présenté sur la figure 4. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un appareil de spectroscopie à corrélation de photon (PCS) Malvern qui comprend respectivement un laser, une cellule d'analyse contenant une suspension diluée des particules à analyser, une pompe et un régulateur de température qui permettent de maintenir une température constante de l'échantillon au cours de la manipulation, un détecteur qui collecte la lumière diffusée par les particules, un analyseur qui permet de déterminer le coefficient de diffusion des particules, un ordinateur qui calcule le diamètre hydrodynamique des particules en solution.

Figure 4 : Principe de fonctionnement d'un PCS¹

Les particules étudiées ayant des diamètres inférieurs au micromètre, **les considérations exposées au paragraphe précédent et relatives à l'utilisation de la théorie de Mie et à la concentration en particules s'appliquent également aux manipulations réalisées à l'aide de la spectroscopie à corrélation de photons** (Cf. 2.1.2).

2.1.4. La pycnométrie hélium

La pycnométrie à hélium est utilisée afin de déterminer la densité des solides massifs. Cette densité de structure est définie comme la masse d'une unité de volume inaccessible à l'hélium. L'utilisation de ce type de méthode suppose que l'hélium peut pénétrer dans les pores les plus petits sans être adsorbé par le matériau. L'hélium est généralement utilisé car on considère qu'il peut pénétrer des pores jusqu'à 1 Å. De plus, son comportement de gaz parfait est également appréciable afin de pouvoir mesurer de façon simple le volume occupé par l'échantillon. La pycnométrie à hélium est une méthode rapide qui permet de donner avec une bonne précision la densité vraie d'un solide (résolution de l'ordre de 10^{-4} g.cm⁻³). Seuls quelques centimètres cubes de solide sont nécessaires pour pouvoir réaliser cette mesure. Il faut cependant veiller à ce que les balayages successifs d'hélium n'entraînent pas les nanoparticules, risque qui n'est pas présent dans le cas de particules de plus grande taille. La combinaison des mesures réalisées par pycnométrie hélium et de celles par méthode BET permet de déterminer un diamètre équivalent en surface des particules étudiées, assimilable au diamètre en surface d_{32} mesuré par granulométrie laser, dans le cas hypothétique d'une nanopoudre parfaitement dispersée.

Propriétés physiques	Méthodes analytiques
Granulométrie, surface spécifique et forme des particules	i) <i>Granulomètre à diffraction laser.</i> Il permet de mesurer le diamètre en volume (d_v), en nombre (d_n) et en surface (diamètre de Sauter d_{32}) des particules. Cette technique suppose que les particules mesurées sont sphériques et qu'il n'y a pas d'interaction entre les

¹ <http://www.diss.fu-berlin.de/2005/341>

	différents faisceaux de lumière réfractés par les particules et donc pas de phénomène de réfraction multiple. Elle nécessite de connaître la partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction du matériau étudié afin de déterminer une distribution granulométrique représentative. Les résultats peuvent être biaisés par l'agglomération des nanoparticules. La gamme de mesure de l'appareil est typiquement comprise entre 0,02 et 2000 μm. ii) <i>Spectroscopie à corrélation de photons.</i> Cette technique permet de mesurer le diamètre hydrodynamique des particules, qui dépend de la force ionique du milieu dans lequel sont plongées les particules. Suppose que les particules sont sphériques. Les résultats peuvent être biaisés dans le cas de nanoparticules non sphériques et/ou agglomérées. iii) <i>Microscope optique.</i> Cet appareil est généralement limité à des particules dont la taille est supérieure à la moitié de la longueur d'onde utilisée pour éclairer l'échantillon : en pratique, les particules de taille inférieure à 800 nm ne peuvent pas être clairement observées. iv) <i>Microscopie électronique.</i> Cette technique permet d'observer la taille et la forme des particules. La préparation des échantillons est délicate. Les échantillons peuvent être observés soit par microscopie électronique à balayage (MEB) (résolution maximale de 100 nm) soit par microscopie électronique à transmission (MET) (résolution maximale de 1 nm) v) <i>Analyse d'images.</i> Elle permet d'obtenir la granulométrie et la forme des particules observées par microscopie électronique. vi) <i>Méthode BET ou sorption BET.</i> Cette technique permet de mesurer la surface spécifique d'une poudre. Les résultats sont potentiellement biaisés dans le cas de nanoparticules fortement agrégées.
Porosité	i) <i>Pycnométrie à mercure.</i> Elle permet de mesurer la taille des pores des particules. Bien adaptée à l'étude des macropores et des micropores, cette méthode recèle potentiellement des inconvénients pour caractériser des nanopores : soumises à de fortes pressions, les nanoparticules et par suite les nanopores, risquent de subir une destructuration, qui pourrait biaiser les résultats. ii) <i>Méthode BET.</i> Elle permet également de connaître la répartition de la taille des pores.
Masse volumique des matériaux	i) <i>Pycnomètre à hélium.</i> Cet appareil permet de mesurer la densité des particules. En l'absence de porosité, la densité mesurée est proche de la densité du matériau pur. Le balayage d'hélium est susceptible d'entraîner des nanoparticules.
Propriétés chimiques	Méthodes analytiques
Pureté, composition des particules nature de la surface	i) <i>Diffraction aux rayons X.</i> Cette technique permet de déterminer la composition d'une phase cristalline. ii) <i>Analyse thermique.</i> Cet outil permet de déterminer la pureté d'un produit voire sa composition. Il permet de caractériser un matériau en fonction de la température. iii) <i>Diffraction électronique.</i> Elle permet de déterminer la composition d'un échantillon en utilisant un MEB ou un MET.

Tableau 3 : Méthodes analytiques permettant de caractériser des propriétés physiques

2.2. Etude de l'auto-échauffement d'une poudre

2.2.1. Etude de la réactivité d'une poudre

Les méthodes d'analyse de la réactivité d'une poudre ont fait l'objet de nombreux travaux (Brown et al. 2000). Cependant, ces méthodes ont également été très largement critiquées : l'étude de la cinétique réactionnelle des solides pourrait être fortement biaisée en raison de la limitation des transferts de matière et de chaleur au sein de l'échantillon (Park et al. 2004). Par exemple, dans le cas de nanoparticules, il a été montré que la réactivité de nitrate de calcium nanométrique pouvait être largement sous-estimée lorsque l'on utilisait une analyse thermogravimétrique, en raison de limitations de transferts de matière et de chaleur (Mahadevan et al. 2002). Malgré ces inconvénients potentiels, l'étude de la réactivité des solides par analyse thermique a continué à se développer. Depuis, de nombreuses améliorations tant du point de vue expérimental qu'en ce qui concerne le traitement des données, ont été réalisées. Par conséquent, l'analyse thermogravimétrique (ATG) ainsi que la calorimétrie différentielle (DSC) ont été utilisées dans le cadre de ce travail, en tenant compte des remarques précédentes afin de pouvoir étudier correctement la réactivité des poudres testées.

2.2.1.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique permet d'enregistrer la perte de masse d'un échantillon au cours du temps à une température fixée ou bien en fonction d'une rampe de température, dans un environnement donné (humidité, teneur en oxygène, présence d'inerte, etc.). Cette technique permet alors d'observer différents processus comme la pyrolyse, l'oxydation, la décomposition, la fusion, l'évaporation des matériaux utilisés. Dans le cadre de notre travail, cette mesure va nous permettre d'évaluer notamment la réactivité d'un produit solide, en mettant en évidence la température de début de réaction et la cinétique de combustion des particules. Nous avons utilisé une balance thermogravimétrique Setsys 12 de Setaram constituée d'une balance de précision, d'une chambre de réaction et d'un système d'enregistrement.

L'évolution de la masse d'un échantillon, en fonction de la température, peut-être étudiée jusqu'à des températures de 1500°C. La poudre à analyser (quelques milligrammes) est introduite dans un creuset suspendu à la balance de précision. L'échantillon préparé est ensuite soumis à une rampe de température ou à une température fixée et l'évolution de sa masse est enregistrée au cours du temps. L'enregistrement de la température étant réalisé au moyen d'un thermocouple placé directement en contact de l'échantillon ou du porte-échantillon. L'analyse thermogravimétrique est une technique quantitative et dynamique et un certain nombre de facteurs peuvent influencer la forme des courbes la vitesse de montée en température.

2.2.1.2. Analyse calorimétrique différentielle

Ce genre d'essai permet l'étude de la stabilité thermique de produits principalement solides ou liquides. L'appareil enregistre un flux de chaleur généré ou absorbé par un échantillon en fonction de la température. On en déduit la température de début de réaction qui correspond à l'événement thermique mis en évidence, et aussi l'enthalpie de cette réaction (figure 5). Dans le cadre de ce travail, on va s'intéresser plus particulièrement aux caractéristiques exothermiques des poudres testées.

On introduit dans un creuset les échantillons à étudier, ainsi qu'un produit de référence inerte. L'ensemble est placé dans un four chauffé suivant une rampe de température définie. On enregistre à l'aide de fluxmètres la différence de flux de chaleur dégagé entre l'échantillon et la référence. La surface du pic enregistré donne l'enthalpie de la réaction. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé une DSC 131 de Setaram.

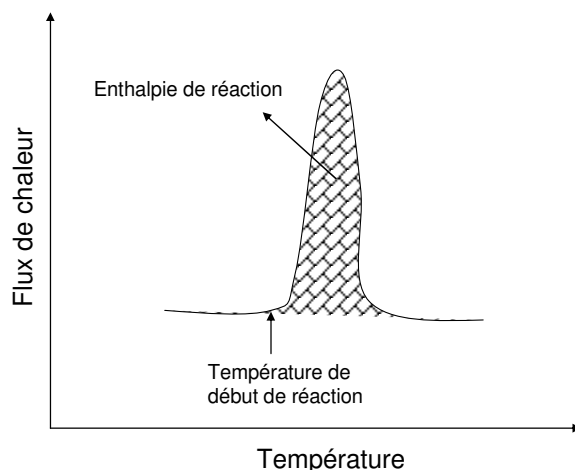


Figure 5 : Enregistrement du flux de chaleur dégagé par l'échantillon

2.2.1.3. Aspects théoriques

Les analyses thermiques réalisées dans le cadre de ce travail ont été faites selon les cas en mode isotherme ou en mode non-isotherme. Le mode isotherme permet de déterminer avec une bonne fiabilité l'ensemble des paramètres cinétiques (constante cinétique, énergie d'activation) ainsi que la nature du processus réactionnel alors que le mode non-isotherme permet surtout la détermination des paramètres cinétiques (énergie d'activation).

Dans un premier temps, en supposant une cinétique réactionnelle simple, l'analyse des données thermocinétiques débute en exprimant la cinétique réactionnelle d'un solide telle que :

Cas isotherme	Cas non-isotherme
$\frac{dX}{dt} = k_G(T) \cdot f(X)$	$\frac{dX}{dt} = \beta \frac{dX}{dT} = k_G(T) \cdot f(X)$

Tableau 4 : Expressions générales de la cinétique réactionnelle

où $k_G(T)$, constante de cinétique de réaction, est supposée suivre une loi de type Arrhenius :

$$k_G(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad \text{Eq. 2}$$

avec A le facteur pré-exponentiel, R la constante des gaz parfaits, T la température et E_A l'énergie d'activation de la réaction.

$f(X)$ est le modèle réactionnel, fonction du taux de conversion X. Les modèles réactionnels les plus utilisés ont été résumés dans le tableau 5 (Sestak 1984 ; Levenspiel 1989 ; Brown 2001).

Dans un second temps, à partir des données expérimentales obtenues par ATG ou DSC, on détermine l'évolution du taux de conversion en fonction du temps.

Dans le cas d'une **analyse thermique gravimétrique**, le taux de conversion au cours du temps s'exprime en fonction de la masse initiale de l'échantillon m_0 de sa masse finale m_f et de sa masse $m(t)$ à l'instant t selon :

$$X = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_f} \quad \text{Eq. 3}$$

Les valeurs de temps mesurées sont corrigées en soustrayant un temps t_0 ou période d'induction nécessaire au démarrage de la réaction. La détermination de t_0 est essentiellement empirique. Les courbes de taux de conversion sont ainsi exprimées en fonction du temps réduit t_r .

Dans le cas d'une **analyse par calorimétrie différentielle** (flux de chaleur en fonction de la température), on exprime le taux de conversion du produit en fonction de la température selon (Brown 2001) :

$$X = \frac{1}{\Delta H} \int \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \quad \text{Eq. 4}$$

Connaissant l'évolution du taux de conversion du produit en fonction de la température et du temps, il est alors possible de déterminer la cinétique d'oxydation des particules, c'est-à-dire le processus d'oxydation des particules et l'énergie d'activation de la réaction.

Symbole Modèle réactionnel	f(X)	Mécanismes	
Rn	$(1 - X)^n$	Réaction d'ordre n	-
B1 - Prout – Tompkins	$X.(1 - X)$	Autocatalyse	-
An - Avrami-Erofeev	$n.(1 - X) \cdot [-\ln(1 - X)]^{\frac{n}{n-1}}$	Nucléation	Croissance n-dimension des nuclei.
R2 – Diffusion externe	$2.(1 - X)^{1/2}$	Limitation par la diffusion externe	Modèle géométrique Réaction de surface 2D
R3 – Diffusion externe	$3.(1 - X)^{2/3}$		Modèle géométrique Réaction volumique 3D
D1	$X / 2$	Réaction contrôlée par la diffusion	Loi de diffusion 1D
D2	$[-\ln(1 - X)]^{-1}$		Loi de diffusion 2D
D3 – Equation de Jander	$\frac{3}{2} \cdot (1 - X)^{2/3} [1 - (1 - X)^{-1/3}]$		Loi de diffusion 3D
D4 – Equation de Ginstling – Brouststein	$\frac{3}{2} \cdot [(1 - X)^{-1/3} - 1]^{-1}$		Loi de diffusion 3D
P1 – Loi puissance	$n \cdot X^{\frac{n-1}{n}}$	-	
E1 – Loi exponentielle	X	-	

Tableau 5 : Modèles de conversion cinétique utilisés en analyse thermocinétique

Afin de déterminer quel type de modèle est susceptible de décrire convenablement le processus d'oxydation, les aspects suivants doivent être considérés :

- ❖ *La précision de la régression mathématique des points expérimentaux* avec les modèles supposés liant dX/dt , X et t ,
- ❖ *La dépendance du modèle avec la température* : dans le cas de réactions solide/gaz, à une température constante, on considère souvent que le modèle donnant la meilleure régression des points expérimentaux est indépendant de la température (Brown 2001),

- ❖ *L'intervalle sur lequel le modèle est valide* : deux modèles différents peuvent s'appliquer sur deux intervalles de conversion successifs mais il est essentiel de d'abord démontrer qu'aucun modèle ne peut représenter l'ensemble du processus d'oxydation,
- ❖ *La pertinence du modèle* : des indices ou preuves complémentaires comme la microscopie ou la diffraction X peuvent permettre d'appuyer le choix du modèle et dans la mesure du possible valider sa cohérence. Des méthodes d'analyses telles que la microscopie peuvent venir appuyer par exemple le choix du modèle.

En réalité, il n'existe pas de consensus général permettant de dire à partir de quel intervalle une régression peut être considérée comme acceptable (Brown 2001). Dans le cadre de ce travail, un modèle de conversion thermochimique est généralement considéré comme acceptable à partir du moment où il peut s'appliquer sur un intervalle de taux de conversion compris entre 0,05 et 0,9. La pertinence du modèle est étudiée en considérant respectivement l'erreur au sens des moindres carrés (en anglais « mean square root » ou MSR), calculée selon :

$$MSR = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (t_{rth} - t_{r\exp})^2 \quad \text{Eq. 5}$$

où t_{rth} est le temps théorique calculé pour un taux de conversion X donné, $t_{r\exp}$ le temps mesuré expérimentalement pour atteindre ce taux de conversion, et n le nombre de points expérimentaux disponibles. La pertinence du modèle prendra également en compte l'écart-type des paramètres du modèle choisi : un paramètre n'est pas représentatif lorsque l'écart type sur sa valeur est trop élevé. A partir de ces critères, on parvient à identifier le modèle cinétique le plus acceptable par rapport aux résultats expérimentaux ainsi que le domaine d'application du modèle.

Dans le **cas d'analyses thermiques isothermes**, connaissant le processus d'oxydation, nous sommes à même de déterminer, l'énergie d'activation du processus, à partir du paramètre $k_G(T)$ obtenu pour différentes températures. Pour cela, il suffit de tracer le logarithme de $\frac{1}{k_G(T)}$ en fonction de

$$\frac{1}{T} : \quad \ln\left(\frac{1}{k_G(T)}\right) = \frac{E_A}{RT} - \ln(A) \quad \text{Eq. 6}$$

Dans le **cas d'analyses thermiques non isothermes**, la connaissance du processus thermochimique en jeu n'est pas nécessaire comme nous allons le montrer. On rappelle que la vitesse d'oxydation d'une réaction, en mode non-isotherme, s'exprime selon :

$$\frac{dX}{dt} = \beta \frac{dX}{dT} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot f(X) \quad \text{Eq. 7}$$

En réarrangeant Eq. 7 et en supposant que la réaction d'oxydation est très lente à température ambiante, on obtient alors l'expression suivante:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT \quad \text{Eq. 8}$$

La séparation des variables X et T est justifiée car on peut considérer que l'auto-échauffement de la poudre est négligeable comme le creuset de DSC est très petit (Kris et al. 1987). En posant $y = \frac{E_A}{RT}$,

Eq. 8 peut être modifiée selon (Flynn 1997) :

$$g(y) = \frac{A}{\beta} \cdot \frac{E_A}{R} \int_y^\infty \frac{e^{-y}}{y^2} dy = \frac{A}{\beta} \cdot \frac{E_A}{R} \cdot p(y)$$

$$g(y) = \frac{A \cdot E_A}{\beta \cdot R} \cdot p(y) \quad \text{Eq. 9}$$

En arrangeant l'expression Eq. 9 et en approximant $p(y)$ par $\frac{e^{-y}}{y^2}$ (Brown 2001), l'expression Eq. 10 est finalement obtenue s'écrit finalement sous la forme :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A.R}{E_A \cdot g(X)}\right) - \frac{E_A}{RT} \quad \text{Eq. 10}$$

La pertinence de l'approximation simple de l'intégrale d'Arrhenius $p(y)$ pourra être évaluée après la détermination de l'énergie d'activation en calculant l'écart entre la valeur approché de $p(y)$ et celle issue directement du calcul de l'intégrale. L'expression Eq. 10 obtenue démontre bien que l'énergie d'activation du processus peut-être obtenue sans avoir besoin de choisir une cinétique particulière. L'analyse des données cinétiques obtenues par analyse thermique non isotherme, pour plusieurs vitesses de chauffe et à un taux de conversion donné, permet de déterminer l'énergie d'activation du processus de combustion. L'équation Eq. 10 est la base de la méthode iso-conversionnelle utilisée pour déterminer les données cinétiques à partir d'analyses thermiques non-isothermes. Cette méthode a été initialement développée par Kissinger, Akahira et Sunose (Kissinger 1957) et a l'avantage de permettre de vérifier les valeurs d'énergie d'activation obtenues par analyse thermique isotherme. On pourra par conséquent, lorsque cela est envisageable, combiner des analyses thermiques isothermes et non-isothermes afin de déterminer des valeurs d'énergie d'activation fiables.

2.2.2. Etude des conditions de stockage d'une poudre

2.2.2.1. Aspects expérimentaux

L'étude des conditions de stockage d'une poudre vise à déterminer la dimension critique du stockage de produits pulvérulents à une température donnée, de même que la température critique pour une dimension donnée d'un produit stocké en masse sous air et susceptible de donner lieu à un auto-échauffement. Ce genre d'essais est réalisé selon la norme (NF EN 15188 2007).

Des nacelles cubiques en toile métallique (tamis d'environ 60 micromètres de mailles) de différentes tailles (8, 125, 343, 1000, 2744 cm³) sont remplies de matériaux pulvérulents, en prenant garde à ne pas tasser la poussière afin de permettre la diffusion de l'oxygène au sein de l'échantillon. Les nacelles sont ensuite placées au centre d'un four isotherme alimenté par une arrivée d'air (figure 6). L'évolution de la température de la poudre est suivie au cours du temps à l'aide d'un thermocouple placé au centre de la nacelle. Lorsque la différence de température entre le four et le solide pulvérulent dépasse 50°C, on considère que le produit est le siège d'un auto-échauffement (cas I de la figure 7). On renouvelle ensuite l'essai à une température plus basse jusqu'à ne plus observer une telle élévation de température dans l'échantillon (cas I, II et III de la figure 7). Pour chaque taille de cube, on obtient une température critique d'auto-échauffement T_{Ai} , au-delà de laquelle le produit s'enflamme.

Les différentes températures critiques obtenues en fonction de la taille de l'échantillon donnent par extrapolation, à partir des théories thermiques de Thomas, Semenov ou encore de Frank Kamenetskii (Laurent 2003), développées au paragraphe suivant, la valeur de la température critique d'un stockage de taille donnée, température à laquelle un feu couvant peut démarrer spontanément. Réciproquement, à une température donnée correspond une dimension critique de stockage, assimilée dans le cas présent à la demi-arête d'un cube.

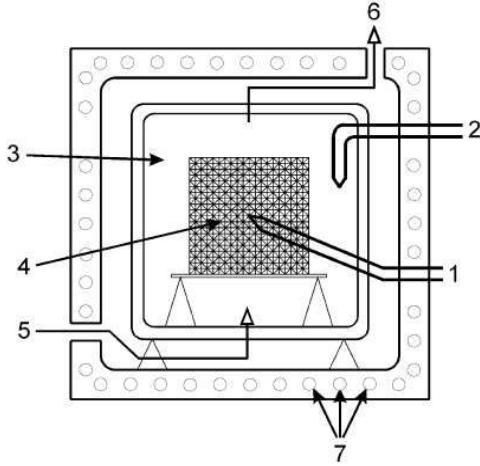


Figure 6 : Four isotherme permettant de réaliser des tests d'auto-échauffement

1. Thermocouples utilisés pour mesurer la température de la poudre
2. Thermocouples utilisés pour mesurer la température du four.
3. Air chaud à l'intérieur du four
4. Nacelle remplie de produits pulvérulents
5. Entrée d'air favorisant la convection naturelle
6. Sortie d'air favorisant la convection naturelle
7. Éléments chauffants

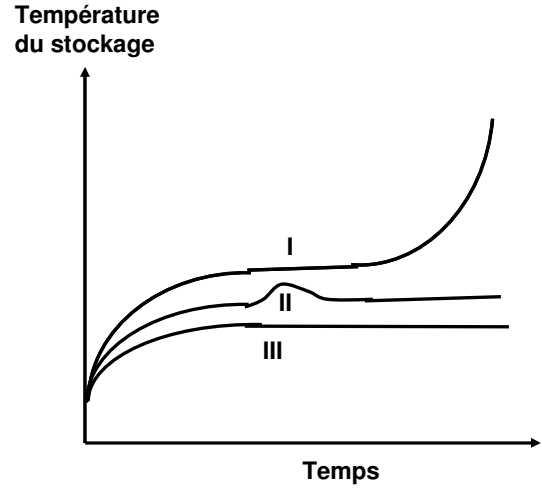


Figure 7 : Evolutions typiques de la température d'un stockage au cours du temps

- I : Inflammation de la particule*
II : Stabilisation de la température-Non inflammation de la particule
III : Stockage en équilibre thermique-Non inflammation de la particule.

2.2.2.2. Aspects théoriques :

2.2.2.2.1. Théorie de Semenov

De manière générale, l'auto-échauffement d'un système combustible a notamment lieu lorsque la densité de flux de chaleur produite Q_{produite} par le système considéré devient supérieure à la densité de flux de chaleur transmise à l'extérieur par le système Q_{perdue} . La vitesse d'oxydation du système s'accélère alors fortement et le phénomène d'auto-échauffement se produit (Semenov 1935).

Typiquement, en réalisant un bilan thermique sur un système Σ de masse m_{Σ} et de capacité calorifique $C_{p\Sigma}$, supposée constante pendant le délai nécessaire à l'inflammation, et en supposant l'absence de changement de phase, l'évolution de la température T du système au cours du temps t est définie par :

$$m_{\Sigma} \cdot C_{p\Sigma} \frac{dT}{dt} = Q_{\text{produite}} - Q_{\text{perdue}} \quad \text{Eq. 11}$$

Comme l'atteste la figure 7, on peut détecter l'inflammation de la particule par le changement de concavité de la courbe ce qui se traduit par :

$$\frac{d^2T}{dt^2} = 0 \quad \text{Eq. 12}$$

Or la différenciation de l'équation Eq. 11 permet d'écrire :

$$m_{\Sigma} \cdot C_{p\Sigma} \frac{d^2T}{dt^2} = \left(\frac{dQ_{\text{produite}}}{dt} - \frac{dQ_{\text{perdue}}}{dt} \right) (Q_{\text{produite}} - Q_{\text{perdue}}) \quad \text{Eq. 13}$$

Par conséquent, on peut considérer que l'auto-échauffement du système a lieu si le terme de droite de l'équation Eq. 13 est nul. Plus précisément, on considère que l'inflammation du système considéré a lieu lorsque les conditions de Van't Hoff et de Taffanel Le Floch sont respectées (Essenhigh et al. 1989) :

$$\begin{cases} Q_{perdue} = Q_{produite} \\ \frac{dQ_{perdue}}{dT} = \frac{dQ_{produite}}{dT} \end{cases} \quad \text{Eq. 14}$$

Ces considérations de base montrent donc qu'il est possible déterminer l'évolution de la température d'auto-échauffement d'un système en fonction de sa taille/masse. Si cette approche générale permet d'appréhender de manière simple le phénomène d'auto-échauffement, par ailleurs explicité plus en détails au travers de la théorie de Frank-Kamenetskii dans le paragraphe suivant, elle nous permettra également d'étudier l'inflammation des nanoparticules ainsi que des nuages de nanoparticules au chapitre 3.

2.2.2.2.2. Théorie de Frank-Kamenetskii

Le potentiel d'auto-échauffement d'un stockage dépend de l'équilibre entre la production de chaleur dans le stockage et les pertes de chaleur vers le milieu environnant.

Après les premières formulations par Semenov, Frank Kamenetskii puis Thomas ont développé une approche simplifiée permettant d'évaluer la température critique d'auto-échauffement T_{AI} en fonction de la taille du stockage et réciproquement, et ce à partir de quelques résultats expérimentaux en four isotherme.

Le modèle de Frank Kamenetskii, établi à partir d'un bilan thermique sur un volume de conductivité thermique apparente λ_a , d'un produit combustible, de masse volumique ρ_s , de chaleur spécifique C_{ps} , repose sur les hypothèses suivantes :

- ❖ Le régime stationnaire est atteint,
- ❖ Le produit combustible est homogène dans son ensemble,
- ❖ La génération de chaleur par le solide pulvérulent suit une loi d'ordre 0 et de type Arrhenius,
- ❖ L'énergie d'activation du processus étudié est suffisamment élevée de telle sorte que $E_A/RT \gg 1$,
- ❖ Le transfert de chaleur au sein du stockage se fait uniquement par conduction,
- ❖ La température de surface du stockage est la même que celle du milieu environnant T_g : le nombre de Biot est très élevé.

Compte tenu de ces hypothèses, un bilan thermique sur un volume de produit combustible s'exprime selon :

$$\rho_s \cdot C_{ps} \cdot \frac{dT}{dt} = q(T) + \lambda_a \cdot \left(\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{j}{x} \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad \text{Eq. 15}$$

Avec $j = 0, 1, 2$ respectivement dans le cas d'un cube, d'un cylindre ou d'une sphère et $q(T)$ le flux de chaleur générée par unité de volume :

$$q(T) = \rho_s \cdot \Delta H_r(T) \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Eq. 16}$$

Le modèle de Frank-Kamenetskii s'applique en régime stationnaire ; l'expression Eq. 16 s'exprime alors selon :

$$\left(\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{j}{x} \cdot \frac{dT}{dx} \right) = - \frac{\rho_s \cdot \Delta H_r(T) \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)}{\lambda_a} \quad \text{Eq. 17}$$

En posant $\theta = \frac{E_A}{RT^2}(T - T_g)$, $z = \frac{x}{r}$ (r étant la demi-arête d'un cube ou le rayon d'un cylindre ou d'une sphère) et en supposant que $\frac{RT}{E_A} \ll 1$ et θ faible, l'expression Eq. 17 peut être réécrite sous la forme :

$$\left(\frac{d^2T}{dz^2} + \frac{j}{z} \cdot \frac{dT}{dz} \right) = -\delta \cdot e^\theta \quad \text{Eq. 18}$$

δ est le paramètre de Frank Kamenetskii et s'exprime selon :

$$\delta = \frac{E_A \cdot r^2 \cdot \Delta H_r(T) \cdot \rho_s \cdot A}{\lambda_a \cdot RT^2} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Eq. 19}$$

Les valeurs numériques de δ qui mènent à une solution de l'équation différentielle Eq. 18 sont caractéristiques d'un état stable, stationnaire. Au contraire, les valeurs de δ pour lesquelles l'équation différentielle Eq. 18 n'admet pas de solution sont caractéristiques d'un phénomène d'auto-échauffement (état instable). Pour un produit donné, cette valeur critique δ_c est la valeur maximale du paramètre de Frank Kamenetskii et ne dépend que de la géométrie du stockage. Dans le cas d'un cube d'arête $2r$, δ_c vaut 2,6, dans le cas d'un cylindre infini δ_c vaut 2 et enfin δ_c vaut 3,32 dans le cas d'une sphère (Laurent 2003). L'approche de Frank Kamenetskii est basée sur le fait que la température à la surface du stockage est la même que la température ambiante, ce qui n'est vrai que pour des stockages de grande taille. Thomas a donc introduit par la suite des corrections du facteur δ_c (Babrauskas 2006).

En linéarisant l'expression Eq. 19, on obtient :

$$\ln\left(\delta_c \cdot \frac{T_{AI}^2}{r^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_{AI}} + \ln\left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{\rho_s \cdot A \cdot \Delta H_r}{\lambda_a}\right) \quad \text{Eq. 20}$$

A partir d'essais réalisés en four isotherme, plusieurs couples (température critique d'auto-échauffement T_{AI} , dimension r du stockage) peuvent être déterminés. Par régression linéaire, les paramètres N et M peuvent être obtenus :

$$M = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{\rho_s \cdot A \cdot \Delta H_r}{\lambda_a} \quad \text{et} \quad N = \frac{E_a}{R}$$

Le paramètre r_{crit} en dessous duquel, il n'y a pas d'auto-inflammation peut donc s'exprimer selon :

$$r_{crit} = \sqrt{\frac{\delta_c \cdot T_{AI}^2}{M} \exp\left(\frac{N}{T_{AI}}\right)} \quad \text{Eq. 21}$$

2.3. Etude de l'explosivité d'une poudre

2.3.1. Etude de la sensibilité à l'inflammation

Dans cette partie, nous décrivons les principaux appareillages normés existants permettant d'étudier le risque d'inflammation d'un mélange air/poussières et plus précisément permettant la détermination des trois principaux paramètres caractéristiques de la sensibilité à l'explosion d'une poudre : *la concentration minimale d'explosion* (CME), *la température minimale d'inflammation* (TMI) et *l'énergie minimale d'inflammation* (EMI) (Cf. Chapitre 1 § 1.3). Les limitations de ces appareillages vis-à-vis de l'évaluation de la sensibilité d'explosion des nanopoudres ne seront pas abordées ici, celles-ci étant détaillées au chapitre 3 § 3.

2.3.1.1. Mesure de l'énergie minimale d'inflammation

Afin de déterminer l'énergie minimale d'inflammation (EMI), nous utilisons un tube de Hartmann modifié dit Mike 3 fabriqué par la compagnie Kühner AG. Le Mike 3 comprend un tube en Pyrex de 1,2 L. Ce tube est posé sur une base munie d'une buse d'injection sur laquelle on dispose une certaine quantité de poudre. Cette poudre est ensuite mise en suspension par injection d'air comprimé sous une pression de 7 bars. Après un délai d'amorçage t_v compris entre 60 et 180 ms, fixé par l'opérateur et caractéristique du niveau de dispersion de la poudre dans le tube, une décharge électrique capacitive est générée entre les deux électrodes de l'appareil. Ces électrodes, en acier inoxydable, ont un diamètre de $2 \pm 0,5$ mm et présentent une extrémité arrondie pour éviter les effets corona (ou effets « couronne ») qui peuvent apparaître avec des électrodes pointues et conduiraient à des valeurs erronées de l'énergie de l'étincelle. La distance entre les deux électrodes doit être au minimum de 6 mm (NF EN 13821-1998). Les électrodes sont connectées à un circuit de décharge comportant une inductance de 1 à 2 mH, une résistance de circuit inférieure à 5 Ohms et un condensateur. L'appareillage comporte plusieurs condensateurs et selon l'énergie d'inflammation souhaitée, le choix du condensateur se fait automatiquement. La décharge aux électrodes est d'énergie variable de 1 à 1000 mJ par valeurs discrètes de 1, 3, 10, 30, 100, 300 et 1000 mJ. Dans la partie supérieure du tube, un couvercle pivotant librement permet d'évacuer la surpression engendrée par l'inflammation du nuage de poussières. Lorsque la propagation d'une flamme est observée au sein du nuage mis en suspension, on considère qu'il y a eu inflammation. Afin de déterminer l'énergie minimale d'inflammation, on fait varier ensuite respectivement la masse de produit mise en suspension, le délai d'inflammation t_v ainsi que l'énergie d'inflammation.

Le résultat d'épreuve est soit un intervalle entre deux valeurs d'énergie E_1 , la plus forte énergie ne produisant pas d'inflammation, et E_2 , la plus faible énergie ayant produit une inflammation, soit une valeur définie $E_s = \text{EMI}$ obtenue par un calcul statistique, en tenant compte du nombre d'inflammations aux deux valeurs d'énergie E_1 et E_2 , tel que (Cesana et al. 2001) :

$$E_s = 10^{\left(\log E_2 - I_{[E_2]} \cdot \frac{(\log E_2 - \log E_1)}{(NI + I)_{[E_2]} + 1} \right)} \quad \text{Eq. 22}$$

Avec $I_{(E_2)}$: nombre de tests avec inflammation à l'énergie E_2 .

$(NI + I)_{(E_2)}$: nombre total de tests à l'énergie E_2 (cinq concentrations au minimum).

La mesure d'EMI obtenue est caractéristique d'un échantillon de répartition granulométrique définie, de teneur en humidité donnée et pour une configuration de décharge définie. Comme précisé

précédemment, on s'affranchit ici de l'influence de l'humidité en séchant les échantillons à tester lorsque cela est nécessaire.

Le principe de fonctionnement du Mike 3 est illustré sur la figure 8.

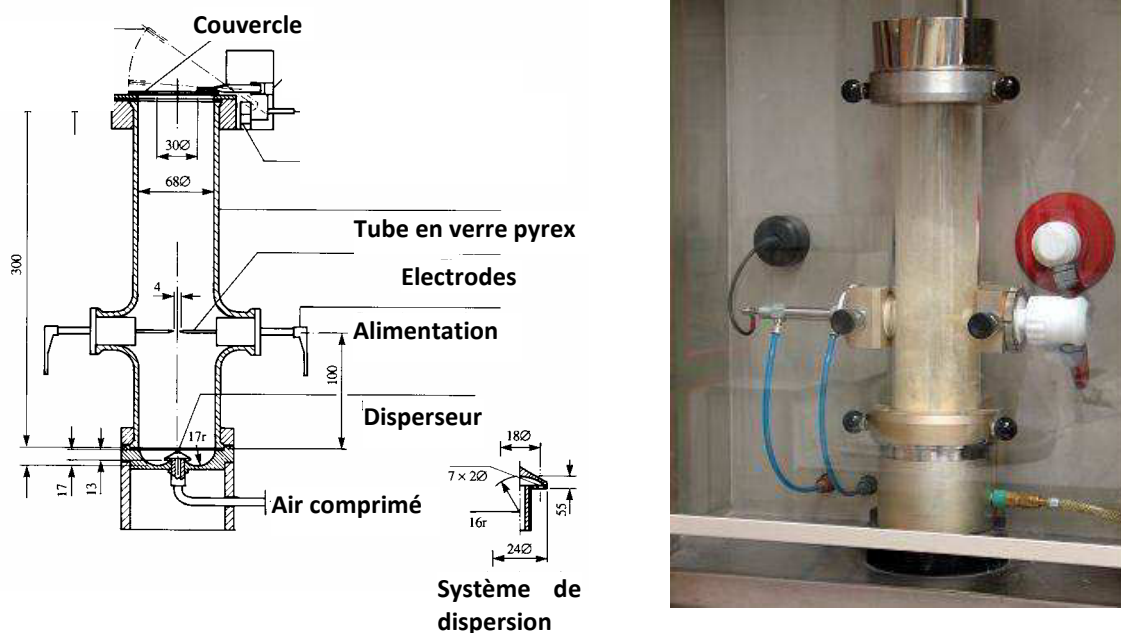


Figure 8 : Représentation schématique et photographie du Mike 3

Afin d'optimiser la détermination de l'énergie d'inflammation, il est souhaitable de suivre la procédure mise en avant par les normes NF EN 13821-1998 et CEI 1241-2-3. La série de tests débute avec une masse de 900 mg de produit et une énergie de 100 mJ avec un délai d'inflammation de 120 ms. S'il se produit une inflammation, on baisse l'énergie jusqu'à ne plus obtenir d'inflammation pour dix tests consécutifs. S'il ne se produit pas d'inflammation pour dix tests consécutifs, l'énergie est augmentée jusqu'à obtenir une inflammation. A l'énergie E_2 on fait varier la masse autour de 900 mg. Il en est fait de même pour l'énergie E_1 pour les concentrations ayant donné une inflammation à E_2 . Si une inflammation a lieu pour une masse autre que 900 mg à E_1 alors E_1 devient E_2 et l'énergie électrique est réduite jusqu'à ce qu'aucune inflammation ne se produise. Cette procédure doit être répétée pour d'autres délais d'inflammation autour de 120 ms (90 et 150 ms).

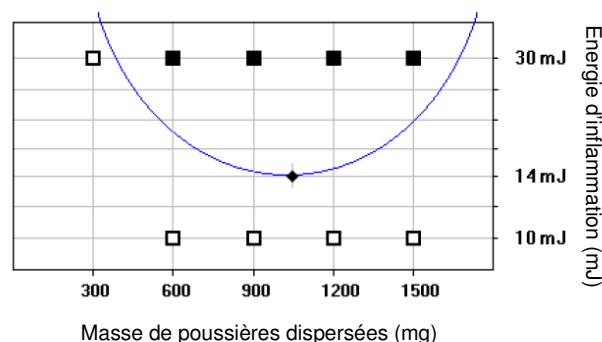


Figure 9 : Résultat d'un test de Mike 3 : $E_1=10$ mJ, $E_2=30$ mJ, probabilité d'inflammation 4/5, EMI=14 mJ

Le Mike 3 utilisé durant l'étude que nous avons menée a été jugé conforme en regard des tests de calibrations Round Robin 2007 gérés par la compagnie Kühner AG. Ces tests de calibration visent à

comparer les valeurs d'énergie minimale d'inflammation d'un même produit entre une cinquantaine de laboratoires de par le monde.

2.3.1.2. Mesure de la température minimale en nuage

La température minimale d'inflammation (TMI) en nuage peut être déterminée au moyen de deux types de fours normalisés : le four vertical Godbert-Greenwald et le four horizontal BAM. La TMI mesurée en four Godbert-Greenwald est généralement supérieure à la TMI en four BAM et peuvent être liées entre elles par une corrélation empirique proposée par (Siwek et al. 1995) à partir d'expériences réalisées sur plus d'une centaine de poussières de différentes natures, cette corrélation étant valable minima pour des TMI en four Godbert-Greenwald comprises entre 300 et 600°C :

$$TMI_{BAM} (^{\circ}C) = 10 + 0,9.TMI_{Godbert\ Greenwald} (^{\circ}C) \quad Eq. 23$$

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé le four Godbert-Greenwald lorsque des conditions de sécurité adéquates pouvaient être adoptées (Cf. Chapitre 2 § 4.2).

Ce four comprend un tube vertical en silice chauffé électriquement. Sa partie supérieure est raccordée par un tube en Pyrex au réservoir à poudre. La partie inférieure est ouverte et débouche à l'atmosphère. Le four est monté sur un support permettant d'observer facilement la partie basse du four à l'aide d'un miroir incliné. La température interne du four est mesurée à l'aide de thermocouples, préalablement étalonnés sur une gamme de température comprise entre 20 et 1000°C, sur une base linéaire afin de garantir d'obtenir une incertitude de $\pm 1\%$ pour des températures supérieures à 500°C et de $\pm 3\%$ pour des températures inférieures à 300°C. Le principe du four Godbert-Greenwald est illustré sur la figure 10.

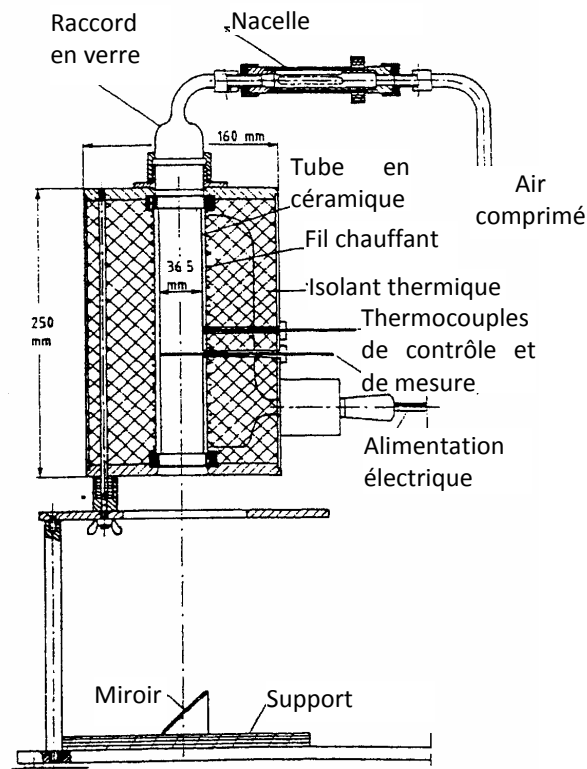


Figure 10 : Présentation du four Godbert-Greenwald

Les essais de détermination en four Godbert-Greenwald ont été réalisés en accord avec les normes CEI 1241-2-1 (1994) et NF EN 50281-2-1 (2000) : avec des pressions comprises entre 0,5 à 1,5 bars et une masse de poudre comprise entre 0,01 g à 1 g, l'inflammation est recherchée en augmentant progressivement la température du four par paliers successifs de 50°C jusqu'à obtenir une inflammation, l'obtention de particules rougeoyantes n'étant pas considérée comme étant une inflammation. On diminue ensuite progressivement la température par paliers de 20°C jusqu'à n'observer aucune inflammation au bout de dix essais. La TMI est la valeur minimale de la température d'inflammation obtenue par variation de la pression d'injection, de la masse de poudre et de la température du four. La valeur de TMI expérimentale obtenue est corrigée par une diminution de 20°C pour les températures du four supérieures à 300°C et par une diminution de 10°C pour les températures du four inférieures ou égales à 300°C. Cette diminution correspond à une marge de sécurité pour une exploitation sûre au sein d'une atmosphère explosible.

2.3.1.3. Mesure de la concentration minimale d'explosion

La concentration minimale d'explosion (CME) peut être déterminée à l'aide de deux appareils : un tube de Hartmann modifié ou une sphère d'explosion (20 L ou 1 m³). Dans le cadre de notre travail, la CME a été déterminée exclusivement à l'aide de la sphère de 20 L. La détermination de la CME est réalisée en accord avec les normes ISO 6184-1 et NF EN 14034-3 (2006). Elle est définie comme étant la plus forte concentration à laquelle aucune inflammation n'est observée après trois tests consécutifs. Ces tests sont réalisés à l'aide d'inflammeurs de 2,5 kJ au lieu d'inflammeurs de 10 kJ comme indiqués pour la détermination de la sévérité d'explosion.

2.3.2. Etude de la sévérité d'explosion

La sévérité d'explosion, qui prend en compte la *pression maximale d'explosion* ainsi que la *vitesse maximale de montée en pression*, a été déterminée à l'aide de la sphère d'explosion de 20 L normalisée, en accord avec les normes ISO 6184-1 et NF EN 14034 (2006). Les procédures du test ont été décrites en détail par (Cesana et Siwek 2001) et les améliorations ponctuelles apportées ont été précisées par ailleurs (Traoré 2007). Les limitations de la sphère d'explosion vis-à-vis de l'évaluation de la sévérité d'explosion des nanopoudres ne seront pas abordées ici, celles-ci étant détaillées au chapitre 3 § 4.2.5.

La sphère d'explosion de 20 L est illustrée à la figure 11 et comprend :

- ❖ Une chambre sphérique en acier inoxydable de 20 L, capable de résister à des pressions maximales d'explosion de 40 bars dont la pression est de 0,4 bars absolu, en début de test,
- ❖ Une double enveloppe qui permet, par circulation d'un fluide caloporteur, d'évacuer l'énergie libérée durant les explosions. Le débit minimal conseillé dans la double enveloppe est de 0,5 L/min,
- ❖ Un réservoir de 0,6 litre relié à la chambre de combustion. Ce réservoir est pressurisé sous 20 bars relatifs d'air en provenance d'une bouteille d'air sec comprimé dont la pression est comprise entre 40 et 180 bars,
- ❖ Une électrovanne à ouverture rapide qui permet la mise en suspension de la poussière dans la sphère,
- ❖ Un disperseur de poussières à la sortie de l'électrovanne,
- ❖ Une source d'inflammation, placée au centre de la sphère, est constituée de deux allumeurs pyrotechniques, dont la combustion libère une énergie totale de 10 kJ (Fr. Sobbe GmbH). Ces allumeurs se composent en masse de 40 % de zirconium, 30 % de nitrate de baryum et de 30

% de peroxyde de baryum. Les allumeurs sont déclenchés 60 ms après l'ouverture de l'électrovanne,

- ❖ Deux capteurs de pression piézoélectriques (± 10 mbar) reliés à un système d'acquisition de données permettent d'obtenir les enregistrements de l'évolution de la pression interne relative au sein de la sphère en fonction du temps. Le temps d'acquisition des capteurs est de 0,2 ms sur une gamme de 0 à 250 bars,
- ❖ Un système de contrôle relié à la sphère et un système d'acquisition de données.

L'évolution de la pression interne au sein de la sphère (figure 12) permet de déterminer la surpression d'explosion P_m de la poussière ainsi que la vitesse de montée en pression $(dP/dt)_m$ à une concentration donnée. La pression initiale au sein de la sphère est initialement de 0,4 bars. Au bout d'un temps t_d , temps nécessaire à l'ouverture de l'électrovanne, la pression au sein de la sphère augmente pour atteindre 1 bar. Après un temps t_v de 60 ms, les inflammateurs pyrotechniques sont déclenchés, enflammant le nuage de poussières. Le profil de montée en pression va ensuite dépendre de la nature du nuage de poussières. La surpression maximale d'explosion P_{max} ainsi que la vitesse maximale d'explosion $(dP/dt)_{max}$ sont finalement obtenues en augmentant progressivement la concentration en poussières du nuage de poussières (figure 13).

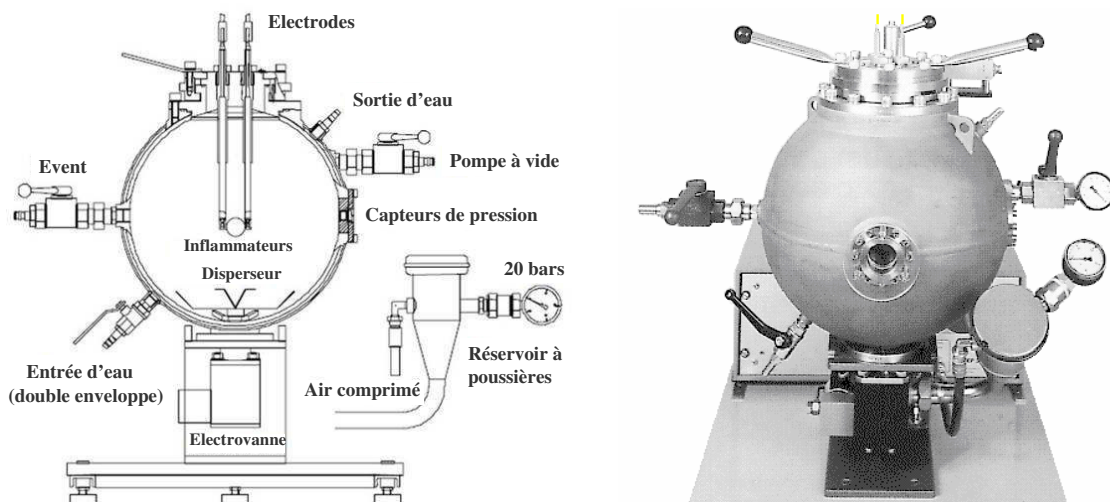


Figure 11 : Présentation de la sphère d'explosion de 20 litres.

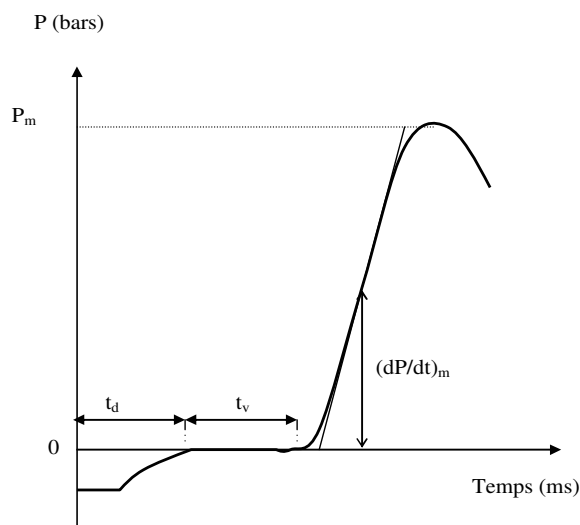


Figure 12 : Evolution de la vitesse de montée en pression au cours du temps

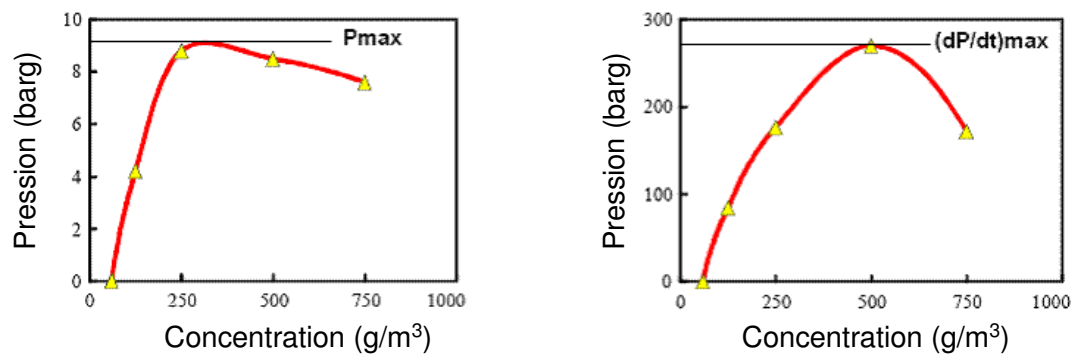


Figure 13 : Evolution de la surpression d'explosion (P_m) et de la vitesse de montée en pression $(dP/dt)_m$ en fonction de la concentration C en poussières-Détermination de P_{max} et $(dP/dt)_{max}$ (Cesana et Siwek 2001)

La vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{max}$ dépend du volume de la chambre d'essais. En appliquant la loi cubique, on obtient le K_{st} de la poudre, i.e. un indice d'explosion normé, indépendant du volume de la chambre d'essais (Bartknecht 1989) (EN 14034-2 2005) :

$$K_{st} = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{max} \cdot V^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. 24}$$

Cet indice d'explosion permet de classer l'explosivité d'une poudre en quatre classes (tableau 6)

Classe d'explosivité			
St 0	St 1	St 2	St 3
non-inflammable $K_{st}=0$	$0 < K_{st} < 200 \text{ (bar.m.s}^{-1}\text{)}$	$200 \leq K_{st} \leq 300 \text{ (bar.m.s}^{-1}\text{)}$	$K_{st} > 300 \text{ (bar.m.s}^{-1}\text{)}$

Tableau 6 : Les différentes classes d'explosivité St en fonction du paramètre K_{st}

Cette loi cubique, bien que permettant d'extrapoler les résultats de vitesse de montée en pression (Siwek 1977 ; Siwek 1988 ; Bartknecht 1989) est une *loi approximative* reposant sur plusieurs hypothèses de base (Dahoe 2000 ; Dahoe et al. 2001 ; Eckhoff 2003). Elle suppose notamment que la vitesse de combustion du nuage est la même quelle que soit l'enceinte (laboratoire ou industrie) lorsque la vitesse maximale de montée en pression est atteinte, ce qui implique d'une part, que les enceintes d'explosion doivent être similaires (même forme géométrique) et permettre à la flamme de se développer totalement sans perturber son mécanisme de propagation, d'autre part, que la source d'inflammation du nuage soit ponctuelle (du point de vue spatial) et n'apporte pas au nuage une quantité d'énergie supplémentaire significative, ou tout du moins pas plus d'énergie que celle strictement nécessaire à l'inflammation et finalement que les changements de pression, de température et de turbulence à l'avant du front de flamme influencent de la même manière la vitesse de propagation de flamme, quelle que soit la taille du confinement. L'application de la loi cubique requiert également que les résultats obtenus soient représentatifs de l'installation industrielle, i.e. que les conditions hydrodynamiques régnant au sein de l'enceinte d'essais soient similaires à celles régnant au sein du procédé considéré. Enfin, cette loi pose pour hypothèse que l'épaisseur du front de flamme est négligeable devant le rayon de l'enceinte.

En réalité, de nombreuses déviations expérimentales ont pu être observées. Ainsi, la vitesse de combustion du nuage n'est pas la même quelle que soit l'enceinte lorsque la vitesse maximale de montée en pression est atteinte car d'une part, la forme des enceintes industrielles et des enceintes d'essais sont généralement différentes et d'autre part, en raison de la taille de l'enceinte d'essais, le mécanisme de propagation de la flamme peut être perturbé et l'on peut assister à l'extinction de la

flamme. En outre, l'énergie libérée par les inflammateurs au sein de la sphère de 20 L est très importante et est susceptible de perturber la propagation de la flamme au début de l'explosion (Zhen et al. 1997 ; Dastidar et al. 2001). Enfin, les conditions hydrodynamiques régnant au sein de la sphère de 20 L diffèrent généralement des conditions de turbulence régnant au sein des installations industrielles (Eckhoff 2003).

De manière générale, on retiendra qu'il y a potentiellement déviation de la loi cubique lorsque l'épaisseur de flamme est supérieure à 1 % du rayon de l'enceinte (Dahoe 2000) : plus l'enceinte est petite et l'épaisseur de flamme importante, et plus la vitesse maximale de montée en pression sera diminuée.

L'analyse globale des principales limitations de la loi cubique nous permettra par conséquent d'évaluer l'intérêt de la sphère de 20 L dans l'évaluation de la sévérité d'explosion au chapitre 3.

La sphère d'explosion de 20 L utilisée durant l'étude que nous avons menée a été jugée conforme en regard des tests de calibrations Round Robin 2007 gérés par la compagnie Kühner AG.

3. Sécurité au poste de travail

3.1. Contexte

Depuis huit ans, l'équipe de recherche nancéienne en sécurité des procédés du LSGC (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, UPR CNRS 6811) développe une plate-forme visant à étudier l'inflammation et les explosions de poussières. Cette plate-forme, composée entre autres appareillages d'une sphère d'explosion de 20 L, d'un tube de Hartmann modifié (Mike 3), d'un four Godbert Greenwald a été initialement conçue pour étudier des poudres micrométriques dans de bonnes conditions de sécurité (Laurent 2003). Les travaux menés ici sont axés sur l'étude des paramètres d'inflammation et d'explosivité de nanopoudres. En raison de ce changement de taille et des propriétés spécifiques de ces nanomatériaux, il a été nécessaire de vérifier et de revalider les postes de travail afin de déterminer s'ils présentaient le niveau de sécurité adéquat pour manipuler des nanopoudres.

Dans cette optique, un groupe de travail a été formé afin de savoir comment manipuler ces particules (détermination des meilleurs équipements de protection collectifs et individuels), modifier les appareils de mesure et vérifier que les modifications apportées ne diminuaient pas la sécurité intrinsèque du laboratoire.

Nous présentons ici brièvement la démarche mise en œuvre et plus particulièrement le modèle et la méthode appliqués afin de définir les meilleures barrières de prévention, de protection et de mitigation qui ont été positionnées dans le but d'assurer le meilleur niveau de sécurité à tous les travailleurs du laboratoire. Pour cela, nous avons associé nos connaissances sur les produits pulvérulents à une approche systémique a priori de type MADS (Méthodologie d'Analyse des Dysfonctionnements dans les Systèmes). Ce modèle a pour principaux avantages d'être simple, pédagogique et complet (Laurent 2003 ; Périlhon 2003 ; Périlhon 2007). Cette approche nous a permis de réaliser une modélisation systémique et systématique des dangers afin d'identifier les dangers et évaluer les risques liés aux nanoparticules et sécuriser nos installations de recherche. La démarche que nous avons mise en œuvre, également applicable aux installations industrielles, sera illustrée au chapitre 4.

3.2. Présentation de la démarche

Analyser les risques de notre système laboratoire nécessite d'identifier les dysfonctionnements de nature technique (défaillance matérielle) et de nature opératoire (défaillance opérationnelle, relationnelle ou organisationnelle), dont l'enchaînement ou la conjonction peut conduire à des effets non souhaités. Pour réaliser ce travail, nous nous sommes appuyés sur la méthode MOSAR (Méthode Organisée Systémique d'Analyse des Risques) (Périlhon 1999 ; Périlhon 2003 ; Périlhon 2007). Le module A (analyse macroscopique) de cette méthode, véritable « boîte à outils » constituée de cinq activités, permet notamment de réaliser une analyse des risques principaux. Ces cinq activités se présentent originellement de manière successive, mais l'analyste peut générer des séquences différentes. La séquence définie par l'observateur sera entre autres choses en relation avec le type d'installation étudiée, le contexte et/ou les obligations normatives. Elle vise à identifier les dangers, les scénarios de risques majeurs possibles et conduit à hiérarchiser les scénarios et à identifier les moyens de prévention et de protection permettant de neutraliser les scénarios (figure 14).

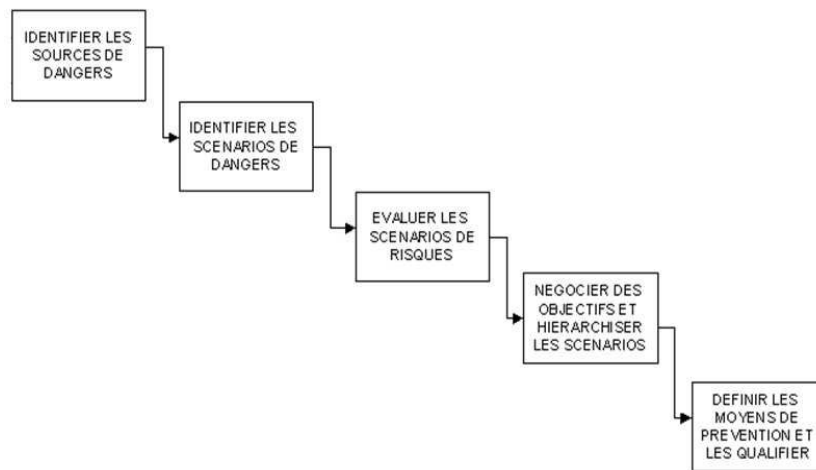


Figure 14 : Les cinq premières étapes de la méthode MOSAR (Module A-Approche macroscopique)

Après avoir procédé à la définition du système étudié et de ses sous systèmes, on procède dans un premier temps à *l'identification des sources de dangers*. Celle-ci se fait en utilisant un modèle général appelé MADS (Méthodologie d'Analyse de Dysfonctionnement dans les Systèmes) (figure 16). On s'appuie pour cela sur une grille générale qui répertorie les différentes sources de danger possibles (figure 15). Chaque système est analysé en détail afin de repérer en quoi chaque sous-système peut être une source de dangers. On recherche les événements initiaux pour chaque source de dangers et on essaie ensuite de déterminer quels sont les événements initiateurs (externes et internes) qui peuvent être à l'origine de ces événements initiaux et on détermine quels sont les événements principaux que généreront les événements initiaux identifiés.

SOURCE DE DANGER				SOURCE DE DANGER			
A	Systèmes	Sources	de Danger	E	Systèmes	Sources	de Danger
	d'Origine Mécanique				Thermique et de Rayonnements		
A.1	Appareils sous pression			E.1	Ionisants		
	Gaz			E.1.1	Alpha, Bêta, Gamma, X		
	Vapeur mixte			E.1.2	Neutrons		
	Hydraulique			E.1.3	Contamination		
A.2	Éléments sous contraintes mécaniques			E.1.4	Criticité		
A.3	Éléments en mouvement			E.2	Sources thermiques		
	Solides			E.2.1	Conduction thermique		
	Liquides			E.2.2	Rayonnement UV, IR, visible		
	Gaz			E.3	Lasers		
A.4	Éléments nécessitant une			E.4	Micro-ondes		

	manutention				
	Manuelle	E.5	Champs Magnétiques		
	Mécanique				
A.5	Systèmes sources d'explosions d'origine physique autres que A.1	F	Systèmes Sources de Danger Biologique		
A.6	Systèmes sources de chute de hauteur	F.1	Virus, Bactéries		
A.7	Systèmes sources de chute de plain-pied	F.2	Toxines		
A.8	Autres systèmes sources de blessures				
A.9	Systèmes sources de bruit et de vibrations	G	L'Homme Système Source de Danger		
		G.1	Situation Normale		
	Systèmes Sources de Danger d'Origine Chimique	G.2	Malveillance		
B	Systèmes sources de réactions chimiques				
B.1	chimiques				
		H	Système Sources de Dangers Liés à l'Environnement		
B.2	Systèmes sources d'explosions				
	En milieu condensé	H.1	Inondations		
	En phase gazeuse	H.2	Foudre		
B.3	Systèmes sources de toxicité et agressivité	H.3	Circulations aérienne-routière		
B.4	Systèmes sources de pollution de l'atmosphère et d'odeurs	H.4	Autres industries environnantes		
B.5	Systèmes sources de manques d'oxygène	H.5	Séismes		
		H.6	Autres sources de danger naturel (gel, chutes diverses, etc.)		
C	Systèmes Sources de Danger d'Origine Électrique				
C.1	Électricité à courant continu ou alternatif	I	Systèmes Sources de Danger d'Origine Économique et Sociale		
C.2	Électricité statique	I.1	Finances		
C.3	Condensateurs de puissance	I.2	Migration		
C.4	Hautes fréquences	I.3	Conflits		
		I.4	Criminalité - violence		
D	Systèmes Sources de Danger d'Incendie	I.5	Grands rassemblements		

Figure 15 : Systèmes sources de danger dans la fabrication, le stockage, le transport ; de matière, d'énergie, d'information (classification également appelée grille 1)

Enfin, chaque système ainsi analysé est modélisé sous forme d'une boîte noire avec en entrée les événements initiateurs et en sortie les événements principaux.

Dans un deuxième temps, on peut alors procéder à l'identification des scénarios de danger. En s'affranchissant ou non des étapes 3 et 4 de la méthode MOSAR, on peut réaliser par la suite la **construction d'un arbre de défaillances afin de placer finalement les barrières de sécurité.** Le terme « barrière de sécurité » est très utilisé depuis le début des années 80 (Sklet 2006). Il définit la fonction ou l'objet capable d'éliminer ou de réduire l'évolution d'un événement, et sa propagation dans une chaîne d'événements non souhaités. Les différents types de barrières sont présentés dans le tableau 7.

Ces différentes barrières de sécurité sont nécessaires pour permettre d'assumer l'utilisation de nanoparticules. En aucun cas elles ne peuvent être considérées comme suffisantes si l'on considère les installations de recherche ou industrielles actuelles.

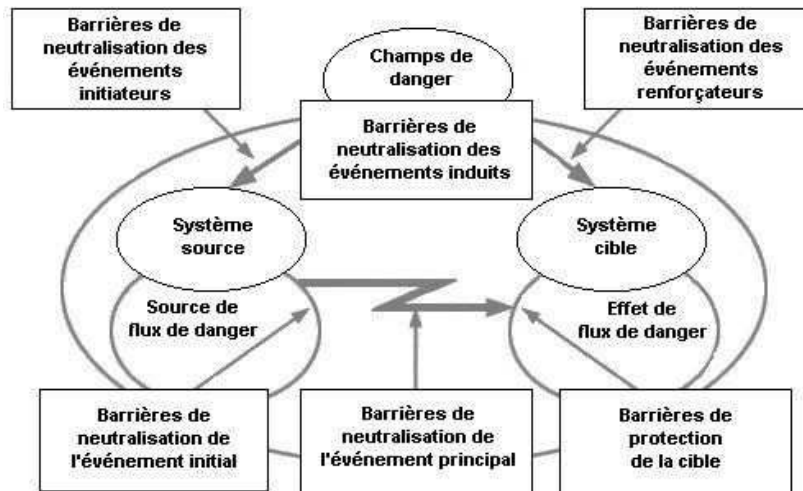


Figure 16 : Le modèle MADS et les différents positionnements possibles de barrières de sécurité

Ce type d'étude doit être réalisée et répétée pour tous les événements redoutés ainsi que pour tout système pouvant être en contact avec des nanoparticules. Finalement, ce type d'étude devrait permettre de mettre au point une véritable stratégie de management de la sécurité liée à l'utilisation de nanoparticules et de préparer une gestion a priori des accidents potentiels.

Types de barrières	Définitions	Exemples
Humain : procédure active	Barrière avec détection/ diagnostic/action réalisés par un opérateur	Législation, procédures, évacuation, actions coordonnées (proscription du cahier de laboratoire, procédure de décontamination...)
Symbolique : avertissement actif	Barrière avec une détection instrumentée ou un diagnostic et une action opérateur	Alertes de sécurité, affichage...
Active: activation manuelle	Barrière avec un système de détection, diagnostic et action opérateur	Arrêt ou ajustement manuel en réponse à une détection ou une alarme
Passive : active permanente	Barrière actionnée par un mécanisme. Nécessite un diagnostic et une activation par un autre procédé ou un opérateur	Equipements de protection collectifs, Ventilation, système d'inertage, boîte à gants...
Passive : passive temporaire	Barrière actionnée par un mécanisme ou déclenché par un opérateur	Equipements de protection individuelle (combinaison et heaume sous pression...), inhibiteurs
Passive : intrinsèque	Propriété des équipements	Epaisseur d'un équipement, caractéristiques, compatibilité...
Passive : ajout	Barrière actionnée par un mécanisme, ajout sur un appareil principal	Système de captage ou de confinement secondaire, système de drainage, mise à la terre...

Tableau 7 : Les différents types de barrières utilisées

4. Sélection des nanopoudres étudiées

Dans le cadre de ce travail, trois poudres réactives « représentatives » des applications industrielles, très différentes l'une de l'autre, ont été sélectionnées. Ces poudres ont été choisies en se basant sur plusieurs critères. Nous avons tenu compte respectivement de leur disponibilité sur le marché (quantités produites), de la possibilité d'accéder aux lignes de production, de la nature physico-chimique des particules, de la formulation (agglomérats, traitement de surface), des procédés de fabrication (voie sèche/voie humide), de leur réactivité chimique et enfin de leur toxicité potentielle, bien que peu de données soient actuellement disponibles (Cf. chapitre 4).

En se basant sur les résultats du questionnaire envoyé aux différents partenaires du projet européen NANOSAFE 2 (Moppet 2005), reprenant les critères de sélection précédents, les nanopoudres suivantes ont été sélectionnées : **des noirs de carbone nanométriques** (Thermal Black N990, Corax N550, Corax N115 et Printex XE2), **des nanotubes de carbone et de l'aluminium nanométrique**.

4.1. Les noirs de carbone

Les particules de noir de carbone consistent en un grand nombre de couches hexagonales de graphène organisées de façon irrégulières les unes par rapport aux autres au regard de la structure du graphite. Ces particules nanométriques, de structure semi-graphitique, dont le diamètre est compris entre 10 à 400 nm selon la nature du procédé, s'organisent en **agrégats** de taille généralement inférieure à 1 μm (Fitzer et al. 1995). Ces agrégats de particules, liés par des forces de **liaisons de nature chimique**, ont tendance à former des **agglomérats** par **liaisons de Van Der Waals**. Généralement composés de 90-99 % de carbone (Degussa 2006), les noirs de carbone contiennent également des impuretés adsorbées à leur surface (oxygène, azote, hydrogène, soufre, phénols, quinones, hydroquinones, lactone...), impuretés dont la nature varie selon le procédé de fabrication. Susceptibles de donner lieu à des explosions de poussières (Broz et al. 1999), les noirs de carbone, ont été sélectionnés pour leurs nombreuses applications dans l'industrie (pneus, encres, peintures...) et leur grande disponibilité sur le marché actuel grâce à de multiples producteurs : la production mondiale totale de noirs de carbone s'élève actuellement à plus d'un million de tonnes par an.

4.2. Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des cylindres graphitiques enroulés de façon coaxiales, i.e. constitués uniquement d'atomes de carbone hybridés sp^2 , formant des réseaux d'hexagones. Il en existe de deux types : **les nanotubes de carbone mono-feuillets** (en anglais *Single Wall carbon Nanotube*, **SWNT**) et **les nanotubes de carbone multi-feuillets**, (en anglais *Multi Wall carbon Nanotube*, **MWNT**) (Daenen et al. 2003). Le diamètre radial de nanotubes de carbone est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les nanotubes de carbone présentent des défauts topologiques, le bout des nanotubes de carbone étant généralement composé d'atomes de carbone en forme de pentagones ou d'heptagones plutôt que d'hexagones, et des défauts structurels, des lacunes étant présentes le long des nanotubes de carbone voire des atomes du plan étant manquants. Matériaux carbonés dont la structure diffère fortement de celle du noir de carbone, les nanotubes de carbone sont potentiellement inflammables et donc susceptibles de provoquer des incendies et des explosions de poussières. Potentiellement explosifs, les nanotubes de carbone, de taille nanométrique, ont été notamment choisis car ils ont de nombreuses applications en développement ou sont déjà disponibles sur le marché (goudrons, gilets par balle, plastiques conducteurs, batteries, matériaux composites, écran de télévision, peintures anti-salissures...). En 2004, le tonnage global était d'environ 100 tonnes par an et continue d'augmenter régulièrement depuis. A terme, la quantité

produite pourrait dépasser plus de 10 fois la production de 2004 : Bayer, par exemple, après avoir doublé sa production de nanotubes en 2008 (60 tonnes par an), envisagerait de construire une unité de production industrielle de 3000 tonnes par an en 2011-2012. Il existe par ailleurs de nombreuses petites unités de productions en développement constant (Arkema, Bayer, Pyrograph products...).

4.3. L'aluminium nanométrique

Les nanoparticules d'aluminium sont constituées d'un cœur d'aluminium, fréquemment recouvert par une couche d'alumine d'épaisseur comprise entre 1 et 4 nm (Trunov et al. 2005). Elles sont relativement sphériques et uniformes (Phung et al. 2003) contrairement aux particules d'aluminium micrométriques brutes (Traoré 2007) et ne présentent pas de porosité (Sandstrom et al. 2003). Particulièrement réactives, les nanoparticules d'aluminium ont tendance à s'agglomérer naturellement (Il'in et al. 2002). Cette grande réactivité fait de l'aluminium nanométrique un élément de choix notamment dans le secteur aéronautique, naval, militaire voire métallurgique. Le secteur aéronautique envisage ainsi de remplacer l'aluminium micrométrique dans les carburants solides des fusées telles qu'Ariane 5 par de l'aluminium nanométrique afin de réduire les coûts et d'augmenter la charge maximale. Le secteur militaire s'intéresse aussi fortement à l'aluminium nanométrique dans le cadre de projets portant sur la propulsion sous-marine, la production de super-thermites (amélioration de l'efficacité des amorces et autres détonateurs) mais également le perfectionnement des munitions à dommages collatéraux réduits. Enfin, les poudres d'aluminium nanométrique peuvent être utilisées dans le secteur de la métallurgie afin d'optimiser par exemple le procédé de production du chrome métallique par aluminothermie.

Actuellement, comme en témoigne le tableau 8, le tonnage actuel est relativement faible et peut être estimé à quelques tonnes par an. On notera néanmoins que les données actuelles sont peu accessibles et relativement éparées. Les tendances actuelles montrent cependant que ce secteur est en développement, les producteurs passant de façon progressive d'une production de laboratoire à une production semi-industrielle.

Méthode de production	Producteur	Taille de particules (nm)	Taux de production
Procédé par voie physique			
Arc plasma (électro-explosion)	Argonide	50-500	100 g/h
Torche plasma	Nanophase Technology	10-50	>1 t/an
	Tetronics	50-150	1-2 kg/h
	QNL	100-200	
Effet joule	Quantum Sphere	-	>1t/an
Procédé par voie chimique			
Décomposition d'organométalliques	US Navy	65-500	Faible
Décomposition de $AlCl_3$	AP Materials	-	Echelle industrielle

Tableau 8 : Principales méthodes de production des nanopoudres d'aluminium (Kearns 2004)

Nous avons également choisi l'aluminium nanométrique car le producteur ciblé, filiale de la société de défense britannique QinetiQ (QNL), nous garantissait l'accès à ses installations pour pouvoir réaliser une évaluation des risques d'incendie et d'explosion de son unité.

5. Références

- Abbasi, T. and S. A. Abbasi (2007). Dust explosions—Cases, causes, consequences, and control. *Journal of Hazardous Materials* **140** 7-44.
- Babrauskas, V. (2006). *Ignition Handbook*. Issaquah WA, USA, Fire Science Publishers, Co-published by the Society of Fire Protection Engineers.
- Bartknecht, W. (1989). *Dust Explosions - Course, Prevention, Protection*. Berlin Springer Verlag.
- Brennen, C. E. (2005). *Fundamentals of Multiphase Flows*, Cambridge University Press.
- Brown, M. E. (2001). *Introduction to Thermal Analysis*. the Netherlands, Kluwer Academic Publishers.
- Brown, M. E., M. Maciejewskib, et al. (2000). Computational aspects of kinetic analysis_Part A : The ICTAC kinetics project-data, methods and results *Thermochimica Acta* **355** 125-143.
- Broz, J. and R. Lödel (1999). Inflammabilité des noirs de carbone. Base de données Interne, INERIS.
- Cashdollar, K. L. (2000). Overview of dust explosibility characteristics. *Journal of Loss Prevention in the process industries* **13** : 183–199.
- Cesana, C. and R. Siwek (2001). MIKE 3-Minimum Ignition Energy, Adolf Kuhner.
- Cesana, C. and R. Siwek (2001). Operating instructions 20L apparatus, Adolf Kuhner.
- Daenen, M., R. D. d. Fouw, et al. (2003). *The Wondrous World of Carbon Nanotubes : a review of current carbon nanotube technologies*. Eindhoven, Eindhoven University of Technology.
- Dahoe, A. E. (2000). *Dust explosions : a Study of flame propagation*, Université de Delft.
- Dahoe, A. E., R. S. Cant, et al. (2001). On the decay of turbulence in the 20-litre explosion sphere. *Flow. Flow turbulence and combustion* **67** 159-184.
- Degussa, Ed. (2006). *What is carbon black?*
- Eckhoff, R. K. (2003). *Dust Explosions in the process industries (3ème edition)*, Gulf Professional Publishing.
- Essenhigh, R. H., K. M. Misra, et al. (1989). Ignition of Coal Particles : A Review. *Combustion and Flame* **77** 3-30.
- Fitzer, E., K.-H. Kochling, et al. (1995). Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid. *Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* **67** (3). 473-506.
- Flynn, J. H. (1997). The 'Temperature Integral' - Its use and abuse. *Thermochimica Acta* **300** : 83-92.
- Il'in, A. P., E. M. Popenko, et al. (2002). Combustion of Agglomerated Ultrafine Aluminum Powders in Air *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **38** (6). 665-669.
- Kearns, M. (2004). Development and applications of ultrafine aluminium powders. *Materials Science and Engineering A* **375-377** : 120-126.
- Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry* **29** : 1702.
- Kris, J. and J. Sestak (1987). Methodology of studying reaction kinetics by thermal analysis. *Thermochimica Acta* **110** : 87-93.
- Laurent, A. (2003). *Sécurité des Procédés Chimiques - connaissances de base et méthodes d'analyse de risques*. Tec&Doc, Paris.
- Lee, J. H. S. (1988). Dust Explosion Parameters, their Measurement and Use. *VDI BERICHTE* **701**. 113-122.
- Levenspiel, O. (1989). *The Chemical reactor omnibook*. Oregon., OSU Book stores, Inc. Corvallis.
- Mahadevan, R., D. Lee, et al. (2002). Measurement of Condensed-Phase Reaction Kinetics in the Aerosol Phase Using Single Particle Mass Spectrometry, *Journal of Physical Chemistry A*; **106** (46). 11083-11092. .
- Moppet, D. (2005). *Particles Types and Environments to take into consideration*. Deliverable D.1.1.1- Rapport Interne, Consortium NANOSAFE 2
- Park, K., D. Lee, et al. (2005). Size-Resolved Kinetic Measurements of Aluminum Nanoparticle Oxidation with Single Particle Mass Spectrometry. *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (15). 7290 -7299

- Périlhon, P. (1999). Réflexions sur les modèles de la science du danger. in Ecole d'été gestion scientifique du risque. Albi, France.
- Périlhon, P. (2003). MOSAR présentation de la méthode. Techniques de l'Ingénieur **SE4 060**.
- Périlhon, P. (2007). Méthode MADS-MOSAR-Manuel de mise en oeuvre, Eyrolles.
- Phung, X., J. Groza, et al. (2003). Surface Characterization of metal Nanoparticle. Materials Science and Engineering **A359** : 261-268.
- Proust, C. (2004). Formation-Inflammation-Combustion des atmosphères explosives (ATEX) et effets associés. Génie des procédés. Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine. **HDR** : 278.
- Proust, C., A. Accorsi, et al. (2007). Measuring the violence of dust explosions with the 20 L sphere and with the standard ISO 1 m³ vessel : Systematic comparison and analysis of the discrepancies. Journal of Loss Prevention in the Process Industries **20** (4-6). 599-606.
- Sandstrom, M. M., B. S. Jorgesen, et al. (2003). Characterization of Ultra-fine Aluminum Nanoparticles. Association française de pyrotechnie. EUROPYRO 2003, 8ème congrès Internationall de pyrotechnie.
- Semenov, N. (1935). Chemical kinetics and chain reactions, Clarendon Press.
- Sestak, J. (1984). Thermophysical Properties of Solid, Comprehensive Analytical Chemistry. Amsterdam, Elsevier.
- Siwek, R. (1977). 20-L Laborapparatur für die Bestimmung der ExplosionskenngrossenBrennbarer Stäube. Winterthur, HTL Winterthur.
- Siwek, R. (1988). Reliable determenation of safety characteristics in the 20-Litre Apparatus. . Proceedings of Conference on Flammable Dust Explosions, 2-4 novembre, Saint Louis, Missouri.
- Siwek, R. and C. Cesana (1995). Ignition behavior of dusts : Meaning and interpretation Process Safety Progress.
- Skjold, T. (2003). Selected Aspects of Turbulence and Combustion in 20-Litre Explosion Vessels- Development of experimental apparatus and experimental investigation. Department of Physics. Bergen, University of Bergen. **Candidatus Scientiarum**.
- Sklet, S. (2006). Safety barriers : Definition, classification, and performance. Journal of Loss Prevention in the Process Industries **19** (5).494-506.
- Traoré, M. (2007). Explosions de poussières et de mélanges hybrides. Etude paramétriques et relation entre la cinétique de combustion et la violence d'explosion. Génie des Procédés. Nancy, Nancy Université-INPL. **Doctorat**.
- Trunov, M. A., M. Schoenitz, et al. (2005). Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders. Combustion and Flame **140** (4).310-318.
- Zhen, G. and W. Leuckel (1997). Effects of Ignitors and Turbulence on Dust Explosions. Journal of Loss Prevention in the Process Industries **10** (5-6). 317-324.

CHAPITRE 2 : CARACTERISATION DES NANOPOUDRES ETUDIEES

Dans ce chapitre nous présenterons les caractéristiques propres aux nanopoudres que nous avons sélectionnées. Après avoir décrit les principaux procédés de production des nanotubes de carbone, des noirs de carbone nanométriques (Thermal Black N990, Corax N550, Corax N115, Printex XE2) et de l'aluminium nanométrique, nous tenterons de dresser le portrait physico-chimique de ces nanopoudres. Nous présenterons finalement nos résultats expérimentaux liés à l'évaluation du risque d'inflammation et d'explosion avant de les mettre en perspective par rapport aux données éventuellement disponibles dans la littérature scientifique.

1. Procédés de production des nanopoudres

Les nanopoudres sont fabriquées à partir de procédés reposant soit sur une approche « bottom-up », qui consiste à construire de façon contrôlée à partir d'atomes et de molécules de nouveaux édifices et structures soit une approche « top-down », qui consiste à adopter une démarche de miniaturisation (Schmidt et al. 1999 ; Moriarty 2001). Compte tenu de l'évolution rapide des techniques, il paraît difficile de donner une liste exhaustive des procédés utilisés ou en développement. On trouvera d'ailleurs dans les ouvrages de (Koch et al. 2002), (Kelsall et al. 2005) et (Brechignac et al. 2008) une description détaillée des différents procédés permettant de produire des nanoparticules. Par conséquent, on se bornera ici à une brève description des procédés de production des nanopoudres que nous avons utilisées lors de ce travail, ces procédés conditionnant leurs propriétés.

1.1. Les nanotubes de carbone

Actuellement, il existe trois principaux types de procédés permettant de synthétiser des nanotubes de carbone mono-feuillets (SWNT) ou multi-feuillets (MWNT) :

- ❖ *Le procédé par arc plasma* : cette méthode de vaporisation consiste à générer du carbone sous forme vapeur en créant un arc plasma entre deux électrodes de graphite. Selon la nature exacte des électrodes, des nanotubes SWNTs et MWNTs sont alors formés lors de la condensation de la vapeur.
- ❖ *Le procédé par ablation laser* : cette méthode par ablation laser consiste à vaporiser du carbone (cible) en le soumettant à un flux de chaleur intense produit par un faisceau laser haute énergie. Le carbone ainsi vaporisé au point d'impact du faisceau laser est entraîné ensuite par un flux de gaz inerte (argon/hélium). Selon la composition de la cible, des nanotubes SWNTs ou MWNTs seront formés.
- ❖ *Le procédé de déposition en phase vapeur ou méthode CVD* : cette méthode permet de produire des MWNTs mais ne permet pas actuellement de contrôler efficacement les paramètres de fabrication des nanotubes SWNTs. Ce procédé est particulièrement utilisé à l'échelle industrielle et a été adopté plus particulièrement par l'industriel qui nous a fourni des nanotubes MWNTs. Cette méthode de synthèse consiste à apporter une grande quantité d'énergie à un gaz carboné tel que le méthane, le monoxyde de carbone ou encore l'acétylène. Ce gaz est alors décomposé en carbone, qui va former progressivement des nanotubes au contact d'un substrat recouvert généralement par un métal de transition tel que le nickel, le fer ou encore le cobalt.

Remarque : La morphologie, la qualité structurale des nanotubes multi-parois ainsi que leur pureté vont dépendre étroitement des méthodes de synthèse. Par conséquent les résultats issus de l'étude de MWNTs fournis par l'industriel ne pourront être étendus à d'autres types de MWNTs qu'avec une relative prudence.

1.2. Les noirs de carbone

Les noirs de carbone résultent de la combustion incomplète, pyrolyse ou dissociation thermique d'hydrocarbures (huile minérale, huile de goudron, gaz naturel, acétylène...). On distingue respectivement les *procédés de production du noir de carbone par « combustion incomplète »* dans lesquels on compte plus précisément le procédé « noir de fumée » ou « lamp-back », le procédé « channel » et le procédé noir de gaz DEGUSSA de même principe et enfin le procédé « furnace » ainsi que les *procédés de production du noir de carbone par « décomposition thermique »* dans lesquels on classe plus précisément le procédé thermique, le procédé de production du noir d'acétylène et finalement le procédé de gazéification Shell qui permet de produire des noirs de carbone de très grande surface spécifique (environ 1000 m²/g) (Degussa 2006).

Selon le type de procédé, la surface spécifique, la taille des particules ainsi que la structure des noirs de carbone peuvent différer fortement. La structure des noirs de carbone, qui peut être déterminée par absorption d'huile DBP (phtalate de dibutyle), est caractéristique du degré d'agrégation des noirs de carbone : un noir de carbone à faible structure (**DBP bas**) est constitué d'**agrégats de petite taille** alors qu'un noir de carbone à haute structure (**DBP haut**) est constitué d'**agrégats de taille importante**. La figure 17 représente l'évolution de la structure d'un noir de carbone en fonction de sa surface spécifique et du type de procédé.

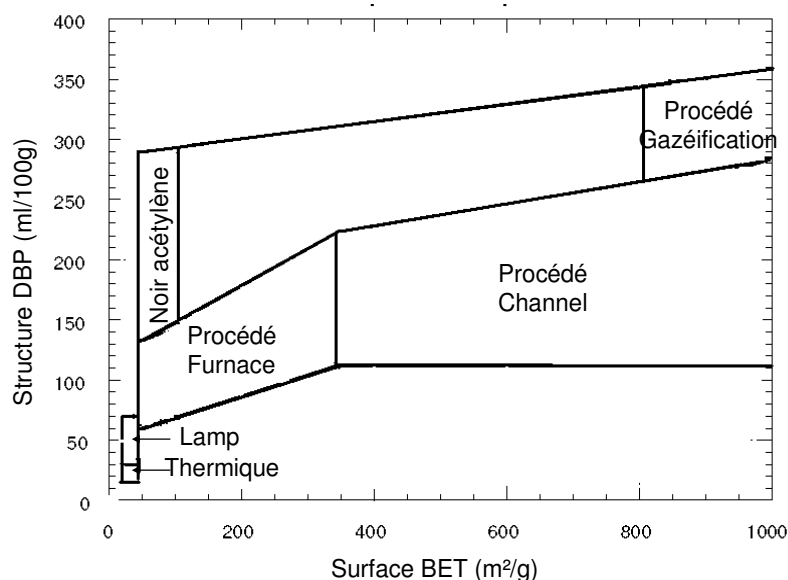


Figure 17 : Structure et surface spécifique des noirs de carbone en fonction du procédé de fabrication²

Les quatre noirs de carbone que nous avons utilisés ont été fabriqués selon différents procédés. Ainsi, le **Thermal Black N990** a été fabriqué par le procédé thermique de Degussa, le **Corax N115** et le **Corax N550** par le procédé « furnace » de Degussa et enfin le **Printex XE2** a été produit à partir du procédé de gazéification Shell.

1.3. L'aluminium nanométrique

L'aluminium nanométrique peut être fabriqué par deux types de procédés : les procédés physiques et les procédés chimiques.

² Adapté d'après une présentation de Ticall : <http://www.ticall.com>

Les procédés physiques consistent à vaporiser de l'aluminium solide en atomes ou en ions métalliques, généralement par chauffage (effet joule, induction haute fréquence, laser, arc plasma, plasma chaud). La vapeur sursaturante ainsi formée est refroidie brutalement par une trempe rapide dans un gaz rare inerte tel que l'argon ou l'hélium. Cette condensation brutale de la vapeur favorise la formation de particules d'aluminium très fines, de taille nanométrique. La taille des particules d'aluminium est directement influencée par la vitesse de refroidissement et la densité en vapeur sursaturée.

Les procédés par voie chimique impliquent généralement la transformation chimique d'un précurseur : les nanoparticules sont obtenues par des processus de nucléation et de croissance à partir d'atomes isolés, et permettent d'obtenir des nanoparticules soit sous forme libre (dispersées dans un liquide ou sous forme de poudre) soit sous forme enrobée (incluses dans diverses matrices afin d'éviter la constitution d'agrégats trop importants). Ces nanopoudres sont produites par deux principaux types de procédés, soit par réduction, soit par décomposition.

Les nanopoudres d'aluminium étudiées dans le cadre de ce travail ont été produites par un procédé physique par plasma chaud qui consiste à générer une décharge électrique entre deux électrodes parcourues par un courant continu en présence d'un gaz. Cette décharge entraîne le brassage d'ions positifs vers la cathode et d'électrons vers l'anode. La température dans le plasma, cœur « chaud » du réacteur, peut atteindre 10.000 K. Le métal introduit dans le plasma sous forme pulvérulente ou de fils minces est alors vaporisé dans le plasma puis condensé brutalement pour former des particules ultrafines.

Ce procédé de chauffage par plasma chaud permet de produire un large éventail de nanopoudres (métaux, oxydes...). Flexible, adapté à une production semi-industrielle/industrielle, ce procédé semble être particulièrement apprécié par les industriels du secteur (Nanophase Technologies³, Tetronics (Hull 2002), QinetiQ (Shakesheff 2004)). Chaque société a développé sa propre variante du procédé dont les détails techniques sont rarement connus. La société QinetiQ a cependant accepté de collaborer dans le cadre du projet européen NANAOSAFE 2 et les enseignements tirés de l'analyse de risque sur leurs installations seront exposés de manière globale au chapitre 4.

2. Caractérisation physico-chimique des nanopoudres étudiées

2.1. La microscopie électronique

L'observation des nanopoudres par microscopie électronique permet d'estimer la taille des particules, de mieux connaître leurs formes ainsi que leur état de surface. L'ensemble des images réalisées en microscopie électronique ont été rassemblées dans l'annexe intitulée « La microscopie électronique ».

2.1.1. Les nanotubes de carbone MWNTs

Les nanotubes de carbone étudiés semblent former de larges sphères d'environ 200 μm composées en réalité d'un enchevêtrement de nanotubes de carbone dont le diamètre est compris entre 15 nm et 20 nm (figure 18). Les micro-analyses X réalisées ont permis de montrer que les nanotubes de carbone étudiés sont d'une grande pureté et composés à 99,7 % de carbone. Ces nanotubes de carbone se sont formés sur un substrat à base de fer recouvrant des particules sphériques dont la taille avoisine les 60 μm (Cf. Annexe : « La microscopie électronique»). Cette dernière observation confirme le fait que les MWNTs fournis ont été fabriqués à partir d'un procédé CVD.

³ <http://www.nanophase.com>

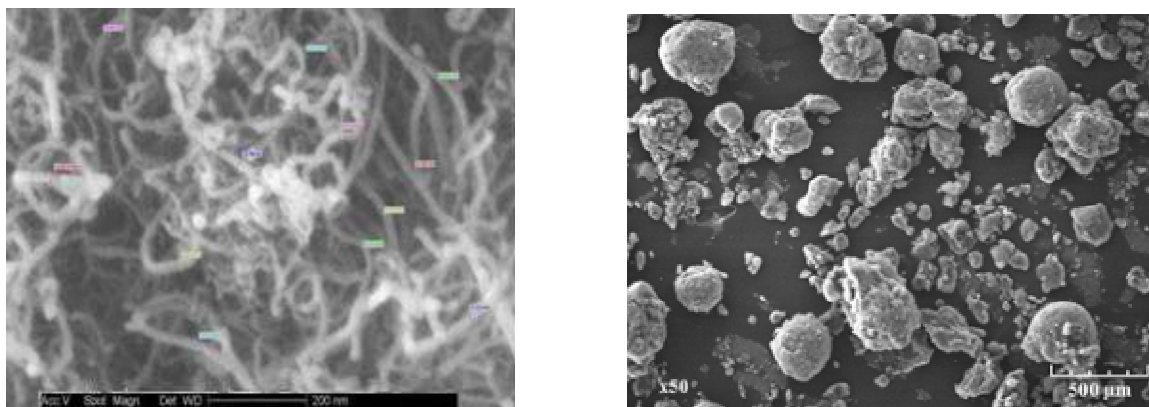


Figure 18 : Images TEM et MEB des nanotubes de carbone MWNTs (200 nm gauche)

2.1.2. Les noirs de carbone

Les quatre types de noirs de carbone fournis par la société Degussa forment de larges agglomérats, structures dont la cohésion repose sur des forces d'attraction faibles (ASTM E2456 2006), comme en attestent les images prises par microscopie électronique à balayage (figure 19 à figure 22). Ces agglomérats sont eux-mêmes formés d'agrégats, structure dont la cohésion repose sur des forces d'attraction fortes (ASTM E2456 2006), de particules primaires de carbone semi-graphitique.

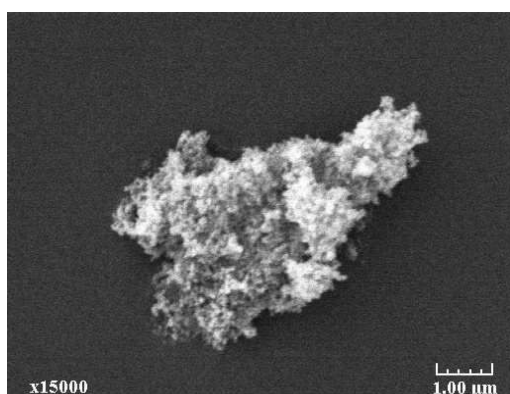


Figure 19 : Particules agglomérées de Corax N115

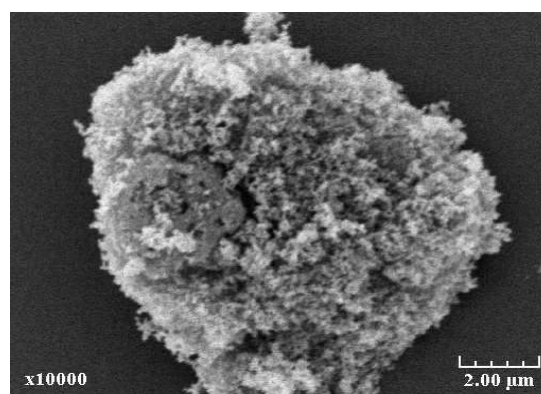


Figure 20 : Particules agglomérées de Printex XE2

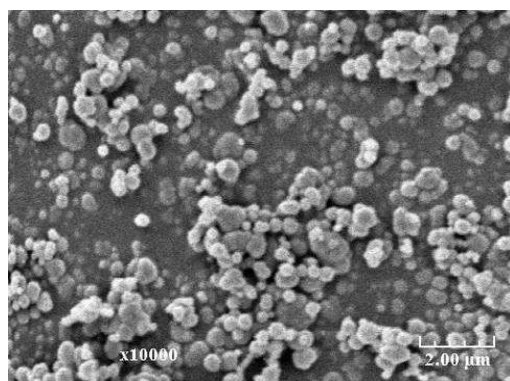


Figure 21 : Particules de Thermal Black N990

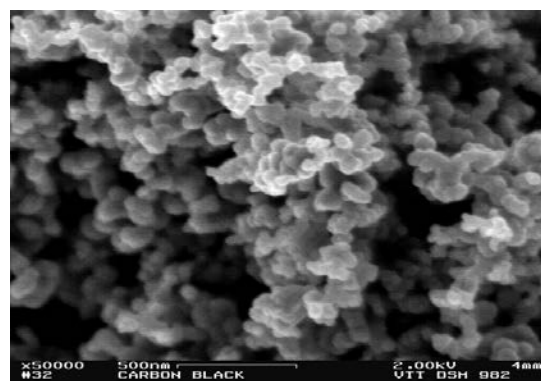


**Figure 22 : Particules agrégées de Corax N550
(Crédit NANOSAFE 2)**

Les microanalyses X montrent que les noirs de carbone étudiés sont composés à 97-99% de carbone et que quelques impuretés (composés oxygénés) demeurent adsorbées à leur surface.

NOIR DE CARBONE	% Eléments	
	% C	% O
THERMAL BLACK N990	98,7	0,2
CORAX N550	97,9	1,6
CORAX N115	96,8	2,5
PRINTEX XE2	97,6	0,81

Tableau 9 : Microanalyse X des noirs de carbone.

2.1.3. Les nanopoudres d'aluminium

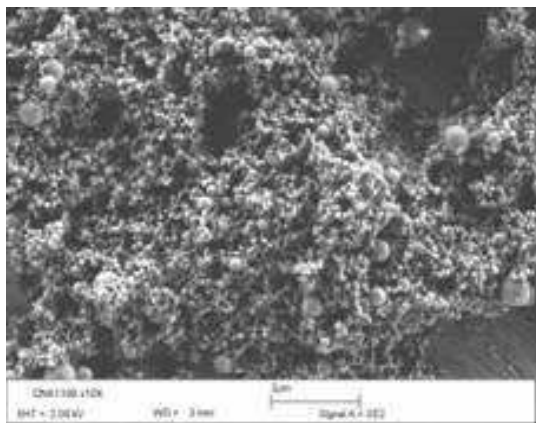
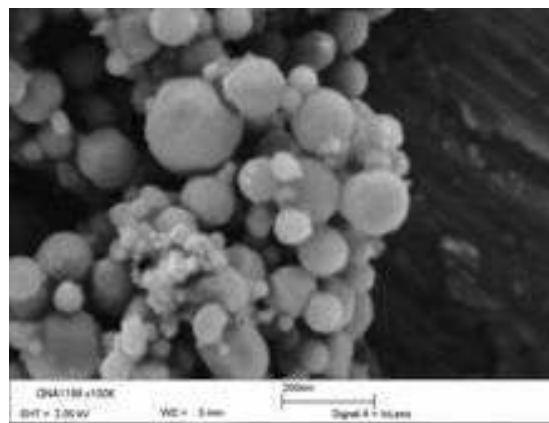
Deux types différents d'aluminiums nanométriques nous ont été fournis par la société QinetiQ-QNL : des nanoparticules d'aluminium dont le diamètre nominal est de 100 nm et des nanoparticules d'aluminium dont le diamètre nominal est de 200 nm.

Compte tenu du manque de définition des images MEB obtenues (Cf. Annexe « La microscopie électronique»), lié aux limites du microscope électronique que nous avons utilisé, des images à haute définition ont été réalisées par l'industriel qui dispose d'un MEB plus puissant. Les images MEB que nous avons réalisées ainsi que les images à haute définition obtenues par QinetiQ montrent que les nanopoudres d'aluminium sont composées majoritairement de particules sphériques lisses, qui forment des agglomérats.

La micro-analyse X réalisée montre que l'aluminium nanométrique est recouvert d'une couche d'oxyde d'aluminium, ce qui est conforme nos attentes. La granulométrie à diffraction laser

Nous avons utilisé un granulomètre laser Mastersizer de Malvern Instruments dont la gamme de mesure est comprise, d'après le fabricant, entre 0,02 et 2000 μm . Les poudres étudiées sont constituées de particules nanométriques, dont la taille est très inférieure à 40 μm : l'utilisation de la théorie de Mie est par conséquent requise et l'indice de réfraction des nanopoudres doit être connu (norme ISO 13320).

Afin de réaliser une mesure représentative de la granulométrie des nanopoudres, il est nécessaire de trouver un liquide dispersant adéquat, c'est-à-dire un solvant qui ne dissout pas le produit ni ne réagit avec lui. Nous avons employé des agents dispersants ainsi que des ultrasons afin de réduire l'état d'agglomération des nanopoudres, autant que possible. La granulométrie des poudres sera caractérisée par leur diamètre en volume médian d_{50} ainsi que le d_{10} (10 % des particules ont un diamètre inférieur à d_{10}) et d_{90} (90 % des particules ont un diamètre inférieur à d_{90}).

a) Echelle 2 μm 

b) Echelle 200 nm

Figure 23 : Images MEB à haute définition de particules d'aluminium de 100 nm
(Crédit NANOSAFE 2-QNL)

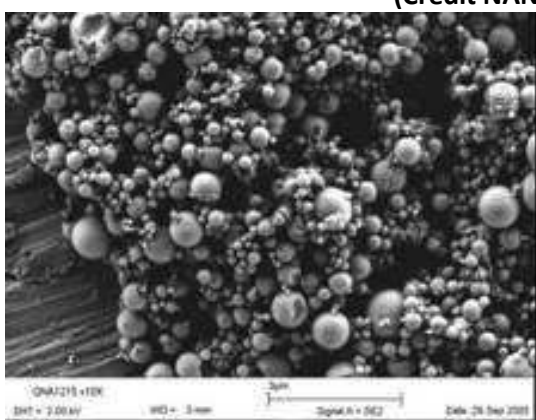
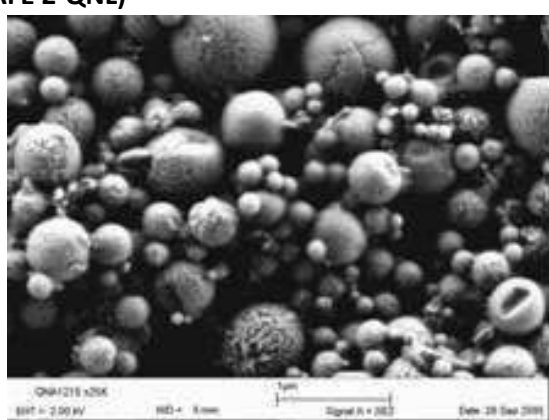
a) Echelle 3 μm b) Echelle 1 μm

Figure 24 : Images MEB à haute définition de particules d'aluminium de 200 nm
(Crédit NANOSAFE 2-QNL)

2.2. La granulométrie à diffraction laser

2.2.1. Les nanotubes de carbone

L'utilisation de la granulométrie laser pour déterminer les tailles des nanotubes de carbone n'est pas adaptée car les nanotubes de carbone ont une forme cylindrique : l'appareil ne donnera donc pas de résultats exploitables, le Mastersizer 2000S assimilant les particules à des sphères et non des cylindres. Enfin, les nanotubes de carbone bruts, directement issus du procédé, sont enchevêtrés et fixés sur le support catalytique. **Les résultats obtenus par granulométrie laser dans le cas de nanotubes de carbone bien dispersés seraient par conséquent peu exploitables et dans tous les cas non représentatifs de la poudre brute.** Nous nous sommes par conséquent limités à la mesure de la taille des agglomérats afin de corroborer les observations réalisées au microscope électronique à balayage. L'isopropanol a été utilisé comme liquide dispersant, les mesures effectuées montrent que le d_{10} vaut 19 μm , le d_{50} est égal à 203 μm et le d_{90} à 550 μm . **Le diamètre médian en volume semble par conséquent confirmer les observations préliminaires réalisées au MEB/MET qui montraient des enchevêtrements de MWNTs d'environ 200 μm (figure 18).**

2.2.2. Les noirs de carbone

Afin d'être en mesure d'obtenir des résultats représentatifs de la taille des agrégats, nous nous sommes appuyés sur le document édité par (Malvern 1997) qui préconise des méthodes de dispersion pour la plupart des produits simples. Les noirs de carbone, dont l'indice de réfraction est de 2,42, ont été dispersés dans de l'eau additionnée d'un agent tensio-actif, le Nonidet P40. Les échantillons à analyser sont ensuite soumis à des ultrasons pendant une durée de cinq minutes.

L'évolution du diamètre des agglomérats en fonction de la puissance des ultrasons (0, 12, 20 et 29 W) (pour un même temps) est étudiée brièvement (Cf. annexe : « La granulométrie laser »). De manière générale, lorsque la puissance des ultrasons augmente, les diamètres des agglomérats diminuent jusqu'à atteindre un palier. A ce stade, apporter plus d'énergie au système pourrait entraîner la reformation des agglomérats. Enfin, l'évolution du diamètre des plus petits agglomérats (d_{10}) montre de façon générale que plus la structure DBP des noirs de carbone est élevée, plus la taille des agglomérats ultimes est élevée.

Le tableau 10 rassemble les diamètres des agglomérats les plus petits que nous ayons réussis à mesurer (puissance des ultrasons fixés à 29 W).

	Taille des agglomérats (μm)		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
THERMAL BLACK N990	1,3	1,8	50
CORAX N550	2,23	15,36	58
CORAX N115	3	23	54
PRINTEX XE2	5	10	35

Tableau 10 : Diamètre des agglomérats de noirs de carbone

(soumis à des ultrasons d'une puissance de 29 W pendant une durée de 5 minutes)

La méthode de dispersion choisie semble ne pas être optimale, une désagglomération parfaite des noirs de carbone n'étant pas observée (les agrégats de noir de carbone sont de taille inférieure à 1 μm selon les spécifications IUPAC (Fitzer et al. 1995)). Des essais complémentaires ont donc été réalisés par spectroscopie à corrélation de photon (PCS). Les mêmes procédures expérimentales ont été utilisées mais la mesure n'est réalisée que lorsque la majorité des agglomérats ont sédimenté. Le diamètre hydrodynamique ainsi mesuré est a priori du même ordre de grandeur que le d_{10} .

	THERMAL BLACK N990	CORAX N550	CORAX N115	PRINTEX XE2
$d_{\text{hydro}} (\mu\text{m})$	0,66	2,42	3,68	3,6

Tableau 11 : Diamètre hydrodynamique des noirs de carbone mesuré par PCS.

Comme en atteste le tableau 11, en dehors du Thermal Black N990, il semble, dans les conditions de protocole utilisées, que le PCS, ne soit pas adapté pour caractériser la taille ultime des agrégats non agglomérés, les résultats obtenus étant supérieurs à 1 μm (Fitzer et al. 1995). De même, la granulométrie n'apparaît pas ici comme un élément de choix pour caractériser la réactivité des noirs de carbone.

2.2.3. L'aluminium nanométrique

Dans le cas des nanopoudres d'aluminium, nous ne nous sommes pas appuyés sur le guide de dispersion édité par (Malvern 1997) car celui-ci préconise l'emploi d'eau en tant que liquide dispersant. Si cette solution est adéquate dans le cas de particules d'aluminium micrométriques, elle pose potentiellement des problèmes dans le cas de particules d'aluminium nanométrique très réactives et susceptibles de former de l'hydrogène au contact de l'eau (Risha et al. 2007). La recherche d'une nouvelle méthode nous a conduit à adopter celle proposée par (Puszynski 2005). Il s'agit d'utiliser comme liquide dispersant de l'hexane, additionné de sodium dioctyl-sulfosuccinate, un agent tensio-actif. En considérant que l'aluminium est recouvert d'une couche d'alumine, l'indice de réfraction des nanopoudres étudiées est 1,760.

Compte tenu du fait que les nanopoudres d'aluminium étudiées ont respectivement un diamètre nominal de 100 et 200 nm, il apparaît ici plus judicieux d'exprimer les diamètres d_{10} , d_{50} et d_{90} non plus en volume mais en nombre afin que les particules de grande taille ne viennent pas écranter les particules les plus petites et les plus nombreuses, i.e. les particules nanométriques qui ont un volume bien moins important.

	Taille des particules (μm)		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Aluminium 100 nm	0,10	0,17	0,62
Aluminium 200 nm	0,15	0,28	0,77

Tableau 12 : Distribution granulométrique des nanopoudres d'aluminium

Dans le cas des nanopoudres d'aluminium, compte tenu de la nature sphérique des particules (figure 23 et figure 24), une mesure granulométrique semble adéquate. Malgré les incertitudes quant au degré de désagglomération de la poudre, les résultats laissent supposer que le taux d'agrégation des particules est relativement faible.

Dans le cadre de cette étude, nous avons également utilisé les travaux expérimentaux réalisés par (Traoré 2007) qui s'est intéressé tout particulièrement à l'explosivité des poudres d'aluminium micrométriques ; les caractéristiques granulométriques des poudres d'aluminium étudiées par l'auteur, ont été rassemblées dans l'annexe : « Résultats bruts des tests réalisés en sphère de 20 L ».

2.3. Surfaces spécifiques BET des nanopoudres

Compte tenu des incertitudes liées à la détermination de la distribution en taille des nanopoudres testées, incertitudes fortement dépendantes de la méthode de dispersion choisie et de la structure des nanopoudres (présence d'agréats), il est souhaitable de caractériser la réactivité des nanopoudres, non pas par rapport à leur diamètre de Sauter d_{32} mais plutôt par rapport à leur surface spécifique BET ou encore leur diamètre BET. Cela suppose bien évidemment que, pour un produit donné, le nombre de sites actifs par unité de surface spécifique reste approximativement constant.

Les surfaces spécifiques BET n'ont été mesurées au LSGC que dans le cas des nanotubes de carbone. Les spécifications des noirs de carbone et des échantillons d'aluminium nanométrique ont été fournies par le consortium NANOSAFE 2. La structure DBP des noirs de carbone est également donnée à titre indicatif en se basant sur les données techniques fournies par Degussa.

Produits nanostructurés	Surface spécifique BET (m ² /g)	Structure DBP (mL/100g)
Nanotubes de carbone	195	-
Thermal Black N990	9	43
Corax N550	40	121
Corax N115	130	114
Printex XE2	950	370
Aluminium 100 nm	23	-
Aluminium 200 nm	10,5	-

Tableau 13 : Caractéristiques de surface des nanopoudres

2.4. La masse volumique des nanopoudres et leur diamètre BET

2.4.1. La masse volumique des nanopoudres

La masse volumique des nanopoudres a été déterminée par deux approches différentes : la *densité apparente* ainsi que la *densité vraie* ont été déterminées. La *densité apparente* correspond au volume occupé par une masse donnée de poudre, en incluant les pores et interstices au sein du volume de poudre. La densité apparente a été déterminée afin de donner un ordre de grandeur des valeurs rencontrées. Un volume cubique a été rempli avec une masse donnée de poudre sans tasser cette dernière. La *densité vraie* d'un solide est basée sur le volume occupé par une masse donnée de poudre en excluant les vides et interstices présents au sein de la masse. Cette densité vraie a été déterminée par pycnométrie hélium. Les échantillons de noir de carbone ont été dégazés à 50°C pendant 12 heures sous vide. Dans le cas de l'aluminium nanométrique, compte tenu de leur conditionnement sous argon, les poudres brutes ont été directement testées. Cinquante mesures par échantillons ont été réalisées afin d'obtenir des résultats stables.

En examinant le tableau 14, nous pouvons remarquer que les mesures de densité hélium des noirs de carbone et des nanotubes de carbone MWNTs sont en accord avec les mesures effectuées sur les différents types de carbone et qui sont comprises entre 1,8 et 2 g/cm³ (Vander Wal et al. 2003). En ce qui concerne les noirs de carbone, il semble que lorsque le niveau d'agrégation des particules augmente, la densité hélium tend à légèrement augmenter et la densité apparente diminue. Dans le cas de l'aluminium, lorsque le niveau d'agglomération augmente, i.e. la taille des particules diminue, la densité apparente de la poudre diminue également. **Ce phénomène aura potentiellement des conséquences sur l'accessibilité de l'oxygène au sein d'un stockage et par suite pourra influencer sur le risque d'auto-échauffement.** Enfin, nous pouvons remarquer que la densité hélium des nanopoudres d'aluminium semble légèrement supérieure à la densité de l'aluminium, ce à quoi on pouvait s'attendre compte tenu de la légère passivation réalisée par le producteur avant le conditionnement des nanopoudres sous argon.

Produits nanostructurés	Densité apparente (g/cm ³)	Densité vraie (g/cm ³)
Nanotubes de carbone	0,12	2-2,1
Thermal Black N990	0,65	1,8-1,9
Corax N550	0,38	1,9-2
Corax N115	0,34	2-2,1
Printex XE2	0,15	2,3-2,4
Aluminium 100 nm	0,19	2,7-2,8
Aluminium 200 nm	0,32	2,7-2,8

Tableau 14 : Densité apparente et densité vraie des nanopoudres

2.4.2. Diamètre BET des nanopoudres

La connaissance de la surface spécifique BET, combinée à la densité hélium mesurée par pycnométrie, permet de déterminer un diamètre BET, assimilable en théorie au diamètre de Sauter d_{32} des poudres lorsque ce dernier est mesuré dans le cas idéal d'une poudre parfaitement dispersée. Le diamètre spécifique BET est défini comme :

$$d_{BET} = \frac{n}{\rho_{helium} \cdot S_{BET}} \quad Eq. 25$$

Avec $n=6$ dans le cas de particules primaires sphériques et $n=4$ dans le cas des nanotubes de carbone assimilables à des cylindres. Les différences entre le diamètre BET et le diamètre approximatif observé par MEB/MET permet de montrer la présence éventuelle de porosité dans les particules lorsque le diamètre BET est inférieur au diamètre observé par microscopie électronique à balayage. On peut alors en déduire que les mesures effectuées montrent que le Printex XE2 possède une certaine porosité ouverte au sein de ses particules primaires de 30 nm, ce qui est en accord avec (Lopez-Fonseca et al. 2005) et que les autres noirs de carbone ainsi que les nanoparticules d'aluminium ne possèdent pas de porosité significative. Enfin, les nanotubes de carbones possèdent une certaine porosité ouverte, ce qui signifie ici que les MWNTS étudiés ont des défauts structuraux (Andrews et al. 2001), ce qui est typique de nanotubes de carbone bruts produits industriellement.

Produits nanostructurés	Diamètre BET (nm)	Diamètre approximatif (MEB) (nm)
Nanotubes de carbone	10,5	15-20
Thermal Black N990	330	330
Corax N550	75	70
Corax N115	23	25
Printex XE2	3	30
Aluminium 100 nm	96	100
Aluminium 200 nm	210	200

Tableau 15 : Comparaison entre le diamètre BET et le diamètre observé par MEB

3. Etude de l'auto-échauffement d'une poudre

3.1. Etude de la réactivité d'une poudre

3.1.1. Les nanotubes de carbone

3.1.1.1. Conditions expérimentales

L'étude de la réactivité des nanotubes de carbone a été jusqu'à présent essentiellement réalisée de manière relativement qualitative, soit par analyse thermique seule, soit en combinant microscopie électronique et analyse thermique (Pang et al. 1993 ; Morishita et al. 1997 ; Andrews et al. 2001 ; Chiang et al. 2001 ; Bom et al. 2002 ; Yang et al. 2002 ; Shimada et al. 2004 ; Landi et al. 2005). Seulement deux études thermiques quantitatives semblent avoir été réalisées jusqu'à maintenant (Illekova et al. 2005 ; Brukh et al. 2007). Par conséquent, compte tenu du manque actuel de données et des besoins exprimés par les industriels du secteur dans le cadre du projet NANOSAFE 2, nous avons décidé de réaliser une étude thermocinétique de la combustion des nanotubes de carbone multi-feuillets MWNTs.

Dans un premier temps, nous avons étudié la réactivité des nanotubes de carbone par analyse thermogravimétrique isotherme, à pression atmosphérique et pour des températures comprises entre 450 et 600°C, sous un flux d'air sec de 30,5 mL/min. Pour chaque essai (450, 500, 550, 600°C), environ 2 mg de nanotubes de carbone ont été utilisés. Les conditions expérimentales ont été gardées constantes pour tous les essais. En considérant la précision et la stabilité des appareillages actuels d'analyse thermogravimétrique, la quantité de matériaux utilisée est acceptable et permet d'éviter toute limitation de transfert de masse (Brown 2001). On considère également qu'il n'y a pas de limitation au transfert de chaleur au sein de l'échantillon comme on peut le montrer en calculant le temps de chauffage de l'échantillon t_c (Villermaux 1993) :

$$t_c = \frac{L^2}{\alpha} \text{ avec } \alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_{ps}}$$

La conductivité thermique λ de l'échantillon de MWNTs a été déterminée à 0,45 W/m.K à partir des essais d'auto-échauffements réalisés en four isotherme. La densité apparente ρ des nanotubes de carbone est d'environ 0,1 g/cm³. On a également considéré que la chaleur spécifique C_{ps} des nanotubes de carbone était celle du carbone amorphe à 800 K et valait 20 J/mol.K (CRC-Hanbook 2007). La longueur spécifique L de la nacelle est de 5 mm. Le temps de chauffage de l'échantillon est de 9,3 s, ce qui est relativement faible par rapport au temps nécessaire pour réaliser une ATG (une heure minimum). La durée d'une analyse thermogravimétrique est choisie de telle sorte que la masse finale de l'échantillon soit stable à la fin de l'essai, tout le carbone a été oxydé et il ne demeure plus que des résidus d'oxydes de fer.

Cette approche permet de fournir deux informations importantes qui sont la température de début de réaction T_{onset} ainsi que la masse de résidu m_f . Il est néanmoins important de noter que la détermination de la température de début de réaction manque généralement de précision.

Les nanotubes de carbone ont également été étudiés par analyse calorimétrique différentielle pour plusieurs vitesses de chauffage (0,5, 1, 2, 5 K/min) afin de confirmer le mécanisme d'oxydation des nanotubes de carbone (processus thermocinétiques et énergie d'activation). Chaque échantillon, de masse comprise entre 4 à 12 mg, est placé dans un creuset en acier inoxydable. L'analyse calorimétrique différentielle a ensuite été réalisée entre 20 et 700°C. Comme la température reste bien inférieure à 1300-1500°C, on peut considérer qu'il n'y a pas de carburisation de l'acier et donc pas d'interférence entre l'acier des creusets et les échantillons de MWNTs. Cela implique également que les interactions entre les nanotubes et les impuretés métalliques (Fe majoritairement) sont négligées.

3.1.1.2. Résultats des analyses thermogravimétriques

Les courbes d'analyses thermogravimétriques montrent dans un premier temps une augmentation de la masse de l'échantillon qui peut être attribuée à l'oxydation du catalyseur (figure 25). Dans le cas de nanotubes de carbone mono-feuillet, contenant un catalyseur métallique, cette pré-oxydation spécifique a été observée à maintes reprises (Chiang et al. 2001 ; Landi et al. 2005). La masse de l'échantillon diminue progressivement dans un second temps (courbes (a), (b), (c) et (d)), au-delà d'une période de 2500 secondes. Les MWNTs semblent s'oxyder en une seule étape. Finalement, la masse de l'échantillon se stabilise lorsque le taux maximal de conversion est atteint.

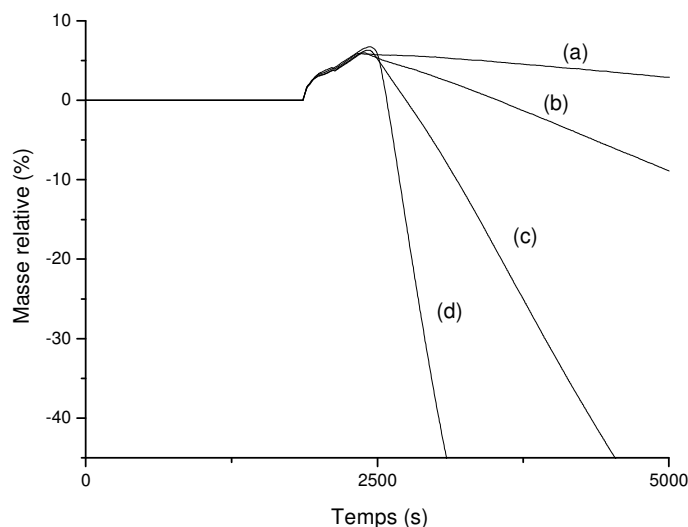


**Figure 25 : Analyse thermogravimétrique des MWNTs à différentes températures dans l'air
(a) 450°C, (b), 500°C, (c) 550°C, (d) 600°C**

L'augmentation de la masse de l'échantillon est due à l'oxydation des impuretés des nanotubes de carbone et plus précisément du fer détecté par micro-analyse X, sa présence a été observée visuellement dans les résidus des échantillons qui contenaient un composé orangé typique de l'oxyde de fer Fe_2O_3 en fin d'essai. **Les MWNTs étudiés ici contiennent environ 6 % en masse de fer (7-8 % en masse de Fe_2O_3 à la fin d'un essai ATG) ce qui est en accord avec les teneurs généralement mesurés dans des MWNTs bruts de l'ordre de 7 % en masse de fer (Bom et Andrews 2002).**

L'étude de la cinétique d'oxydation des nanotubes de carbone en mode isotherme a ensuite été étudiée en supposant que les impuretés contenues dans les nanotubes de carbone ne limitaient pas le transfert d'oxygène et par conséquent qu'il n'y avait pas de limitation diffusionnelle dues aux cendres.

En considérant la forme des courbes expérimentales (figure 25), il apparaît clairement que les modèles sigmoïdes (taux de conversion en fonction du temps) de type Avrami-Erofeev ou Prout-Tompkins ne permettent pas de représenter l'oxydation des nanotubes de carbone multi-feuillets. En présence d'oxygène, les nanotubes de carbone s'oxydent en CO/CO_2 ; la taille des particules ne reste donc pas constante au cours du temps (Illekova et Csomorova 2005). Par conséquent, afin d'étudier la cinétique d'oxydation des nanotubes de carbone, nous avons respectivement considéré des modèles à cœur rétrécissant avec limitations par diffusion externe ou limitations réactionnelles. Plus précisément, ces deux types de modèles ont été considérés séparément mais également en série afin de réaliser des régressions sur les résultats expérimentaux. Ces modèles sont résumés dans le tableau 16, les modèles à cœur rétrécissant cylindrique étant explicités dans l'annexe « Modèles à cœur rétrécissant cylindriques ». Une telle démarche a déjà été utilisée par ailleurs pour étudier la combustion de particules de carbone (Levenspiel 1989 ; Roth et al. 1990 ; Turns 1996).

MODELES REACTIONNELS A CŒUR RETRECISSANT		
SPHERE	CYLINDRE	
CONTRÔLE DIFFUSIONNEL EXTERNE		
$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(1 - X\right)^{\frac{2}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_c.R_0^2}{2.D_{O_2}.C_{O_2}.M_c}$	$r_h \gg r_v$	$\frac{t}{\tau} = X$ $\tau = \frac{\rho_c.L_0}{k_g.C_{O_2}.M_c}$
	$r_h \ll r_v$	$\frac{t}{\tau} = X$ $\tau = \frac{\rho_c.R_0^2}{2.D_{O_2}.C_{O_2}.M_c}$
	$r_h = r_v$	$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(1 - X\right)^{\frac{1}{2}}$ $\tau = \frac{\rho_c.L_0}{k_g.C_{O_2}.M_c}$
CONTRÔLE REACTIONNEL		
$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(1 - X\right)^{\frac{1}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_c.R_0}{k_s.C_{O_2}.M_c}$	$r_h \gg r_v$	$\frac{t}{\tau} = X$ $\tau = \frac{\rho_c.L_0}{k_s.C_{O_2}.M_c}$
	$r_h \ll r_v$	$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(1 - X\right)^{\frac{1}{2}}$ $\tau = \frac{\rho_c.R_0}{k_s.C_{O_2}.M_c}$
	$r_h = r_v$	$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(1 - X\right)^{\frac{1}{3}}$ $\tau = \frac{3.\rho_c.R_0}{4.k_1.C_{O_2}.M_c}$

Tableau 16 : Modèles réactionnels considérés

(r_h est la vitesse de combustion longitudinale, r_v la vitesse de combustion radiale d'un cylindre, τ est le temps de combustion de la particule, k_s la constante cinétique, k_g le coefficient de diffusion turbulent, R_0 le rayon initial de la particule, M_c la masse molaire du solide, C_{O_2} la concentration en oxygène dans le milieu, D_{O_2} le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le milieu considéré)

Nous avons ensuite déterminé le modèle de régression le plus adéquat. La synthèse de l'analyse mathématique est en annexe : «Résultats des régressions mathématiques menées sur les courbes ATG des nanotubes de carbone».

En considérant les résultats ATG à 500°C pour un taux de conversion compris entre 0 et 0,96, on ne parvient pas à déterminer de modèle prédominant. Cependant, les modèles (1) et (6) c'est-à-dire les modèles de conversion avec limitation diffusionnelle et ceux avec limitation réactionnelle, dans le cas d'une sphère ou d'un cylindre (Cas $r_v = r_h$ sous contrôle diffusionnel et cas $r_v \gg r_h$ sous contrôle réactionnel) (Cf. Annexe : «Résultats des régressions mathématiques menées sur les courbes ATG des nanotubes de carbone»), pourraient représenter correctement le processus d'oxydation des nanotubes de carbone multi-feuillets.

A 550°C, pour un taux de conversion compris entre 0 et 0,95, aucune conclusion claire ne peut être faite dans le cas des modèles (1), (3), (4), (6) (Cf. Annexe : «Résultats des régressions mathématiques menées sur les courbes ATG des nanotubes de carbone»), si l'on considère uniquement l'erreur au sens des moindres carrés. Par conséquent, afin de mieux évaluer la pertinence de ces quatre modèles, un plus grand intervalle de taux de conversion a été considéré : $0 < X < 0,98$. Finalement, en considérant seulement les erreurs au sens des moindres carrés, il semble que deux types de modèles conviennent : le modèle à cylindre rétrécissant avec limitation externe par la diffusion (vitesse radiale équivalente à la vitesse de combustion longitudinale) ainsi que le modèle à cylindre rétrécissant avec limitation réactionnelle (vitesse radiale prépondérante devant la vitesse de combustion longitudinale).

En considérant la représentativité des paramètres à 500 et 550°C, on en déduit alors qu'à 500 et 550°C, le modèle à cylindre rétrécissant avec limitation réactionnelle (vitesse radiale prépondérante devant la vitesse de combustion longitudinale) semble adapté pour décrire la combustion des MWNTs.

A 600°C, pour un taux de conversion compris entre 0,025 et 0,90 et entre 0,25 et 0,96, la prééminence du modèle à cylindre rétrécissant radial sous contrôle réactionnelle est confirmée.

En considérant l'ensemble des résultats de régression mathématique (Cf. annexe « Résultats des régressions mathématiques menées sur les courbes ATG des nanotubes de carbone ») ainsi que les critères nécessaires à la sélection d'un modèle thermochimique représentatif, on peut conclure que **les nanotubes de carbone multi parois étudiés s'oxydent radialement sous contrôle réactionnel**

selon le modèle de conversion thermocinétique $\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}}$.

Ce modèle est valable entre 500 et 600°C pour un taux de conversion compris entre 0 et 0,90 et peut être étendu à 450°C pour un taux de conversion compris minima entre 0 et 0,45 (figure 26).

Ces résultats semblent être confirmés par (Shimada et al. 2004) qui ont observé par microscopie électronique que des nanotubes de carbone légèrement oxydés pouvaient présenter des points d'oxydation le long du tube, ce qui signifie que les nanotubes de carbone présentant des défauts structuraux, s'oxydent préférentiellement de manière radiale. Ces résultats viennent également confirmer l'explication avancée quant à la différence entre le diamètre BET et le diamètre des nanotubes observés par microscopie électronique. La détermination du processus thermocinétique de la combustion des MWNTs nous permet alors d'évaluer l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation. Connaissant le temps de combustion τ , qui est en réalité l'inverse de $k_g(T)$ tel que défini précédemment dans le chapitre 1 § 2.2.1.3, l'énergie d'activation de la combustion des nanotubes de carbone est déterminé en traçant le logarithme du temps de combustion en fonction de $\frac{1}{R.T}$ avec R

la constante des gaz parfaits :

$$\ln(\tau) = \frac{E_A}{R.T} - \ln(A) \quad \text{Eq. 26}$$

Les temps de combustion des nanotubes de carbone sont obtenus à partir des régressions réalisées sur les points expérimentaux (figure 26) et valent respectivement :

Température de combustion (°C)	Temps de combustion τ (s)
450	139486
500	26326
550	6354
600	1613

Tableau 17 : Temps de combustion des nanotubes de carbone en fonction de la température de combustion

L'énergie d'activation E_A de la réaction d'oxydation des nanotubes de carbone MWNTs vaut environ 155 kJ/mol et le facteur pré-exponentiel A à peu près $1,2 \times 10^6$, tels que déterminés ici à partir d'analyses thermogravimétriques isothermes (figure 27).

Nous pouvons maintenant valider cette étude à partir des résultats obtenus par **calorimétrie différentielle DSC**. Les mesures DSC réalisées sur les MWNTs sont susceptibles d'être affectées par la présence du catalyseur. A priori, il convient de considérer les résultats de DSC comme étant spécifiques à ces MWNTs.

Un unique pic exothermique est observé à une température proche de 450-500°C et atteint son maximum pour une température comprise entre 515 et 550°C, ce qui reste cohérent avec les mesures ATG réalisées. L'étape d'oxydation du catalyseur n'est pas observée durant les essais. Afin d'étudier la thermocinétique d'oxydation des MWNTs, les différentes courbes thermoanalytiques ont été transformées en courbes taux de conversion en fonction de la température (figure 28).

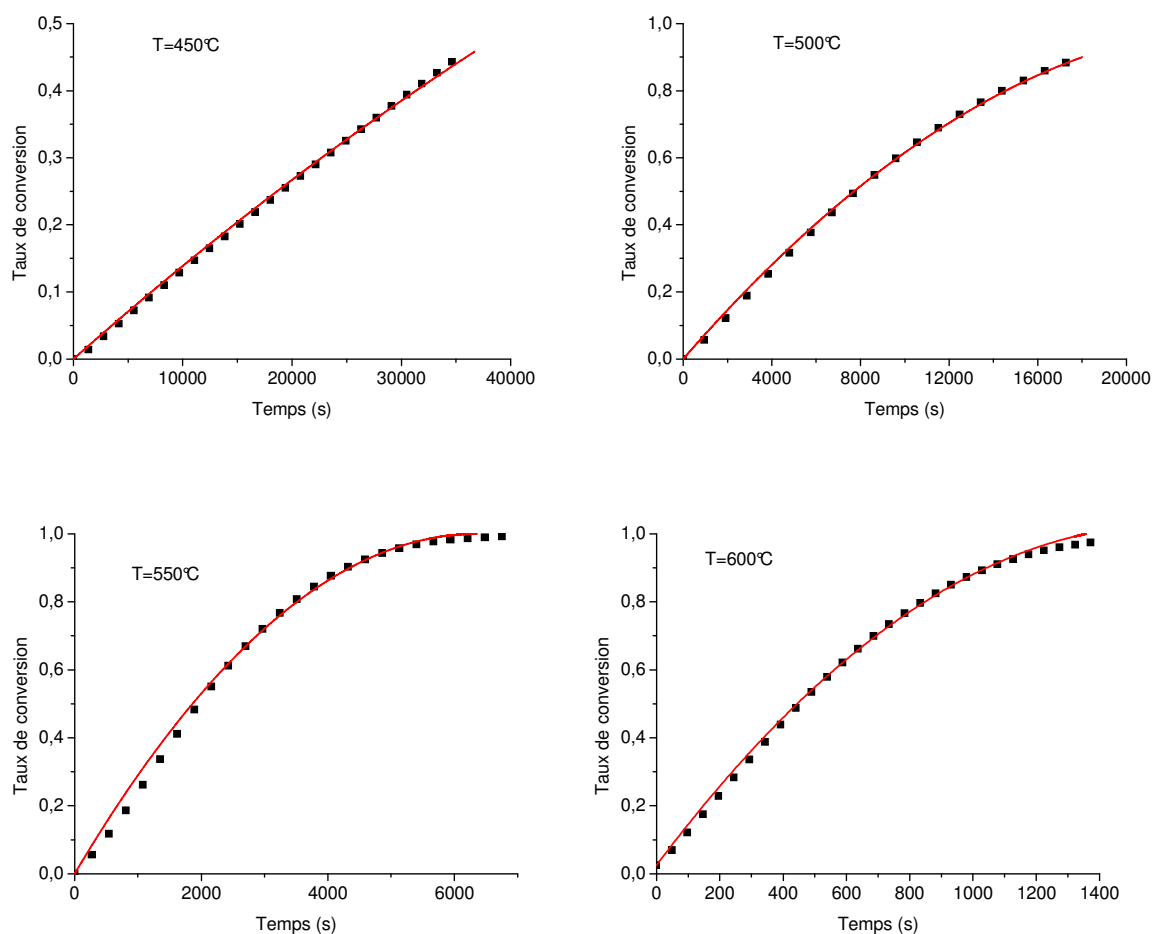


Figure 26 : Régression des résultats expérimentaux à différentes températures dans le cas d'un modèle à cylindre rétrécissant de manière radiale sous contrôle réactionnel

$$\left(\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}} \right) \text{ (ATG)}$$

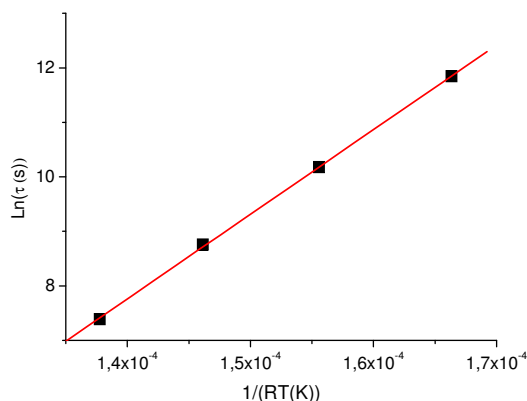


Figure 27 : Détermination de l'énergie d'activation d'oxydation des nanotubes de carbone par ATG

On peut voir sur ces courbes, la dépendance du taux de conversion en fonction de la vitesse de chauffe, à une température donnée. Les courbes représentant le taux de conversion en fonction de la température sont translatées à de plus hautes températures lorsque la vitesse de montée en température augmente. La méthode de Kissinger explicitée au chapitre 1 § 2.2.1.3 est alors appliquée pour des taux de conversion compris entre 0,1 et 0,9 en raison des incertitudes associées aux faibles et forts taux de conversion (Brown 2001) (figure 29). Par conséquent, en traçant

$-\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{RT}$ pour un taux de conversion donné, on détermine l'énergie

d'activation E_A d'oxydation des MWNTs. La pente des différentes droites tracées à différents taux de conversion, varie peu et les variations de l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion sont faibles, ce qui vient confirmer l'hypothèse selon laquelle les MWNTs s'oxydent en une seule étape. **L'énergie d'activation déterminée par la méthode de Kissinger, dans le cas d'analyse calorimétrique non isotherme par DSC, est évaluée à $148 \pm 3,4$ kJ, ce qui est en accord avec le résultat obtenu par ATG.** Le pourcentage de déviation entre l'intégrale d'Arrhénius $p(y)$ et

l'approximation utilisée $\frac{e^{-y}}{y^2}$ est de l'ordre de 9% pour des températures comprises entre 450 et 600°C, ce qui reste acceptable.

L'utilisation de la méthode de Kissinger permet également de confirmer le processus thermocinétique avancé suite à l'analyse des résultats thermogravimétriques en traçant

$-\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) - \ln(g(X))$ en fonction de $\frac{1}{RT}$ et ce pour plusieurs taux de conversion. Comme en

atteste la figure 30, il semble bien que le processus thermocinétique avancé précédemment permette de décrire correctement la combustion des nanotubes de carbone MWNTs étudiés, pour des températures comprises entre 450 et 600°C.

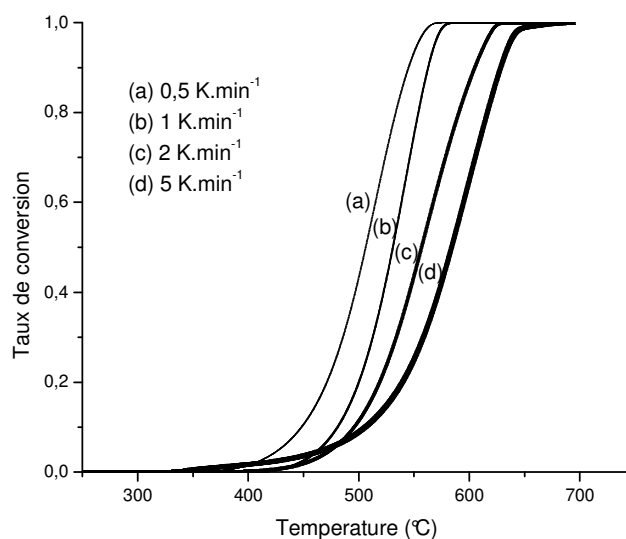


Figure 28 : Taux de conversion des MWNTS en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage.

La valeur de l'énergie d'activation trouvée est relativement semblable aux valeurs généralement rapportées dans le cas de l'oxydation des noirs de carbone dont l'énergie d'activation est comprise 140 and 170 kJ/mol (Stanmore et al. 2001). Cette valeur est cependant supérieure à celles qui sont observées dans le cas de nanotubes de carbone mono-feuillet HiPCo contenant approximativement 3,5 % de fer : $E_A = 119 \pm 5$ kJ/mol (Illekova et Csomorova 2005). Cette différence peut s'expliquer par le fait que la résistance des nanotubes de carbone à l'oxydation dépend du diamètre des nanotubes. Les SWNTs ont un diamètre plus petit que les MWNTs, ce qui implique une plus grande courbure et par conséquent une plus grande réactivité (Chiang et al. 2001 ; Bom et Andrews 2002 ; Yang et al. 2002 ; Landi et al. 2005) et par suite une énergie d'activation plus faible. On doit également noter que des auteurs ont également trouvé des énergies d'activation pour des MWNTs de l'ordre de 290 kJ/mol, soit une énergie près de deux fois plus importante que celle déterminée dans le cadre de ce travail (Brukh et Mitra 2007). Cette différence peut sans doute s'expliquer par le fait que les MWNTs bruts d'origine industrielle ont de nombreux défauts structuraux dans leur réseau hexagonal, ce qui augmente la réactivité des nanotubes. Une différence dans la nature ou la quantité du catalyseur utilisée pour la fabrication des MWNTs peut également expliquer les différences trouvées avec certains auteurs.

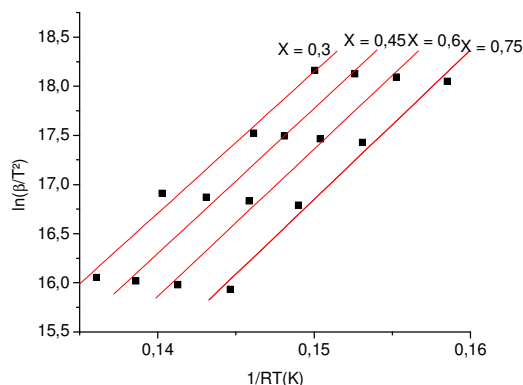


Figure 29 : Tracé isoconversionnel pour différents taux de conversion (résultats de DSC)

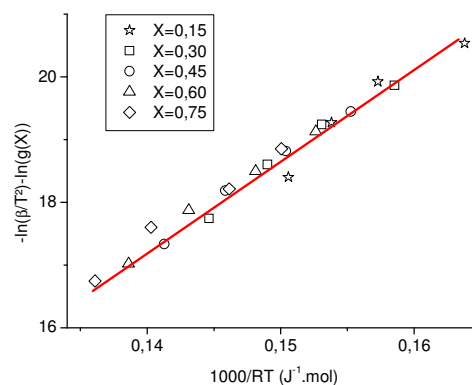


Figure 30 : Tracé iso-conversionnel modifié pour différents taux de conversion.

3.1.2. Les noirs de carbone

Par le passé, la combustion du charbon a été largement étudiée. De nombreux modèles d'oxydation du carbone ont été développés. (Caram et al. 1977 ; Mon et al. 1978) ont rassemblé et comparé plus de douze modèles différents établis entre 1924 et 1977. Plus récemment, d'autres modèles de combustion de particules de carbone ont également vu le jour (Libby et al. 1979 ; Ahmed et al. 1987 ; Ha et al. 1994 ; Neeft et al. 1997 ; Stanmore et al. 2001). Ces modèles ont été établis la plupart du temps en considérant soit des cinétiques hétérogènes (Cf. chapitre 1 § 2.2.1.3), soit des modèles d'adsorption type Langmuir. Il n'apparaît donc pas pertinent de réaliser une étude approfondie de la réactivité des différents noirs de carbone. Nous n'avons par conséquent réalisé que des analyses thermiques par calorimétrie différentielle (DSC).

Pour chaque type de noir de carbone, les analyses thermiques ont été réalisées à 0,5 K/min, 1 K/min, 2 K/min et 5 K/min respectivement. Dans le cas des noirs de carbone de plus faible surface spécifique (Thermal Black N990 et Corax N550), les pics exothermiques ne sont pas complets pour des vitesses de chauffage de 5 K/min et n'ont donc pas été utilisés. L'ensemble des résultats expérimentaux est synthétisé dans la figure 31. Pour chaque type de noir de carbone, un pic unique exothermique unique est observé. La température de début de réaction, est globalement comprise entre 400 et 600°C, température variant selon la nature du noir de carbone et la vitesse de chauffe. **Cette température de début de réaction, si elle diminue en tendance globale, à mesure que la surface spécifique augmente, semble cependant être également dépendante de la structure des agrégats de noir de carbone** comme en attestent les figure 32 et figure 33.

Ce résultat permet de supposer qu'en raison de l'agrégation des particules primaires de noir de carbone, les échanges thermiques entre les particules et le milieu environnant sont plus difficiles, abaissant par là même la température d'inflammation des particules. Il semble donc que la température d'inflammation des noirs de carbone dépende à la fois de la surface spécifique mais également du niveau d'agrégation des particules, ces deux paramètres étant liés par ailleurs dans le cas de noirs de carbone (Figure 17).

Par voie de conséquence, l'état d'agglomération/agrégation influence donc très certainement la température d'inflammation des particules.

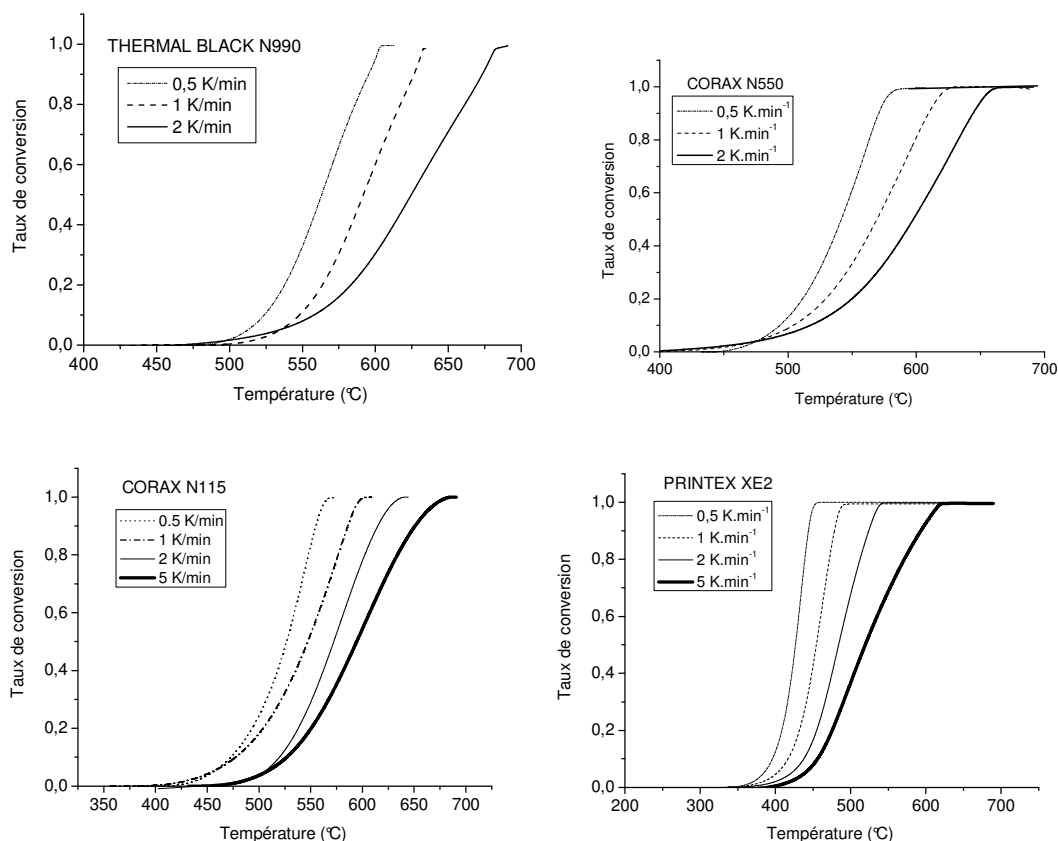


Figure 31 : Mesures de DSC réalisées sur les noirs de carbone. Evolution du taux de conversion en fonction de la température

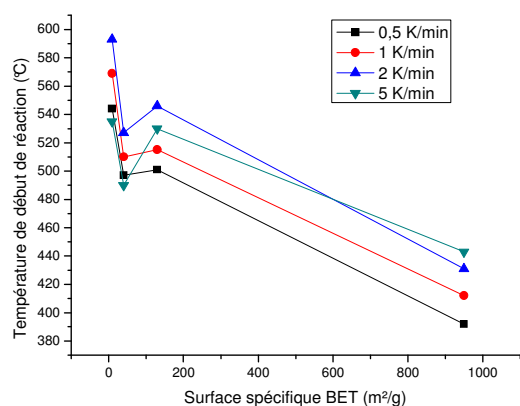


Figure 32 : Evolution de la température de début de réaction en fonction de la surface spécifique des noirs de carbone

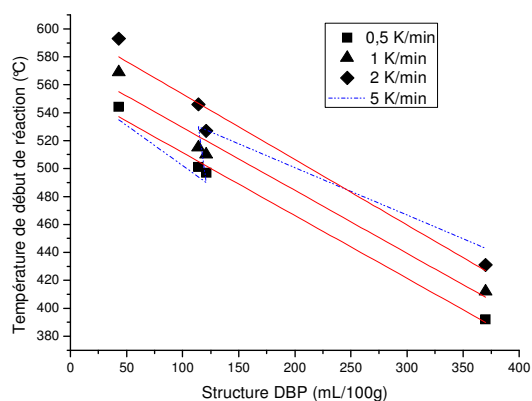


Figure 33 : Evolution de la température de début de réaction en fonction de la structure DBP des noirs de carbone

A partir des analyses thermiques non-isothermes réalisées et de la méthode de Kissinger (chapitre 1 § 2.2.1.3), nous avons déterminé l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de ces différents noirs de carbone. Les différents tracés iso-conversionnels ont été rassemblés dans l'annexe : « Evolution de l'énergie d'activation des noirs de carbone en fonction de leur taux de conversion ». La figure 34 synthétise l'ensemble des résultats, présentant l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la surface spécifique des noirs de carbone et du taux de conversion des particules.

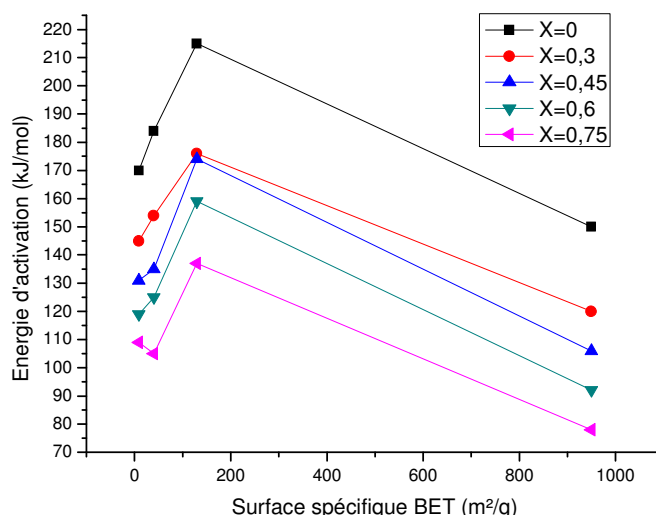


Figure 34 : Evolution de l'énergie d'activation des noirs de carbone pour différents taux de conversion

L'analyse de la figure 34 montre typiquement que les énergies d'activation des noirs de carbone étudiés sont cohérentes avec celles déterminées pour la plupart des noirs de carbone, communément comprises entre 140-170kJ/mol (Stanmore et al. 2001). Nous pouvons également observer que l'énergie d'activation des noirs de carbone augmente à mesure que la surface spécifique augmente dans le cas du Thermal Black N990, Corax N550 et Corax N115 avant de chuter dans le cas du Printex XE2 pour 900 m²/g. En première approche, ces résultats peuvent sembler déroutants. Compte tenu du fait la température de début de réaction T_{onset} diminue globalement à mesure que la surface spécifique augmente (figure 32), on s'attend en effet à ce que l'énergie d'activation diminue lorsque la taille des particules diminue. En réalité, dans le cas du Thermal Black N990, Corax N550 et Corax N115, au fur et à mesure que la surface spécifique augmente, les sites d'adsorption nécessitant une faible énergie diminuent (Schröder et al. 2001) entraînant alors une augmentation de l'énergie d'activation. La spécificité du Printex XE2 s'explique certainement en raison de sa porosité. Enfin, l'exploitation plus précise des données (Cf. l'annexe : « Evolution de l'énergie d'activation des noirs de carbone en fonction de leur taux de conversion ») montre que les énergies d'activation des noirs de carbone tendent à diminuer à mesure que le taux de conversion progresse, ce qui s'explique par l'accroissement de leur surface réactionnelle.

Du point de vue de la sécurité industrielle, l'augmentation de l'énergie d'activation avec la surface spécifique, implique de manière qualitative que **la température d'inflammation du carbone sera d'autant plus forte que la surface spécifique est élevée, pour des particules denses non poreuses**. Cette tendance semble être confirmée par les considérations théoriques au chapitre 3 § 3.1.1.

3.1.3. L'aluminium

L'étude de la réactivité des particules d'aluminium micrométriques et nanométriques a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques (Cf. chapitre 3 § 2) (Dreizin 1996 ; Trunov et al. 2005 ; Dufaud et al. 2007). Par conséquent, nous allons présenter une synthèse de quelques travaux expérimentaux et plus particulièrement de ceux de (Sun et al. 2006) qui ont étudié expérimentalement et de manière approfondie la dépendance entre la réactivité de l'aluminium nanométrique et la taille des particules. Nous illustrerons également notre propos à l'aide de l'étude

expérimentale par DSC, que nous avons menée sur l'aluminium 100 nm (figure 35). Nous ne présenterons ici que les aspects ayant trait à la température de début de réaction et à l'énergie d'activation de l'aluminium nanométrique, les mécanismes réactionnels détaillés étant explicités au chapitre 3 § 2.1).

L'aluminium nanométrique 100 nm semble s'oxyder en une seule étape entre 400 et 600°C, bien en dessous du point de fusion de l'aluminium, ce qui est en accord avec de nombreuses observations (Pivkinan et al. 2003). **Les particules d'aluminium nanométrique s'oxydent donc en phase hétérogène alors que les particules de taille micrométriques/millimétriques s'oxydent de préférence en phase homogène** (Wolfhard et al. 1964 ; Benkiewicz et al. 2002 ; Trunov et al. 2005), i.e. pour des températures bien supérieures à la température de fusion de l'aluminium qui est de 660°C.

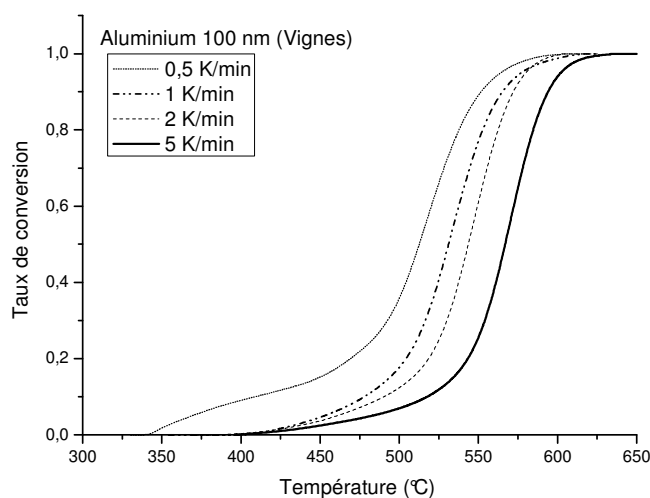


Figure 35 : Evolution du taux de conversion de l'aluminium nanométrique 100 nm en fonction de la température

La température de début de réaction d'oxydation de l'aluminium 100 nm varie entre 460 et 540°C selon la vitesse de chauffe. Pour une vitesse de chauffe de 5 K.min⁻¹, la température de début de réaction est d'environ 530°C, ce qui est cohérent avec les résultats de (Sun et al. 2006), qui ont étudié la température de début de réaction de poudres d'aluminium nanométriques (distribution granulométrique à faible et fort écart-type), pour une vitesse de chauffe de 5 K/min (figure 36).

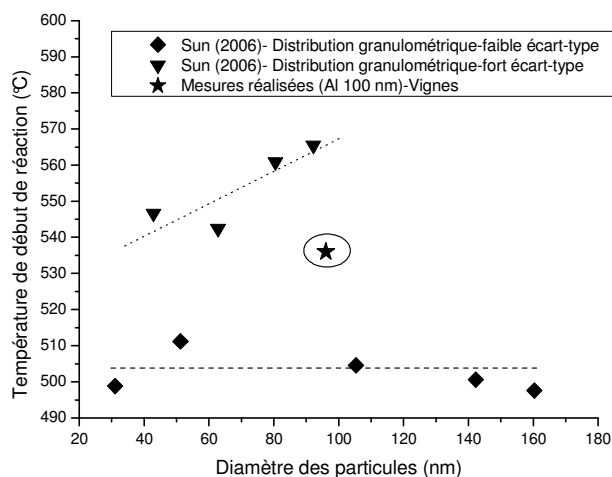


Figure 36 : Températures de début de réaction de l'aluminium nanométrique obtenues par DSC pour une vitesse de chauffe de 5 K/min.

En se basant sur les travaux de (Sun et al. 2006) sur les distributions larges d'aluminium nanométriques, il semble que la température de début de réaction diminue à mesure la taille des particules diminuent. L'augmentation de la réactivité de l'aluminium nanométrique avec la diminution de la taille des particules est confirmée par les travaux expérimentaux en DSC de (Jones et al. 2002 ; Kwok et al. 2002) ainsi que les nombreux travaux menés par analyse thermogravimétrique par (Mench et al. 1998 ; Kwok et al. 2001 ; Ilyin et al. 2002 ; Jones et al. 2002 ; Kwok et al. 2002 ; Pivkinan et al. 2003 ; Jones et al. 2004), ces derniers étant rassemblés sur la figure 37.

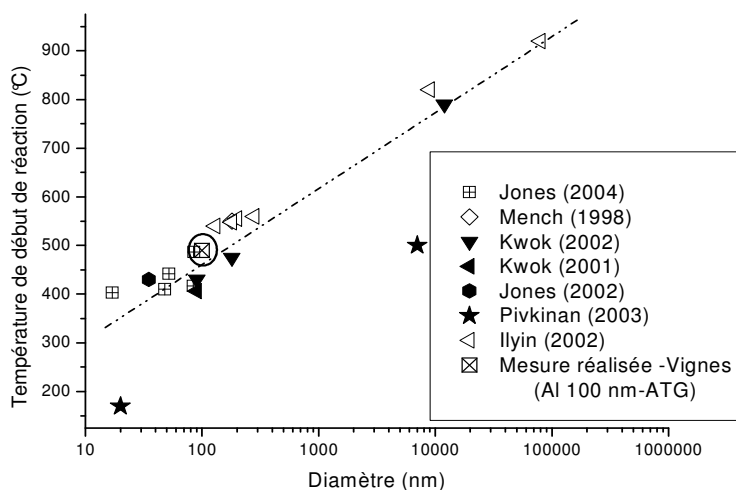


Figure 37 : Evolution de la température de début réaction de l'aluminium en fonction du diamètre (ATG)

A partir des analyses thermiques non isothermes réalisées, nous avons déterminé l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de l'aluminium 100 nm. La figure 39 synthétise l'ensemble de nos résultats, montrant l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion de l'aluminium.

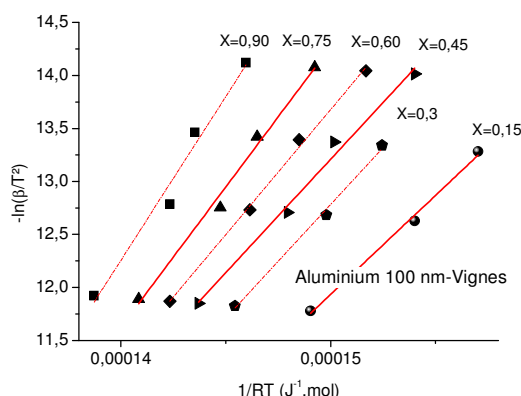


Figure 38 : Détermination de l'énergie d'activation par méthode isoconversionnelle

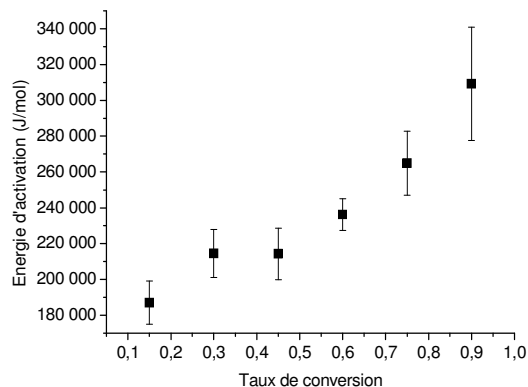


Figure 39 : Evolution de l'énergie d'activation de l'aluminium 100 nm testé en fonction du taux de conversion

L'analyse de la figure 39 montre typiquement que l'énergie d'activation de l'aluminium 100 nm tend à augmenter au fur et à mesure que le taux de conversion augmente, ce qui est cohérent, l'oxydation de l'aluminium étant de plus en plus difficile à mesure que l'épaisseur de la couche d'alumine croît. Ces résultats sont en accord avec ceux de (Sun et al. 2006). L'énergie d'activation de l'aluminium 100 nm semble être d'environ 200 kJ/mol, ce qui est également cohérent avec les valeurs rapportés par (Sun et al. 2006) comprises entre 200 et 300 kJ/mol ainsi que le mécanisme d'oxydation de l'aluminium nanométrique. (Pivkinan et al. 2003) ont en effet observé que la plupart des poudres d'aluminium nanométriques s'oxydaient en alumine γ , processus dont l'énergie d'activation a été déterminée à 227 kJ/mol en moyenne par (Trunov et al. 2006) (Cf. chapitre 3 § 2.1.2).

Bien que les comparaisons entre les résultats des différents auteurs demeurent difficiles compte tenu de leur dispersion, on retiendra cependant l'idée que **l'énergie d'activation de l'aluminium semble décroître à mesure que la taille des particules diminue** (Pivkinan et al. 2003 ; Eisenreich et al. 2004 ; Park et al. 2004). Du point de vue de la sécurité industrielle, cela signifie de manière qualitative que **plus la taille des particules diminue**, plus la réaction d'oxydation de l'aluminium est aisée et par suite, **plus la température d'inflammation est basse**. Ce point semble être confirmé par les résultats du chapitre 3 § 3.1.2)

3.2. Etude de l'auto-échauffement des nanopoudres

Afin d'examiner les températures critiques d'auto-échauffement des nanopoudres étudiées, plusieurs essais ont été réalisés en four isotherme ventilé dont la température maximale est de 300°C. Selon le type de nanopoudres, plusieurs considérations ont cependant été prises en compte. Dans le cas de l'aluminium, en raison de sa très grande réactivité potentielle, nous avons réalisé un essai qualitatif d'auto-échauffement au moyen d'un appareil utilisé à l'INERIS, assimilable à une ATG avant de considérer un test classique d'auto-échauffement. Dans le cas des nanotubes de carbone, compte tenu de l'absence d'essai d'auto-échauffement et du manque de retour d'expérience industrielle, un four à convection naturelle a été utilisé afin de pouvoir atteindre des températures bien supérieures à 300°C. Enfin, comme les noirs de carbone sont utilisés de façon massive dans l'industrie et que l'on dispose d'un bon retour d'expérience, les tests d'auto-échauffement ont été réalisés en four isotherme classique.

Le test réalisé sur l'aluminium dans une nacelle cylindrique de 8 cm³ a mis en évidence une réaction exothermique très violente, démarrant vers 490°C. L'essai a détruit la nacelle de test ainsi que le thermocouple comme en atteste la figure 40. Par conséquent, un seul test d'auto-échauffement a été réalisé avec une nacelle cubique de 8 cm³, des essais avec des volumes plus importants risquant de détruire les appareillages.

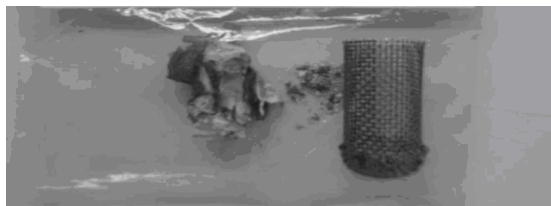


Figure 40 : A gauche, la nacelle détruite et à droite la nacelle intacte
(test d'auto-échauffement de l'aluminium nanométrique)

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 18. Dans le cas de Printex XE2 et des nanotubes de carbones, les tailles critiques à ne pas dépasser en fonction de la température de stockage ont été extrapolées à partir des résultats expérimentaux (figure 41). Ces courbes sont relativement qualitatives compte tenu des limitations inhérentes à la théorie de Frank-Kamenetskii (chapitre 1 § 2.2.2.2), de l'incertitude associée à la détermination des températures critiques d'auto-échauffement et du *manque de points expérimentaux*, nécessairement très limités en raison des contraintes liés à la taille des fours.

Du point de vue de la sécurité industrielle, **il semble que le stockage des nanopoudres considérées présente un risque d'auto-échauffement comparable et même inférieur à des produits courants comme la farine alimentaire de blé** (tableau 18) (d_{50} d'environ 200 μm).

Echantillons	Température critique d'auto-échauffement (°C) pour les différents cubes				
	8 cm ³	125 cm ³	343 cm ³	1000 cm ³	2744 cm ³
Farine de blé	217	192	177	167	Non testé
Nanotubes de carbone	437	372	347	332	Non testé
Printex XE2	> 300		282	267	247
Corax N115	> 300			281	264
Corax N550	> 300				Non testé
Thermal Black N990	>300				Non testé

Tableau 18 : Résultats des tests d'auto-échauffement menés sur les différentes nanopoudres et la farine

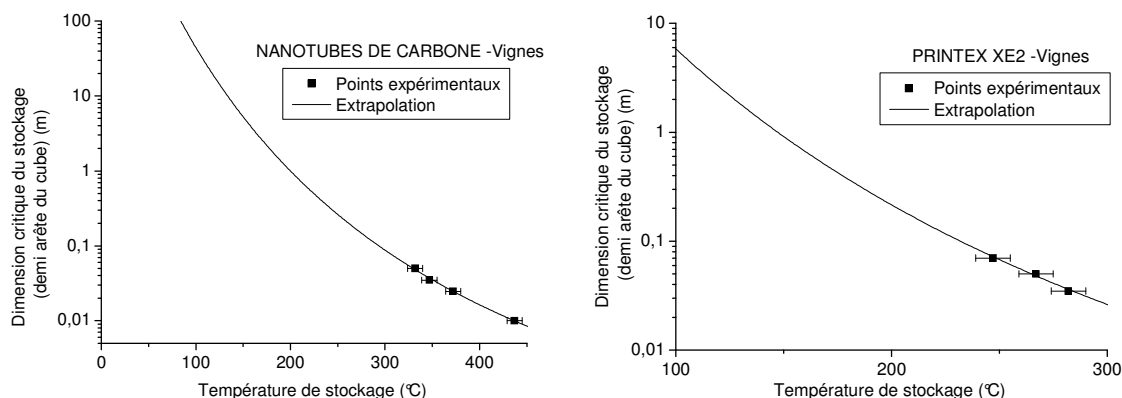


Figure 41 : Détermination des tailles critiques à ne pas dépasser en fonction de la température de stockage (extrapolation par la théorie de Frank Kamenetskii)

4. Etude de l'explosivité des nanopoudres

Il s'agit ici de dresser un portrait de l'évolution des différents paramètres de sensibilité et de sévérité d'explosion en fonction de la taille des particules. Les tendances observées seront explicitées plus en détails au chapitre 3.

4.1. Préparation des échantillons

Afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats, les échantillons carbonés (noirs de carbone et nanotubes de carbone) étudiés ont été systématiquement séchés à 50°C pendant 15 minutes sous un vide dynamique de 1 Pa et pendant 4 heures sous un vide statique de 10 Pa. Dans le cas de l'aluminium, les poudres conditionnées sous argon ont été testées directement. Les essais visant à évaluer la sensibilité et la sévérité d'explosion des nanopoudres ont été ensuite réalisés.

4.2. Etude de la sensibilité à l'explosion des nanopoudres

L'évaluation de la sensibilité à l'inflammation s'appuie sur la détermination de trois paramètres que sont la température minimale d'inflammation (TMI), l'énergie minimale d'inflammation (EMI) et la concentration minimale d'explosion (CME).

La détermination de la température minimale d'inflammation requiert l'utilisation du four Godbert-Greenwald, qui, de par sa conception, favorise la mise en suspension dans l'environnement extérieur des nanopoudres, alors susceptibles d'entrer directement en contact avec l'opérateur et de contaminer fortement la zone d'essai. Si l'exposition de l'opérateur et de l'environnement extérieur peut être fortement réduite a priori en utilisant une cabine de confinement ainsi qu'une combinaison avec heaume sous pression, il demeure le problème majeur de la décontamination de la zone d'essai en fin de manipulation. En raison des incertitudes concernant l'efficacité des procédures de décontamination et compte tenu du manque de connaissances sur la toxicité l'aluminium nanométrique et des nanotubes de carbone, seuls les noirs de carbone ont été testés ici. Ces derniers, largement employés dans l'industrie, bénéficient en effet d'un bon retour d'expérience en ce qui concerne les risques associés à leur utilisation (IARC 2006).

La détermination de la concentration minimale d'explosion et de l'énergie minimale d'inflammation a été réalisée en revanche pour toutes les nanopoudres étudiées.

4.2.1. Mesures sur les nanopoudres carbonées

Nos résultats expérimentaux ont été rassemblés dans le tableau 19.

	CME (g/m ³)	MIE (mJ)	TMI en nuage (°C)
Thermal Black N990	60	>1000	>900
Corax N550			>900
Corax N115			780
Printex XE2			810
Nanotubes de carbone	45		-

Tableau 19 : Paramètres de sensibilité d'explosion des noirs de carbone et des nanotubes de carbone

Compte tenu des limitations du Mike 3, on ne parvient pas à observer l'évolution de l'EMI en fonction du type de noir de carbone. En ce qui concerne la CME, la constance des résultats est cohérente avec la synthèse réalisée par (Mannan 2005) qui montre que la CME, après avoir diminuée à mesure que la surface spécifique de la poudre augmente, atteint un palier (figure 43) au-delà d'une certaine surface spécifique (~environ 180 m²/g), qui est fonction de la nature du produit considéré (Cf. chapitre 3 § 3.4). La TMI en nuage des noirs de carbone, quant à elle, diminue lorsque la surface spécifique augmente voire tendrait à remonter pour des surfaces spécifiques suffisamment grandes, si on suppose que la différence de TMI entre le Printex XE2 (810°C) et le Corax N115 (780°C) est significative (Cf. chapitre 3 § 3.2). Ces mesures sont partiellement cohérentes avec celles de (Kordylewski et al. 1992 ; Eckhoff 2003) qui ont montré que la TMI des noirs de carbone était globalement comprise entre 700 et 900°C et tendait à diminuer lorsque la surface spécifique augmentait (figure 42)

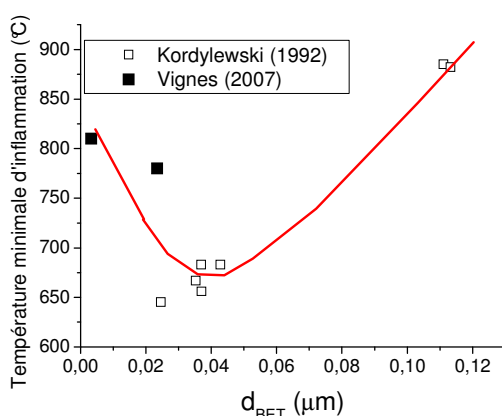


Figure 42 : Evolution de la TMI des noirs de carbone en fonction de d_{BET}

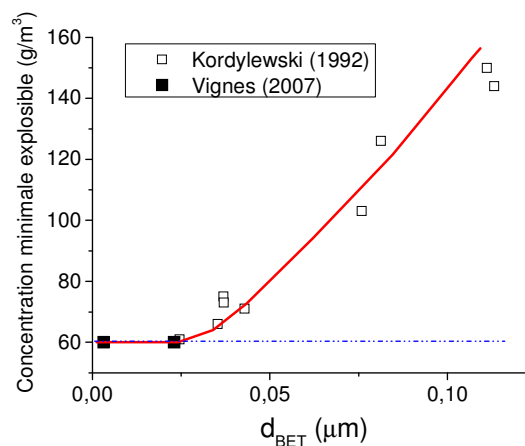


Figure 43 : Evolution de la CME des noirs de carbone en fonction de d_{BET}

4.2.2. Mesures sur l'aluminium

Les résultats expérimentaux obtenus dans le cas des nanopoudres d'aluminium sont synthétisés dans le tableau 20.

	CME (g/m ³)	EMI (mJ)	TMI (°C)
Aluminium 100 nm	30	<1	550 ⁴
Aluminium 200 nm	30	7	

Tableau 20 : Paramètres de sensibilité d'explosion des nanopoudres d'aluminium

L'évolution de la CME en fonction de la taille des particules a été déterminée ensuite à partir des travaux de (Field 1982 ; BIA 1997 ; Traoré 2007) qui ont évalué la CME de différentes poudres d'aluminium de taille micrométrique et de nos résultats expérimentaux (figure 45). Il en a été fait de même dans le cas de la TMI (figure 44).

⁴Rapport interne Tetronics, base de données QNL.

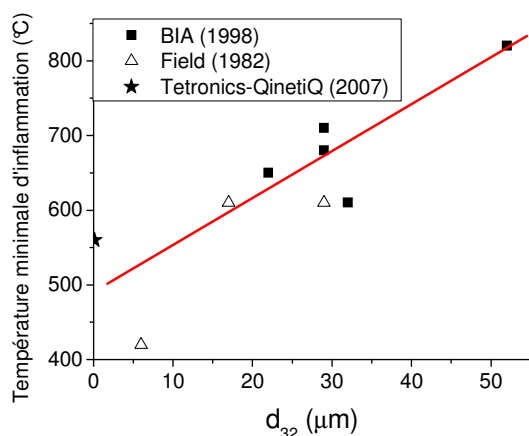


Figure 44 : Evolution de la TMI de l'aluminium en fonction du diamètre de Sauter d_{32}

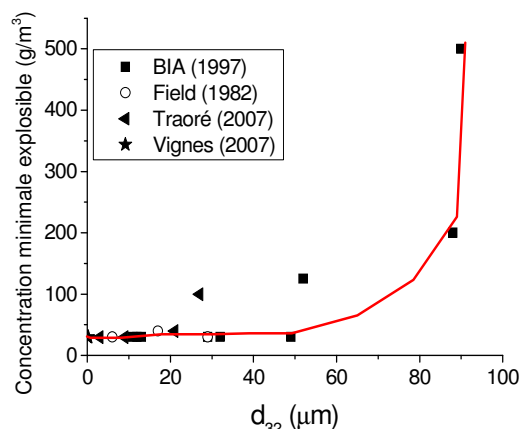


Figure 45 : Evolution de la CME de l'aluminium du diamètre de Sauter d_{32}

La CME tend à diminuer lorsque le diamètre en surface d_{32} des particules diminue et atteint un palier pour des diamètres inférieurs à environ 40 μm . La TMI des nanopoudres d'aluminium, quant à elle, diminue avec la taille des particules et semble tendre vers une valeur limite proche de 500°C. L'évolution de la TMI et de la CME avec la taille des particules d'aluminium, telle qu'observée ici, est cohérente avec les travaux de (Jacobson et al. 1964 ; Eckhoff 2003 ; Mannan 2005 ; Babrauskas 2006 ; Nifuku et al. 2007) (Cf. chapitre 3 § 3.4).

L'évolution de l'énergie minimale d'inflammation avec la taille des particules a été déterminée à partir des résultats rapportés par (Field 1982 ; Kwok et al. 2002 ; Babrauskas 2006 ; Traoré 2007) et reportée sur la figure 46. **On notera que lorsque ces travaux ont débuté, il n'existait qu'une seule donnée relative à l'EMI d'une nanopoudre d'aluminium (HSL 2004).**

Typiquement, pour des tailles de particules supérieures à 10 μm , l'EMI augmente lorsque la taille des particules augmente. Entre 800 nm et 10 μm , l'EMI semble atteindre un palier. En dessous de 800 nm, l'EMI tend à diminuer avec la taille des particules. L'évolution de l'EMI, pour des diamètres supérieurs à 800 nm, est cohérente avec les observations de (Jacobson et al. 1964 ; Eckhoff 2003 ; Babrauskas 2006 ; Traoré 2007).

Bien que certaines tendances semblent se dessiner clairement quant à l'évolution des paramètres caractérisant la sensibilité à l'explosion des poudres en fonction de la taille des particules, il convient tout de même de garder à l'esprit que les données fournies par la plupart des auteurs manquent de précision, ces derniers ne spécifiant que rarement les conditions expérimentales dans lesquelles leurs résultats ont été obtenus (granulométrie précise, humidité, pression température...). Dans tous les cas, la cohérence de ces résultats sera étudiée au chapitre 3 § 3.3).

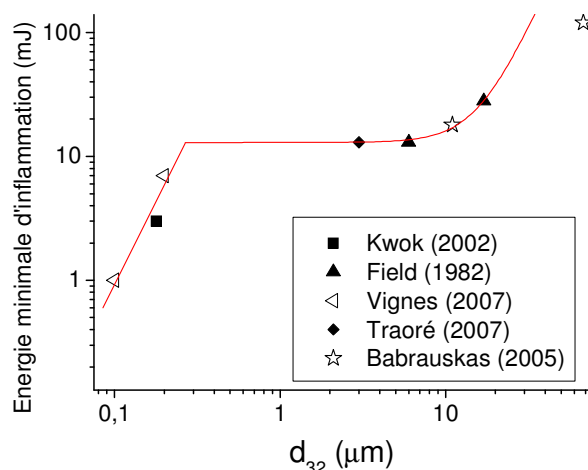


Figure 46 : Evolution de l'énergie minimale d'inflammation avec la taille (d_{32}) des particules

4.3. Etude de la sévérité d'explosion des nanopoudres

4.3.1. Les nanopoudres de carbone : nanotubes et noirs de carbone

Les données relatives à la sévérité d'explosion des nanotubes de carbone et des noirs de carbone, à savoir la surpression maximale d'explosion et la vitesse maximale de montée en pression, sont rassemblées dans le tableau 21.

Nous avons tracé sur la figure 47, l'évolution de la pression d'explosion P_m en fonction de la concentration en noir de carbone. L'influence de la surface spécifique sur la pression maximale d'explosion est également représentée sur la figure 48, dans le cas des noirs de carbone. Cette dernière figure est complétée par les résultats de (Kordylewski et Seweryniak 1992).

Type de poudre	$P_{\max}$ (bar)	$(dP/dT)_{\max}$ (bar/s)	K_{st} (bar.m.s-1)	Classe d'explosivité
Nanotubes de	6,6	227	62	St1
Thermal Black N990	6,7	240	65	St1
Corax N550	7,5	503	136	St1
Corax N115	7,7	326	88	St1
Printex XE2	7,2	343	93	St1

Tableau 21 : Paramètres de sévérité d'explosion des noirs de carbone et des nanotubes de carbone

Sur la figure 47, on observe, classiquement, qu'aux basses concentrations, supérieures à la CME, la valeur de la pression d'explosion P_m est faible en raison du manque de combustible. Elle augmente ensuite avec la concentration, atteint un maximum avant de diminuer par manque de comburant (Cashdollar 2000 ; Cesana et Siwek 2001 ; Eckhoff 2003 ; Laurent 2003). Sur la figure 48, on peut observer que la pression maximale d'explosion $P_{\max}$ augmente progressivement, à mesure que la surface spécifique augmente avant de diminuer légèrement, mais plus probablement avant d'atteindre un plateau. Un tel comportement a déjà été observé dans le cas de particules de charbon ou encore de produits pulvérulents organiques à faible point de fusion comme le méthylcellulose ou le polyéthylène (Eckhoff 2003 ; Laurent 2003).

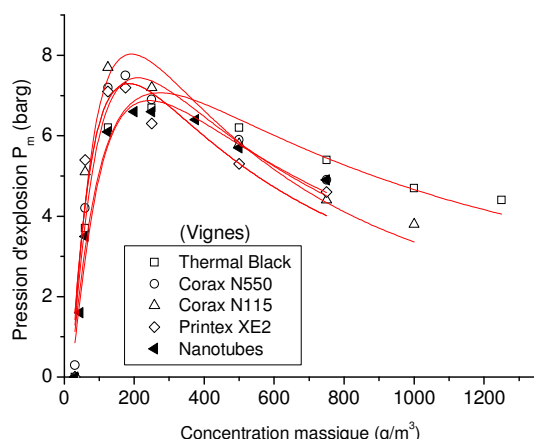


Figure 47 : Evolution de la pression d'explosion en fonction de la concentration en carbone

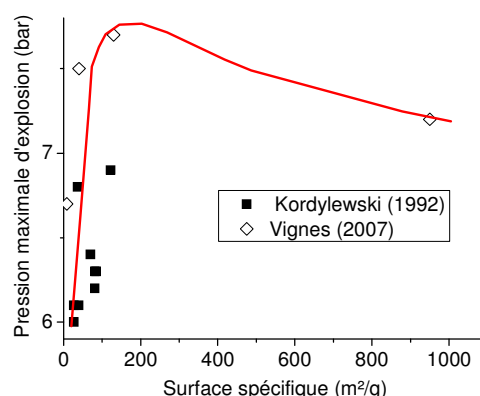


Figure 48 : Evolution de la pression maximale d'explosion des noirs de carbone en fonction de la surface spécifique

Typiquement, à mesure que la taille des particules diminue, le taux de conversion des particules augmente jusqu'à atteindre le taux de conversion thermodynamique. Par conséquent, on peut dire que lorsque la taille des particules diminue, la température adiabatique augmente progressivement et tend vers une valeur maximale, déterminée par la thermodynamique : la température adiabatique de flamme. Ce point sera étudié au chapitre 3 § 4.1.

Nous avons tracé sur la figure 49, l'évolution de la vitesse de montée $(dP/dt)_m$ en pression en fonction de la concentration en noir de carbone. L'influence de la surface spécifique sur la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{max}$ est également représentée sur la figure 50, dans le cas des noirs de carbone. Cette dernière figure a également été complétée par les résultats de (Kordylewski et Seweryniak 1992).

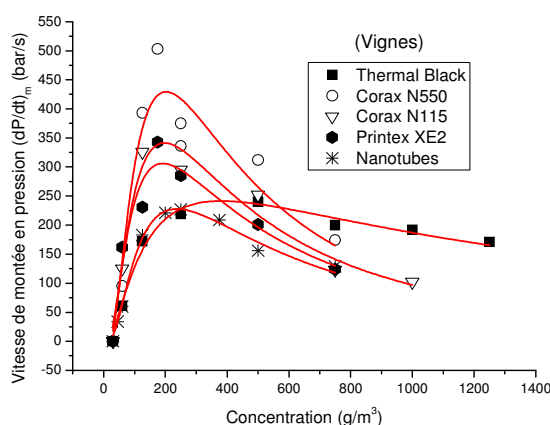


Figure 49 : Evolution de la vitesse de montée en pression en fonction de la concentration en carbone.

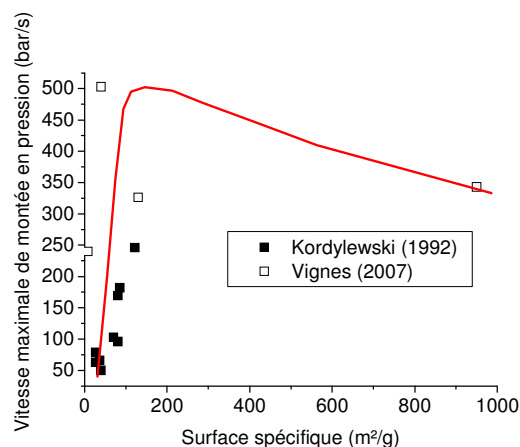


Figure 50 : Evolution de la vitesse maximale de montée en pression des noirs de carbone en fonction de la surface spécifique.

Sur la figure 49, on observe pour de faibles concentrations, une augmentation de la vitesse de montée en pression $(dP/dt)_m$ en fonction de la concentration, puis une diminution pour de fortes concentrations (Cashdollar 2000 ; Cesana et Siwek 2001 ; Eckhoff 2003 ; Laurent 2003). A mesure que la concentration en particules augmente, la surface totale oxydable augmente et par suite la vitesse de combustion. Lorsque la surface spécifique est suffisamment grande, i.e. la taille des particules

primaires est suffisamment petite, la vitesse de combustion est sous contrôle réactionnel : en supposant que la réaction obéit à une loi de type Arrhénius, et que la température adiabatique est atteinte, on peut donc considérer que pour de grandes surfaces spécifiques, la vitesse de combustion atteint un palier. Cette vitesse de combustion est liée à la vitesse de montée en pression. Plus précisément, on peut montrer que la vitesse de montée en pression est globalement proportionnelle à la vitesse de combustion et à une fonction croissante de la pression d'explosion (Dahoe 2000 ; Eckhoff 2003) (Cf. chapitre 3 § 4.2.3). Par conséquent, lorsque la vitesse de combustion atteint un palier, la vitesse de montée en pression devient uniquement fonction de la pression d'explosion. Dans le cadre de notre étude, pour de grandes surfaces spécifiques, la pression maximale d'explosion tend à légèrement diminuer figure 48. Par conséquent, la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{\max}$ tend également à diminuer pour de grandes surfaces spécifiques, ce qui est bien accord avec les résultats expérimentaux (figure 50).

Les noirs de carbone testés produisent des explosions aussi violentes que du charbon (Petit 2006) avec des sources d'inflammations assez violentes et ce malgré une importante aggrégation/agglomération. On peut remarquer que ce n'est que depuis quelques années que les noirs de carbone sont susceptibles de donner de telles explosions : d'après la (NFPA 1962), les noirs de carbone enflammés par une source d'énergie très violente, n'étaient pas considérés comme étant capables de propager des explosions dans l'air à température ambiante et à pression atmosphérique normales.

4.3.2. L'aluminium

De même que précédemment, nous avons rassemblé dans le tableau 22, les caractéristiques de sévérité d'explosion relatives aux nanopoudres, caractéristiques mesurées dans le cadre de ce travail, ainsi qu'aux micropoudres qui ont été testées par (Traoré 2007). **On notera qu'il n'existait qu'un seul essai d'explosivité d'aluminium nanométrique au début de ce travail (HSL 2004).**

Comme dans le cas des noirs de carbone, nous avons tracé l'évolution de la pression d'explosion (figure 51) et de la vitesse de montée en pression (figure 53) en fonction de la concentration en poussières pour les différents types d'aluminium étudiés au sein du laboratoire. L'influence de la surface spécifique sur la pression maximale d'explosion $P_{\max}$ et la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{\max}$ a également été représentée (figure 53 et figure 54), complétées à partir des données de (Jacobson et al. 1964 ; Bartknecht 1978 ; Field 1982 ; BIA 1997 ; Kwok et al. 2002 ; Traoré 2007).

Type de poudre	$P_{\max}$ (bar)	$(dP/dt)_{\max}$ (bar/s)	K_{st} (bar.m.s-1)	Classe d'explosivité
Al 100 nm	8,2	1340	364	St3
Al 200 nm	9,5	2420	656	St3
Al $d_{32}=3 \mu\text{m}$	9,8	2090	567	St3
Al $d_{32}=9 \mu\text{m}$	9,1	1460	396	St3
Al $d_{32}=21 \mu\text{m}$	7,5	400	106	St1
Al $d_{32}=27 \mu\text{m}$	7,2	360	98	St1

Tableau 22 : Paramètres de sévérité d'explosion de l'aluminium nanométrique et micrométrique

Contrairement aux noirs de carbone, à mesure que la surface spécifique augmente, la sévérité d'explosion de l'aluminium décroît assez fortement après avoir atteint un maximum. Si on considère grossièrement que l'épaisseur de la couche d'alumine est constante quelle que soit la taille des particules, alors le rapport volumique alumine/aluminium tendrait à augmenter, à mesure

que la taille des particules diminue. Cela diminuerait par suite la sévérité d'explosion. De plus, ces observations pourraient également s'expliquer par le fait que **le système de dispersion** ne permet pas une bonne dispersion des nanopoudres qui, sous forme d'agglomérats, pourraient voir leur sévérité d'explosion sous évaluée (Eckhoff 2003). Enfin, on peut également supposer que **le mécanisme de propagation de la flamme** au sein du nuage est modifiée par la présence de nanoparticules : la flamme pourrait se propager de manière prépondérante par radiation (Proust 2004). On peut alors imaginer que le transfert direct de la chaleur aux parois de la sphère de 20 L tend à diminuer la sévérité d'explosion.

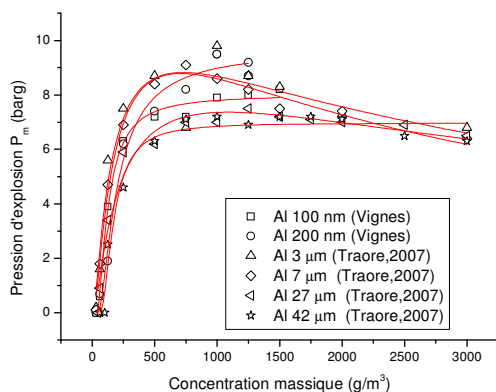


Figure 51 : Evolution de la pression d'explosion en fonction de la concentration d'aluminium

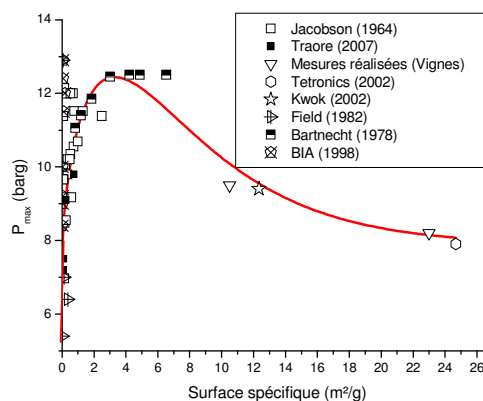


Figure 52 : Evolution de la pression maximale d'explosion de l'aluminium en fonction de la surface spécifique

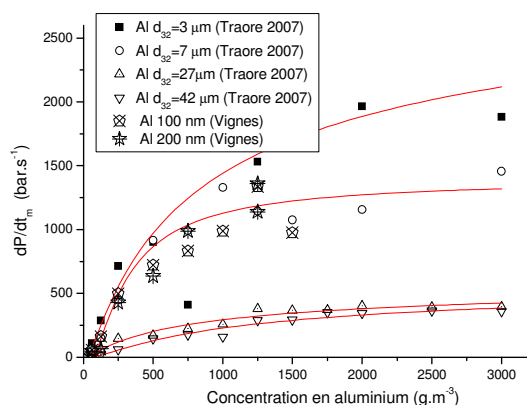


Figure 53 : Evolution de la vitesse de montée en pression en fonction de la concentration en aluminium.

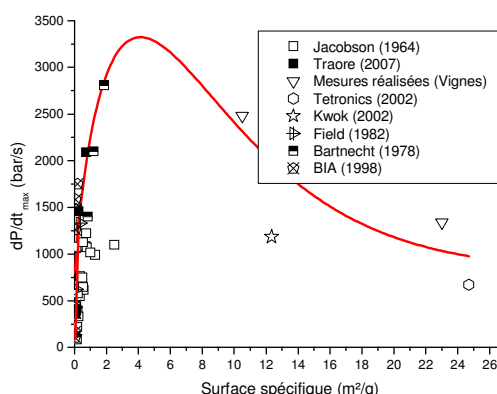


Figure 54 : Evolution de la vitesse maximale de montée en pression de l'aluminium en fonction de la surface spécifique.

Les résultats présentés doivent cependant être considérés, en règle générale, *avec prudence* car les conditions de manipulations sont rarement indiquées et sont donc susceptibles de varier fortement d'un auteur à l'autre. De plus, les conditions de stockage des poudres ne sont jamais précisées : l'humidité est en effet susceptible d'influencer fortement la réactivité de l'aluminium (Puszynski 2005 ; Traoré 2007). En outre, lors de la réalisation de nos essais, nous avons observé une pré-inflammation de la nanopoudre d'aluminium lors de son injection dans la sphère de 20 L (forte chaleur dégagée dans le réservoir à poudre lors de l'injection). Ce phénomène de pré-inflammation est susceptible de biaiser les résultats expérimentaux obtenus. D'autre part, la comparaison de nos résultats avec ceux d'autres auteurs, ne considère pas les particules d'aluminium en paillettes, qui, pour un même diamètre équivalent développent des surfaces spécifiques beaucoup plus importantes que des particules sphériques et semblent donner lieu, dans certains cas à une sévérité d'explosion

bien plus importante que celles qui sont présentées ici. (Bartknecht 1978) a ainsi obtenu en sphère de 1 m³ un K_{st} maximal de 2000 bar.m/s pour une poudre d'aluminium en paillettes ayant une surface spécifique de 6,5 m²/g environ.

Références

- Ahmed, S., M. H. Back, et al. (1987). A kinetic model for the low temperature oxidation of carbon. *Combustion and Flame* 70 (1) : 1-16.
- Andrews, R., D. Jacques, et al. (2001). Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures. *Carbon* 39 (11) : 1681-1687.
- Babrauskas, V. (2006). *Ignition Handbook*. Issaquah WA, USA, Fire Science Publishers, Co-published by the Society of Fire Protection Engineers.
- Bartknecht, W. (1978). *Explosionen : Ablauf und Schutzmassnahmen*. Berlin-Heidelberg-New York, Springer Verlag.
- Benkiewicz, K. and A. K. Hayashi (2002). Aluminum dust ignition behind reflected shock wave : two-dimensional simulations. *Fluid Dynamics Research* 30 (5) : 269-292.
- BIA (1997). *Combustion and explosion characteristics of dusts*. 13/97, BIA.
- Bom, D. and R. Andrews (2002). Thermogravimetric analysis of the oxidation of multiwalled nanotubes : evidence of the role of defect sites in carbon nanotube chemistry. *Nanoletters* 2(6) : 615-619.
- Brechignac, C., P. Houdy, et al. (2008). *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer Verlag.
- Brown, M. E. (2001). *Introduction to Thermal Analysis*. the Netherlands, Kluwer Academic Publishers.
- Brukh, R. and S. Mitra (2007). Kinetics of carbon nanotube oxidation. *Journal of Materials Chemistry* 17 : 619-623.
- Caram, H. S. and N. R. Amundson (1977). Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals* 16 (2) : 171-181.
- Cashdollar, K. L. (2000). Overview of dust explosibility characteristics. *Journal of Loss Prevention in the process industries* 13 : 183-199.
- Cesana, C. and R. Siwek (2001). *Operating instructions 20L apparatus*, Adolf Kuhner.
- Chiang, I. W., B. E. Brinson, et al. (2001). Purification of single-wall carbon nanotubes(SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO. *Journal of Physical Chemistry B* 105 : 8297-8301.
- CRC-Handbook (2007). *Handbook of Chemistry and Physics*.
- Dahoe, A. E. (2000). *Dust explosions : a Study of flame propagation*, Université de Delft.
- Degussa, Ed. (2006). *What is carbon black?*
- Dufaud, O., M. Traore, et al. (2007). *Aluminium dusts explosions : does particle size matter? Risk, Reliability and Societal Safety- ESREL*, Stavenger, Norway, Taylor & Francis.
- Eckhoff, R. K. (2003). *Dust Explosions in the process industries* (3ème édition), Gulf Professional Publishing.
- Eisenreich, N., H. Fietzek, et al. (2004). On the mechanisms of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nanoscale. *Propellants , Explosives, Pyrotechnics* 29 (3) : 137-145.
- Field, P. (1982). *Dust explosion*. Amsterdam-Oxford, Elsevier.
- Fitzer, E., K.-H. Kochling, et al. (1995). Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid. *Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* 67 (3) : 473-506.
- Ha, M. Y. and B. R. Choi (1994). A numerical study on the combustion of a single carbon particle entrained in a steady flow. *Combustion and Flame* 97 (1) : 1-16.
- HSL (2004). *Literature Review-explosion hazards associated with nanopowders*. HSL/2004/12.2004, Health and safety laboratory.
- Hull, M. (2002). Tetronics : plasma processing hold key to consistent nanopowders. *Powder Metallurgy* 45 (1) : 8-9.
- IARC (2006). *Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans -Carbon Black*, International Agency for Research on Cancer-World Health Organisation.
- Illekova, E. and K. Csomorova (2005). Kinetics of oxidation in various forms of carbon. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 80 : 103-108.

- Ilyin, A., A. Gromov, et al. (2002). Characterisation of Aluminum Powders I. Parameters of Reactivity of Aluminum Powders. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 27 : 361-364.
- Jacobson, M., A. R. Cooper, et al. (1964). Explosibility of metal powders. Pittsburg, U.S. Bureau of Mines.
- Jones, D. E. G., Q. S. M. Kwok, et al. (2004). Thermal properties of aluminium nanopowders. 31th IPS conference, Fort Collins, Colorado.
- Jones, D. E. G., P. D. Lightfoot, et al. (2002). Comparative studies of the thermal properties of Aluminum nanopowders. 33rd Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany.
- Kelsall, R. W., I. W. Hamley, et al. (2005). *Nanoscale Science and Technology*. Iag GmbH &Co. KGaA, Wiley-VCH Ver.
- Koch, C. and W. Andrew (2002). *Nanostructured materials, Processing, Properties and Applications* Taylor & Francis
- Kordylewski, W. and M. Seweryniak (1992). Explosion and flammability properties of furnace carbon blacks *Archivum combustions* 12 (1-4).
- Kwok, Q. S. M., R. C. Fouchard, et al. (2002). Characterization of Aluminum Nanopowder Compositions. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 27 : 229-240.
- Kwok, Q. S. M., P. D. Lightfoot, et al. (2001). Characterisation of passivated Aluminum nanopowders. 28th Int. Pyrotechnics Seminar, Adelaide, Australia.
- Landi, B. J., C. D. Cress, et al. (2005). Thermal oxidation profiling of single-walled carbon nanotubes. *Chemical Materials* 17 : 6819-6834.
- Laurent, A. (2003). *Sécurité des Procédés Chimiques - connaissances de base et méthodes d'analyse de risques*. , Tec&Doc, Paris.
- Levenspiel, O. (1989). *The Chemical reactor omnibook*. Oregon., OSU Book stores, Inc. Corvallis.
- Libby, P. A. and T. R. Blake (1979). Theoretical study of burning carbon particles. *Combustion and Flame* 36 : 139-169.
- Lopez-Fonseca, R., U. Elizundia, et al. (2005). Kinetic analysis of non-catalytic and Mn-catalysed combustion of diesel soot surrogates. *Applied Catalysis B : Environmental* 61 (1-2) : 150-158.
- Malvern (1997). *Sample Dispersion and refractive index guide*. M. 0079. Worcestershire, Malvern.
- Mannan, S. (2005). *Lee's Loss Prevention in the Process Industries*. Oxford, Butterworth Heinemann,.
- Mench, M. M., K. K. Kuo, et al. (1998). Comparison of thermal behavior of regular and ultra-fine aluminum powders (Alex) made from plasma explosion process. *Combust. Sci. Technol.* 135 : 269-292.
- Mon, E. and N. R. Amundson (1978). Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle. 2. An Extension. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals* 17 (4) : 313-321.
- Moriarty, P. (2001). Nanostructured materials. *Report on Progress in Physics* 64 (3) : 297-381.
- Morishita, K. and T. Takarada (1997). Gasification behavior of carbon nanotubes. *Carbon* 35 (7) : 977-981.
- Neeft, J. P. A., T. X. Nijhuis, et al. (1997). Kinetics of the oxidation of diesel soot. *Fuel* 76 (12) : 1129-1136.
- Nifuku, M., S. Koyanaka, et al. (2007). "Ignitability characteristics of aluminium and magnesium dusts that are generated during the shredding of post-consumer wastes." *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 20 (4-6) : 322-329.
- NFPA (1962). *Fire Protection Handbook*, National Fire Protection Association,.
- Pang, L. S. K., J. D. Saxby, et al. (1993). Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry* 97 (27).
- Park, K., D. Lee, et al. (2005). Size-Resolved Kinetic Measurements of Aluminum Nanoparticle Oxidation with Single Particle Mass Spectrometry. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (15), 7290 -7299
- Petit, J.-M. (2006). *Les mélanges explosifs, Partie 2 : les mélanges explosifs*. ED 944, INRS.
- Pivkinan, A., Y. Frolov, et al. (2003). Thermal properties of nanosized energetic materials. *EUROPYRO*.

- Proust, C. (2004). Formation-Inflammation-Combustion des atmosphères explosives (ATEX) et effets associés. Génie des procédés. Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine. HDR : 278.
- Puszynski, J. A. (2005). Formation of Aluminum Nanopowders and their application in nanoenergetic materials. Rapid City, Northcentral States Nanosystems Consortium Seminar.
- Risha, G. A., S.F.Son, et al. (2007). Combustion of nano-aluminum and liquid water. Proceedings of the combustion Institute 31 (2) : 2029-2036.
- Roth, P., O. Brandt, et al. (1990). High temperature oxidation of suspended soot particles verified by CO and CO₂ measurements. . Twenty third Symposium on combustion, Pittsburgh, The combustion Institute.
- Schmidt, G., M. Baumle, et al. (1999). Current and future applications of nanoclusters. Chemical Society Reviews 28 (3) : 179-185.
- Schröder, A., M. Klüppel, et al. (2001). Surface energy distribution of carbon black measured by static gas adsorption. Carbon 40 : 207-210.
- Shakesheff, A. J. (2004). Problems and solutions of current manufacture of nanoparticles. Nanomaterials-A risk to health at work-First International Symposium on Occupational Health Implications of Nanomaterials, Buxton.
- Shimada, T., H. Yanase, et al. (2004). Points of onset of gasification in a multi-walled carbon nanotube having an imperfect structure. Carbon 42(8-9) : 1635-1639.
- Stanmore, B. R., J. F. Brilhac, et al. (2001). The oxidation of soot : a review of experiments, mechanisms and models. Carbon 39(15) : 2247-2268.
- Sun, J., M. L. Pantoya, et al. (2006). Dependence of size and size distribution on reactivity of aluminum nanoparticles in reactions with oxygen and MoO₃. Thermochemica Acta 444 : 117-127.
- Traoré, M. (2007). Explosions de poussières et de mélanges hybrides. Etude paramétriques et relation entre la cinétique de combustion et la violence d'explosion. Génie des Procédés. Nancy, Nancy Université-INPL. Doctorat.
- Trunov, M. A., M. Schoenitz, et al. (2005). Ignition of Aluminum Powders under different Experimental Conditions. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 30 (1) : 36-43.
- Trunov, M. A., M. Schoenitz, et al. (2006). Effect of polymorphic phase transformations in Alumina Layer on ignition of Aluminum Particles. Combustion Theory and Modelling 10 (4) : 603-624.
- Turns, S. R. (1996). An introduction to Combustion : concepts and applications, Mc Graw Hill.
- Vander Wal, R. L. and A. J. Tomasek (2003). Soot oxidation : dependence upon initial nanostructure. Combustion and Flame 134 (1-2) : 1-9.
- Villiermaux, J. (1993). Génie de la réaction chimique-Conception et fonctionnements des réacteurs.
- Wolfhard, H. G., I. Glassman, et al. (1964). Heterogeneous Combustion. New York, Academic Press.
- Yang, Y., H. Zou, et al. (2002). Enrichment of large diameter single-walled carbon nanotubes by oxidative acid treatment. Journal of Physical Chemistry B 106 : 7160-7162.

CHAPITRE 3 : DE L'EXPERIENCE A LA MODELISATION

Face aux incertitudes par rapport à la validité des appareillages que nous avons utilisés, face aux connaissances restreintes dont nous disposons pour évaluer correctement le risque d'inflammation et d'explosion des nanopoudres combustibles, nous devons recourir à des méthodes prédictives afin de d'étudier de manière plus approfondie la sensibilité et la sévérité d'explosion des nanopoudres.

Fondamentalement, étudier la sensibilité d'explosion d'une poudre revient évaluer les risques dus à la réactivité de la poudre. Afin de prévoir a priori les risques dus à la réactivité de composés à partir de la seule connaissance de leurs formules chimiques, il est possible de a priori de recourir à des méthodes prédictives comme la méthode CHETAH (Chemical Thermodynamics and Energy Hazard Evaluation) (Laforest et al. 1981 ; Shanley et al. 2000 ; Saraf et al. 2003). Cette méthode se base sur quatre principaux critères : C1, C2, C3, C4 et permet d'évaluer la dangerosité de substances complexes, ce qui n'est clairement pas le cas dans le travail réalisé ici pour lequel on cherche à évaluer les risques réactifs de nanoparticules d'aluminium et de carbone. Enfin, cette méthode ne prend pas en compte la taille des particules. Par conséquent, la méthode CHETAH n'est pas pertinente dans le cadre de cette étude.

Prévoir a priori la sévérité d' explosion de composés à partir de la seule connaissance de leurs caractéristiques physico-chimiques, sans avoir à évaluer l'explosivité d'un composé semble également pouvoir être réalisé en se basant sur une méthode prédictive développé par le LOM (Laboratorio Oficial Madariaga, Espagne), voici plusieurs années (Torrent et al. 1988 ; Torrent et al. 1991). Néanmoins, si cette méthode fût appliquée avec succès au charbon ou à des produits complexes comme la biomasse, son principal inconvénient réside dans le fait que paramètres d'explosivité et caractéristiques physico-chimique du produit (%H, %C, %O, %cendres) doivent être corrélées, ce qui n'est clairement pas possible dans le cas de produits relativement purs comme l'aluminium ou le carbone.

Ces deux constats nous amènent à conclure en l'absence de méthodes prédictives permettant d'étudier a priori les risques d'inflammation et d'explosion liés aux nanopoudres. Une nouvelle approche doit donc être dessinée afin d'étudier correctement la sensibilité et la sévérité d'explosion vis-à-vis des nanopoudres.

Au chapitre 2 § 2.2.2.2.1, nous avons présenté la théorie générale de l'inflammation. A partir de cette théorie, comme nous allons le voir dans ce chapitre, il devient possible de déterminer l'évolution de la température d'inflammation d'une particule en fonction de sa taille ainsi que la température d'inflammation d'un nuage de particules. A partir de ces résultats, il est alors possible de déterminer l'évolution de la température minimale d'inflammation (TMI), l'énergie minimale d'inflammation (EMI) et enfin la concentration minimale d'explosion (CME) d'un nuage de particules en fonction du diamètre en surface ou bien, le cas échéant, de la surface spécifique des particules.

Dans une première partie, au travers de l'application de la théorie thermique de l'inflammation à une particule isolée et à un nuage de particules, nous mettrons en avant la nécessité de mieux connaître la réactivité des produits considérées, c'est-à-dire celle du carbone et celle de l'aluminium. Nous présenterons alors une synthèse globale permettant de mieux appréhender les différents aspects de la réactivité des produits étudiés, qui abordera successivement des aspects phénoménologiques et thermocinétiques (modèle de combustion, temps de combustion). Fort de ces connaissances, nous serons alors à même d'étudier les paramètres de sensibilité d'explosion propres à l'aluminium et au carbone. La synthèse de ce travail nous permettra finalement de mettre en exergue les potentielles limitations des appareillages vis-à-vis de l'évaluation du risque d'inflammation des nanopoudres.

Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons à l'étude théorique du risque d'explosion des nanopoudres au travers de l'étude des paramètres de sévérité d'explosion : la pression d'explosion et la vitesse de montée en pression. Nous discuterons d'abord de la validité des mesures de pression

d'explosion par rapport aux prédictions issues de calculs thermodynamiques de pression adiabatique d'explosion. Nous aborderons ensuite les aspects touchant à l'évaluation de la vitesse maximale de montée en pression. Après avoir mis en relief l'importance de considérer le paramètre « vitesse de flamme », la sévérité d'explosion est étudiée a priori notamment au travers du modèle de **Cassel** (Eckhoff 2003) et de **Huang** (Huang et al. 2005). Ces données théoriques seront alors reliées de manière semi-empirique aux résultats expérimentaux que nous avons obtenus afin de dégager de mettre en relief les limitations potentielles des appareillages vis-à-vis de l'évaluation de la sévérité d'explosion des nanopoudres.

1. La théorie thermique de l'inflammation

1.1. Etude de l'inflammation d'une particule

Dans le cas d'une **particule isolée**, à l'équilibre thermique ($C_{ps}.dT=0$), la quantité de chaleur produite $Q_{produite}$ par la réaction est égale à la quantité de chaleur perdue Q_{perdue} par radiation et convection :

$$\dot{m}_C \cdot \Delta H_r = h \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot (T_s - T_g) + \varepsilon \cdot \sigma \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot (T_s^4 - T_{wall}^4) \quad \text{Eq. 27}$$

avec T_s la température de surface de la particule, T_{wall} la température des parois rayonnantes du système étudié, T_g la température du milieu gazeux environnant, ΔH_r l'enthalpie de combustion du matériau à T_s , ε l'émissivité du matériau considéré, σ la constante de Stefan-Boltzmann, h le coefficient de convection entre la particule et le milieu gazeux défini à partir de la conductivité thermique des gaz λ_g et du nombre de Nusselt Nu comme :

$$h = \frac{Nu \cdot \lambda_g}{d_p}$$

le nombre de Nusselt pouvant être relié aux conditions hydrodynamiques du milieu environnant à partir de la corrélation semi-empirique (Bird et al. 2002) :

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad \text{Eq. 28}$$

où Pr est le nombre de Prandtl défini à partir de la capacité calorifique du milieu C_{pg} comme :

$$Pr = \frac{\mu_g \cdot C_{pg}}{\lambda_g}$$

A l'équilibre thermique, le bilan thermique réalisé sur une particule isolée s'exprime alors selon :

$$\boxed{\dot{m}_C \cdot \Delta H_r = Nu \cdot \lambda_g \cdot \pi \cdot d_p \cdot (T_s - T_g) + \varepsilon \cdot \sigma \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot (T_s^4 - T_{wall}^4)} \quad \text{Eq. 29}$$

Connaissant la vitesse massique d'oxydation du matériau considéré $\dot{m}_C$ ainsi que les propriétés thermodynamiques du matériau et les caractéristiques hydrodynamiques du milieu dans lequel la particule est plongée, il devient possible de déterminer, pour une température du milieu environnant T_g fixée, la température de surface de la particule T_s et par suite la quantité de chaleur produite

$Q_{produite}$ et Q_{perdue} . Lorsque $\frac{dQ_{perdue}}{dT} = \frac{dQ_{produite}}{dT}$, pour T_g donnée, alors la température

d'inflammation de la particule est obtenue. En pratique, tracer $Q_{produite}$ et Q_{perdue} en fonction de T_g (ou T_s) permet de déterminer la température d'inflammation de la particule : lorsque les deux courbes deviennent tangentes, la température d'inflammation est obtenue. Typiquement, la figure 55 est obtenue :

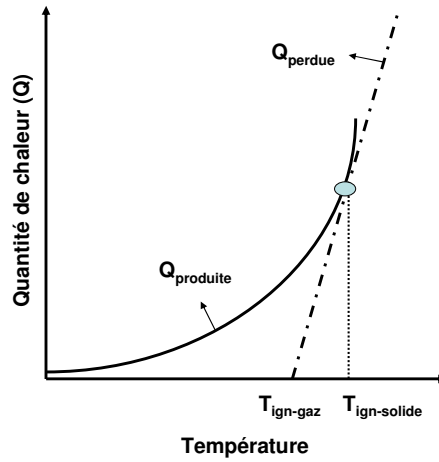


Figure 55 : Détermination de la température d'inflammation d'une particule

1.2. Etude de l'inflammation d'un nuage de particules

1.2.1. Quelques aspects théoriques

De même que pour l'inflammation d'une particule, la température d'auto-inflammation d'un nuage de particules est atteinte lorsque les conditions de Van't Hoff et de Taffanel Le Floch **appliquées à un nuage de particules**, sont respectées. Dans le cas d'un nuage de particules à l'équilibre thermique ($C_{ps}.dT=0$), le flux de chaleur produit par le nuage équivaut au flux de chaleur perdue par convection et radiation. Le bilan thermique sur un nuage sphérique de diamètre L , contenant n particules sphériques de diamètre d_p , s'exprime alors comme suit :

$$n.\dot{m}_C.\Delta H_r = n.\pi.d_p^2.h.(T_s - T_g) + \pi.L^2.\epsilon.F.\sigma(T_s^4 - T_w^4) \quad \text{Eq. 30}$$

avec F le facteur de forme d'un nuage sphérique de particules sphériques. Afin d'isoler les particularités propres à l'inflammation d'un nuage de particules, l'expression Eq. 30 est mise sous la forme suivante :

$$\dot{m}_C.\Delta H_r = Nu.\lambda_g.\pi.d_p.(T_s - T_g) + R_q.\epsilon.\sigma.\pi.d_p^2.(T_s^4 - T_w^4) \quad \text{Eq. 31}$$

où le rapport R_q est défini comme :

$$R_q = \frac{Q_{\text{radiatif-nuage}}}{Q_{\text{radiatif-particule}}} = \frac{L^2.F}{n.d_p^2} \quad \text{Eq. 32}$$

Le bilan thermique sur un nuage de particule ne diffère donc de celui réalisé sur une particule isolée que par le rapport R_q qui va conditionner l'évolution de la température d'inflammation en nuage en fonction de la taille des particules et de leur concentration. Etudier de manière théorique la température d'inflammation d'un nuage de particule revient donc à étudier l'évolution de la température d'inflammation d'une particule isolée avec le diamètre de la particule ainsi que l'évolution du rapport R_q en fonction de la taille des particules et de leur concentration dans le nuage.

En supposant que la température d'inflammation d'une particule en fonction de son diamètre est connue, il faut maintenant considérer le rapport R_q pour pouvoir déterminer l'évolution de la température d'inflammation d'un nuage de particules en fonction de sa concentration et du diamètre des particules. **Lorsque $R_q \gg 1$** , alors les pertes radiatives du nuage sont supérieures aux pertes radiatives d'une particule isolée : $Q_{\text{radiatif-nuage}} \gg Q_{\text{radiatif-particule}}$. **La température d'inflammation du nuage est alors supérieure à la température d'inflammation de la particule**

isolée : $T_{ign-nuage} > T_{ign-particule}$. Au contraire, **lorsque** $R_q \ll 1$, **alors la température d'inflammation du nuage est inférieure à la température d'inflammation de la particule isolée** : $T_{ign-nuage} < T_{ign-particule}$.

Un nuage sphérique de masse m fixé est maintenant considéré afin de pouvoir exprimer le rapport R_q uniquement en fonction de la concentration C_d de particules et du diamètre d_p de particules. Le nombre n de particules de masse volumique ρ_s , présentes dans le nuage, s'exprime selon :

$$n = \frac{6.m}{\pi.\rho_s.d_p^3}$$

En considérant un nuage homogène de particules, le diamètre du nuage de poussières L s'exprime selon :

$$L = \left(\frac{6.m}{\pi.C_d} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Le facteur de forme d'un nuage sphérique de particules sphériques s'exprime selon (Nomura et al. 1986) :

$$F = \exp\left(-\frac{3.C_d.L}{2.\rho_s.d_p}\right)$$

Le rapport R_q se réécrit alors sous la forme :

$$R_q = \frac{\left(\frac{6.m}{\pi.C_d} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \exp\left(-\frac{3.C_d \cdot \left(\frac{6.m}{\pi.C_d} \right)^{\frac{1}{3}}}{2.\rho_s.d_p}\right)}{\frac{6.m}{\pi.\rho_s.d_p}} \quad \text{Eq. 33}$$

L'étude du rapport R_q montre que, pour une concentration donnée, il existe un diamètre critique d_{pcrit} tel que $R_q=1$ et inversement. En outre, compte tenu de l'évolution de ce rapport R_q (figure 56 et figure 57), à concentration fixée et pour un diamètre **supérieur** à d_{pcrit} , la température d'inflammation en nuage est **supérieure** à la température d'inflammation d'une particule isolée. Enfin, à diamètre fixé et pour une concentration C_d **supérieure** à la concentration critique C_{dcrit} , la température d'inflammation en nuage est **inférieure** à la température d'une particule isolée.

L'ensemble des remarques faites ici est résumé dans le tableau 23.

L'inflammation d'un nuage de poussières n'est possible que si la concentration de ce nuage est comprise entre une valeur limite C_{min} et une valeur maximale C_{max} : en dessous d'une certaine concentration C_{min} , la quantité de combustible disponible n'est pas suffisante pour permettre l'inflammation du nuage. Au-delà d'une certaine concentration C_{max} , supérieure à la concentration stœchiométrique (concentration à laquelle la quantité de chaleur produite est maximale), la quantité de chaleur effectivement disponible pour enflammer le nuage est insuffisante. Ces considérations permettent d'en déduire, à diamètre fixé, l'évolution de la température d'inflammation d'un nuage en fonction de sa concentration C_d . Ainsi, pour des concentrations de particules comprises entre C_{min} et C_{dcrit} , la température d'inflammation du nuage est supérieure à la température d'inflammation d'une particule. Pour des concentrations supérieures à C_{dcrit} , la température d'inflammation du nuage est inférieure à la température d'inflammation d'une particule isolée, du moins tant que la concentration reste relativement inférieure à C_{max} . Compte tenu de l'évolution de R_q en fonction de

la concentration, l'écart entre température d'inflammation en nuage et température d'inflammation de particule restera peu marqué pour des concentrations comprises entre C_{dcrit} et une concentration inférieure à C_{max} .

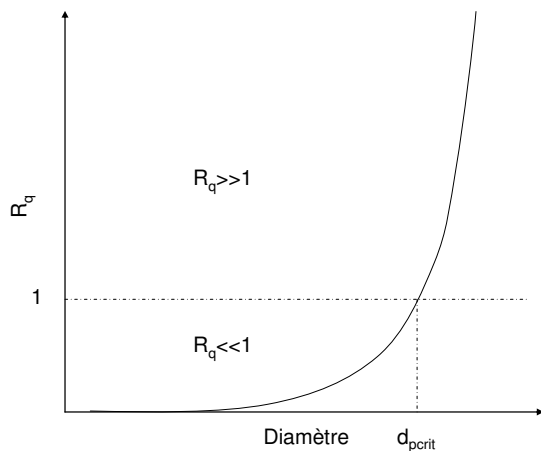


Figure 56 : Evolution du rapport R_q en fonction du diamètre pour une concentration fixée

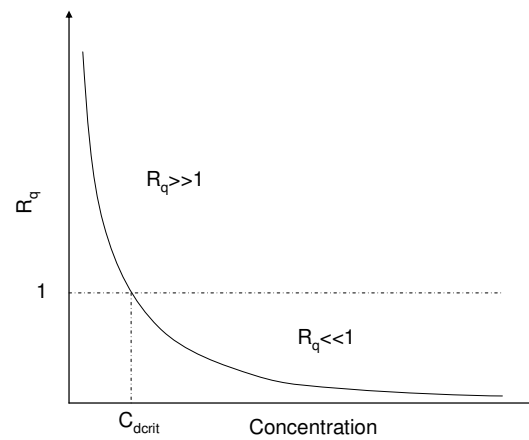


Figure 57 : Evolution du rapport R_q en fonction de la concentration pour un diamètre fixé

Concentration C_d fixée comprise entre C_{min} et C_{max}	
$R_q << 1 \Rightarrow d_p < d_{pcrit}$	$R_q >> 1 \Rightarrow d_p > d_{pcrit}$
$T_{ign-nuage} < T_{ign-particule}$	$T_{ign-nuage} > T_{ign-particule}$
Diamètre d_p fixé	
$R_q << 1 \Rightarrow C_d > C_{dcrit}$	$R_q >> 1 \Rightarrow C_d < C_{dcrit}$
$T_{ign-nuage} < T_{ign-particule}$	$T_{ign-nuage} > T_{ign-particule}$

Tableau 23 : Température d'inflammation en nuage en fonction de la concentration et du diamètre

L'évolution de la température d'inflammation d'un nuage de particules de diamètre fixé d_p en fonction de la concentration C_d est représentée sur la figure 58 : le minimum de cette courbe correspond typiquement à la TMI en nuage du produit pulvérulent considéré. En pratique, les températures d'inflammation mesurées en four Godbert-Greenwald, seront plus élevées que celles qui sont prédites par le calcul. Jusqu'à présent, l'ensemble des considérations faites supposaient en effet un temps de séjour des particules dans le four suffisamment long pour permettre l'inflammation. Dans le cas du four Godbert-Greenwald, le temps de séjour est relativement court. Par conséquent, la température d'inflammation des particules, déterminée expérimentalement, sera supérieure à la température d'inflammation théorique.

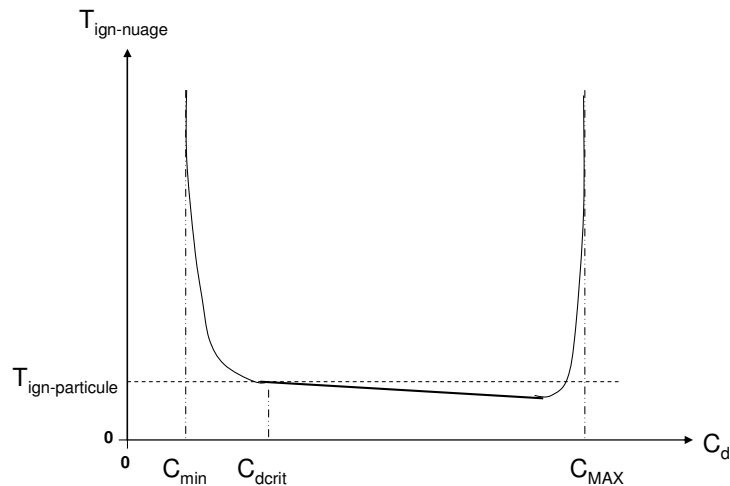


Figure 58 : Evolution de la température d'inflammation en nuage en fonction de la concentration

1.2.2. Evolution de la température d'inflammation avec la concentration

1.2.2.1. Etude du noir de carbone

L'évolution de la TMI expérimentale des noirs de carbone en fonction de la masse injectée dans le four Godbert-Greenwald est cohérente avec les prédictions théoriques précédentes, du moins en ce qui concerne le Printex XE2 et le Corax N115, le Thermal Black N990 et le Corax N550 ayant une TMI supérieure à 900°C, limite du four utilisé (tableau 24). Ainsi, dans le cas de Printex XE2 et du Corax N115, la température d'inflammation est à peu près indépendante de la masse injectée dans le four. Toutefois, il semble que la température d'inflammation tende à légèrement diminuer à mesure que la concentration dans le four diminue, du moins dans le cas du Printex XE2.

Masse injectée (g)	Température d'inflammation (°C)	
	Printex XE2	Corax N115
0,02	810	780
0,05	820	780
0,1	830	790

Tableau 24 : Température d'inflammation des noirs de carbone en fonction de la masse injectée

1.2.2.2. Etude de l'aluminium

Bien que l'évaluation de la température d'inflammation en nuage n'ait pas été menée dans le cas de l'aluminium nanométrique, l'évolution théorique de la température d'inflammation en nuage en fonction de la concentration (figure 58) est cohérente : la température d'inflammation des poudres métalliques comme l'aluminium, tend à diminuer avec l'augmentation de la concentration en particules (Mellottée 1978).

1.2.3. Conclusion

L'exploitation des aspects théoriques exposés au paragraphe 1.2.1, montre qu'il est absolument nécessaire de connaître l'évolution de la température d'inflammation d'une particule en fonction de sa taille afin de pouvoir déterminer l'évolution de la TMI avec le diamètre des particules et par suite

de l'EMI (Cf. Chapitre 3 § 3). Pour pouvoir atteindre cet objectif, il apparaît donc nécessaire de connaître la vitesse massique de combustion $\dot{m}_c$, et par suite la réactivité des particules isolées. Dans le paragraphe suivant, nous abordons par conséquent les aspects phénoménologiques et thermocinétiques liés à la réactivité du carbone et de l'aluminium. Nous serons ainsi à même de déterminer la vitesse massique de combustion $\dot{m}_c$ et de prédire les évolutions des paramètres de sensibilité à l'explosion des nanopoudres en fonction du diamètre de particules.

2. Réactivité des nanopoudres

Le but ici n'est pas de détailler les mécanismes de combustion mais de décrire brièvement les différentes étapes d'oxydation d'une particule de carbone et d'aluminium afin d'une part, de mettre en relief les différences entre la combustion de particules micrométriques et la combustion de particules nanométriques et d'autre part de fournir les données nécessaires à l'établissement de l'expression de la vitesse massique d'oxydation $\dot{m}_c$. Nous présenterons enfin l'évolution du temps de combustion des particules de carbone et d'aluminium en fonction de leur diamètre, dans l'optique de mieux appréhender les différences de réactivité entre les particules micrométriques et les particules nanométriques mais surtout afin de fournir des données de base fiables permettant d'alimenter les modèles de propagation de flamme (Cf. chapitre 3 § 4.2.1.1).

2.1. Aspects phénoménologiques et cinétiques :

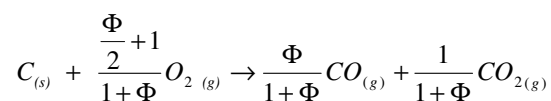
2.1.1. Etude du carbone

Typiquement, les particules de carbone s'oxydent en phase hétérogène, selon un mécanisme d'oxydation à cœur rétrécissant (Levenspiel 1989). En supposant l'absence de porosité au sein des particules de carbone, les étapes suivantes peuvent être isolées :

1. Diffusion de l'oxygène à travers la couche limite de la surface de la particule,
2. Adsorption de l'oxygène à la surface de la particule de carbone,
3. Réaction élémentaire entre l'oxygène adsorbé et la surface de la particule. Il y a formation de monoxyde de carbone CO,
4. Désorption du CO,
5. Transport du monoxyde de carbone de la surface de la particule vers la phase gazeuse par diffusion (milieu stagnant) ou par convection (milieu turbulent),
6. Réaction du monoxyde de carbone et de l'oxygène diffusant vers la surface de la particule. Il y a formation de dioxyde de carbone CO₂.

Sous contrôle diffusionnel, la réaction sera limitée par la diffusion des espèces gazeuses à travers la couche limite, depuis et vers la surface de la particule alors que sous contrôle cinétique, la réaction d'oxydation sera limitée uniquement par la diffusion des produits de combustion (CO, CO₂) depuis la surface de la particule.

Globalement, la réaction de combustion du carbone s'écrit selon :



où Φ est le rapport molaire entre les quantités de CO produites et les quantités de CO₂ produites :

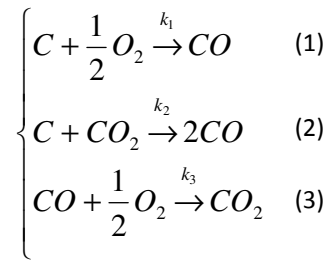
$$\Phi = \frac{n_{CO}}{n_{CO_2}}.$$

Le rapport Φ dépend exclusivement des conditions de température T_s et de pression $P_{O_2,s}$, à la surface de la particule ainsi que de la cinétique d'oxydation selon (Zeng et al. 1996) :

$$\Phi = k_{\Phi} \cdot P_{O_2,s}^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{\Phi}}{T_s}\right) \quad Eq. 34$$

avec k_{Φ} une constante dépendant de la concentration en oxygène à la surface de la particule, E_{Φ} une constante qui traduit l'influence de la température de surface de la particule sur le rapport CO/CO_2 et n un ordre supérieur à 1.

En ce qui concerne la cinétique d'oxydation du carbone, on peut considérer qu'elle implique principalement les réactions chimiques suivantes (Caram et Amundson 1977 ; Mon et Amundson 1978):



L'étude de l'oxydation du carbone va être simplifiée en considérant d'une part que les particules de carbone sont plongées dans un milieu ouvert et d'autre part que la quantité de CO_2 présente dans l'air est très faible.

Par conséquent, la concentration en O_2 du milieu environnant ne varie pas significativement au cours du temps : la réaction (3) ne limitera donc pas la réaction (1). On en conclut également que la réaction (2) peut être négligée devant la réaction (1) et cela d'autant plus que la réaction (2) est moins probable que la réaction (1) : l'énergie d'activation de la réaction (1) est en effet de 150 kJ/mol alors que celle de la réaction (2) vaut 250 kJ/mol (Caram et Amundson 1977 ; Mon et Amundson 1978).

Dans ces conditions, étudier la combustion du carbone revient donc à considérer uniquement la réaction d'oxydation (1), ce qui permet d'établir de manière simple les vitesses d'oxydations des particules micrométriques de carbone, sous contrôle diffusionnel, et des nanoparticules de carbone, sous contrôle cinétique. La vitesse cinétique surfacique d'oxydation du carbone r_1 (mol/m².s) telle qu'établie par (Caram et Amundson 1977 ; Mon et Amundson 1978) s'exprime selon :

$$r_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{R.T_s}\right) [O_2]_s = k_1 \cdot [O_2]_s \quad Eq. 35$$

où $[O_2]_s$ est la concentration en oxygène à la surface de la particule, R la constante des gaz parfaits, E_1 l'énergie d'activation de la réaction (1) ($E_1=150$ kJ/mol) et A_1 le coefficient pré-exponentiel d'Arrhénius ($A_1=3.10^5$ m/s).

Par conséquent, étant sous contrôle cinétique, la vitesse d'oxydation massique d'une nanoparticule de carbone en CO s'exprime selon :

$$\dot{m}_C = \pi \cdot d_p^2 \cdot M_{w,C} \cdot r_1 \quad Eq. 36$$

Où $M_{w,C}$ est la masse molaire du carbone et d_p le diamètre d'une particule sphérique. En exprimant la concentration en oxygène à la surface de la particule en fonction de la fraction massique d'oxygène à la surface de la particule $Y_{O_2,s}$, de la masse volumique des gaz $M_{w,gaz}$ et de

celle de l'oxygène M_{w,O_2} , de la pression totale P_{tot} et de la température de surface T_s , la vitesse massique de consommation du carbone en CO s'écrit selon :

$$\dot{m}_C = k_1 \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot \frac{P_{tot} \cdot M_{w,gaz}}{R \cdot T_s} \cdot \frac{M_{w,C}}{M_{w,O_2}} \cdot Y_{O_2,S} \quad \text{Eq. 37}$$

Remarques :

Le modèle cinétique proposé par (Caram et Amundson 1977 ; Mon et Amundson 1978) propose d'utiliser une énergie d'activation d'environ 150 kJ/mol, ce qui est en bon accord avec la plupart des études réalisées sur les noirs de carbone : les énergies d'activation sont généralement comprises entre 140 et 170 kJ/mol (Stanmore et al. 2001). On pourra également remarquer que les auteurs ont considéré que la réaction d'oxydation du carbone était d'ordre 1 par rapport à l'oxygène, ce qui reste cohérent avec les résultats expérimentaux récents qui confirment cette tendance. Ainsi, l'ordre partiel par rapport à l'oxygène est généralement de l'ordre de 1 entre 1600 et 2500 K (à haute température ou basse pression, la désorption est prépondérante à l'adsorption) (Roth et al. 1990). Toutefois, on notera qu'à haute pression ou basse température, l'adsorption est prépondérante à la désorption : n devient inférieur à 1 voir tend vers 0. Plus précisément, dans le cas de température relativement basse (500-800K), n varie entre 0,5 et 1 (Stanmore et al. 2001).

2.1.2. Etude de l'aluminium

Les premiers auteurs ayant travaillé sur la combustion des particules d'aluminium (Wolfhard et al. 1964) ont suggéré que leur mécanisme de combustion était similaire à celui d'une gouttelette d'hydrocarbures (Spalding 1953) : les particules s'oxydent en phase homogène gaz pour des températures supérieures à la température de fusion de l'alumine et leur diamètre diminue au cours du temps selon une loi cinétique en d^2 , typique d'une réaction sous contrôle diffusionnel (Levenspiel 1989). Ces modèles ont été repris et améliorés par la suite (Benkiewicz et Hayashi 2002). Plusieurs auteurs ont également proposé des modèles de combustion de l'aluminium basés à la fois sur des mécanismes d'oxydation homogène en phase gazeuse mais également sur des mécanismes réactionnels en phase hétérogène (Dreizin et al. 1995 ; Dreizin 1996 ; Suvaci et al. 2000 ; Park et al. 2004). Plus récemment, deux mécanismes d'oxydation, spécifiques aux nanoparticules d'aluminium, ont également été proposés (Levitas et al. 2006 ; Rai et al. 2006 ; Levitas et al. 2007). Les modèles les plus récents sont présentés brièvement dans le tableau 25.

En tenant compte de ces différents modèles, on peut estimer que les particules d'aluminium s'oxydent selon cinq étapes principales.

1. Dans le cas de particules initialement dépourvues d'une couche protectrice, une fine couche d'alumine amorphe se forme à la surface de la particule. Ce processus est sous contrôle réactionnel (Eisenreich et al. 2004 ; Park et al. 2004).
2. Jusqu'à une température comprise entre 550 et 650°C, la particule d'aluminium s'oxyde lentement et il y a croissance de la couche d'alumine amorphe par diffusion des ions Al^{3+} à travers la couche d'alumine (Suvaci et al. 2000 ; Trunov et al. 2005 ; Trunov et al. 2006) voire plutôt, dans le cas des nanoparticules d'aluminium, par diffusion de O^{2-} (Rai et al. 2006). La couche d'oxyde est couvrante : le critère RPB (Pilling et al. 1923), défini comme le rapport entre le volume d'oxyde formé et le volume du métal consommé pour former l'oxyde est supérieur à 1 (RPB=1,67 lorsque de l'alumine amorphe est formée). L'épaisseur de la couche d'oxyde croît alors selon une loi parabolique.

3. Entre 550 et 650°C, ayant atteint une épaisseur critique de 5 nm, la couche d'alumine amorphe devient instable et il y a alors transition de l'alumine amorphe en alumine γ . La vitesse d'oxydation s'accélère alors, l'oxygène réagissant directement avec l'aluminium, avant de diminuer à nouveau, la couche d'alumine redevenant uniforme. Lors de la transition de l'alumine amorphe en alumine γ , le critère RPB diminue de 1,67 à 1,39. Moins couvrante, la couche d'alumine γ , comparativement à l'alumine amorphe, tend alors à faciliter la réaction entre l'aluminium et l'oxygène.
4. A partir de 650-660°C, il y a respectivement croissance de la couche d'alumine γ , transition progressive de l'alumine γ en alumine α plus dense (Trunov et al. 2005) et fusion du cœur d'aluminium de la particule. Le critère RPB passe alors de 1,39 à 1,28, ce qui tend encore à favoriser l'oxydation de l'aluminium.
5. Les étapes suivantes d'oxydation des particules d'aluminium dépendent de leur diamètre ainsi que de la vitesse de chauffe.
- 5.a Dans le cas de particules **millimétriques**, la couche d'alumine croît progressivement jusqu'à la température de fusion de l'alumine (2077°C). La couche d'alumine se liquéfie alors, se rétracte en raison des forces de tension superficielle et forme un lobe d'alumine à la surface de la particule. L'aluminium se vaporise alors progressivement et est oxydé en phase homogène.
- 5.b Dans le cas de particules **micrométriques**, lorsque le cœur d'aluminium commence à fondre, les tensions thermomécaniques exercées sur la couche d'alumine sont plus importantes que dans le cas de particules millimétriques, le rayon de courbure des particules micrométriques étant plus important. Des fissures se créent alors. La vitesse d'oxydation augmente alors jusqu'à ce que la couche d'alumine soit reformée. Selon la taille de la particule et la vitesse de chauffe, l'oxydation de l'aluminium se poursuivra éventuellement au-delà de la température de fusion de l'alumine. L'aluminium brûle en phase homogène et hétérogène (Dreizin et Trunov 1995 ; Trunov et al. 2005 ; Trunov et al. 2006).
- 5.c Dans le cas de particules **nanométriques**, si la **montée en température est lente**, au-delà de 650-660°C, les fissures de la couche d'alumine sont progressivement comblées mais, contrairement aux particules de plus grande taille, on assiste à une oxydation rapide avec diffusion d'anions O^{2-} et de cations Al^{3+} à travers la couche d'alumine. Comme la taille des particules nanométriques est inférieure au libre parcours moyen du gaz, les molécules d'oxygène entrent directement en collision avec les particules d'aluminium et la combustion en phase hétérogène est favorisée (Rai et al. 2006)
- 5.d Dans le cas de particules **nanométriques**, si la **montée en température est très rapide** (10^8 °C/s), on peut assister à la spallation de la couche d'alumine tant les contraintes thermomécaniques sont importantes. Au moment où la couche d'alumine est éjectée, la pression au sein du cœur du noyau d'aluminium liquide est de l'ordre de 1 à 3 GPa alors que la pression à sa surface est d'environ 1 bar. Une onde de pression se crée alors expulsant littéralement des clusters d'aluminium fondu à très grandes vitesses (100-250 m/s) (Levitas et al. 2006 ; Levitas et al. 2007).

En ce qui concerne la cinétique d'oxydation des particules d'aluminium, il semble que le travail le plus abouti dans ce domaine ait été réalisé par (Trunov et al. 2005 ; Trunov et al. 2006) qui ont proposé récemment un modèle de combustion des particules d'aluminium, en bon accord avec l'expérience. Le modèle développé par les auteurs prend en compte les différentes étapes d'oxydation d'une particule d'aluminium et consiste à réaliser une AEQS (Approximation à l'Equilibre Quasi-Stationnaire) sur l'aluminium et les différents types d'alumines : amorphe, γ , α . Ils ont montré que la vitesse de production d'un oxyde dépendait de l'oxydation de l'aluminium natif mais également des transitions cristallines entre alumines polymorphes ($am \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$).

Auteurs	Echantillons utilisés pour étayer les modèles	Modèles
(Levitas 2006) (Levitas 2007)	44-120 nm	1. Fusion du cœur d'aluminium et spallation (éjection) de la couche d'alumine. 2. Expulsion de clusters d'aluminium fondu à grande vitesse. 3. Oxydation des clusters sous contrôle réactionnel.
(Rai 2006)	100 nm	1. $T < 660^{\circ}\text{C}$. Oxydation lente de la particule. Diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde amorphe. 2. $T > 660^{\circ}\text{C}$. oxydation rapide de la particule, diffusion d'ions aluminium Al^{3+} et oxygène O^{2-} à travers la couche d'alumine. Au dessus de 1000°C, la diffusion de Al^{3+} devient très importante par rapport à celle de O^{2-}.
(Trunov 2005, a, b)	$\text{Al} + \text{O}_2$ 3-4,5 μm 10-14 μm Al en copeaux de taille inférieure à 44 μm (325 mesh)	1. $T < 500^{\circ}\text{C}$. Croissance de la couche d'alumine amorphe par diffusion de cations d'aluminium Al^{3+}. 2. $550 < T < 650^{\circ}\text{C}$. La couche d'alumine amorphe atteint une épaisseur critique de 5 nm. Il y a transformation de l'alumine amorphe en alumine γ cristalline plus dense laissant la surface des particules partiellement à nu. Il y a alors une légère prise de masse de l'aluminium dû à l'oxydation de la surface nue. 3. $650 < T < 1100^{\circ}\text{C}$. Croissance et transition de l'alumine γ en alumine α de plus grande densité. Pendant la phase de transition, il y a accélération de la vitesse d'oxydation (diffusion d'anions O^{2-} à travers la couche d'alumine α/γ). Ralentissement de l'oxydation lorsque la transition de l'alumine est achevée. 4. $T > 1100^{\circ}\text{C}$: Croissance progressive de la couche d'α-alumine.
(Eisenreich et al. 2004)	Al+Air Alex 0,01-25 μm	1. Oxydation de surface de la particule gouvernée par la réaction chimique. 2. Diffusion de l'oxygène (O^{2-}) ou du métal (Al^{3+}) à travers la couche d'alumine.
(Suvaci et al. 2000)	Al+Air broyé 100 nm-2 μm	1. Croissance de la couche d'alumine par diffusion de Al^{3+} ; 2. En raison de contraintes thermomécaniques lors de la fusion de l'aluminium, des fissures se forment dans la couche d'alumine. L'oxygène peut alors diffuser plus facilement à travers la couche d'alumine voire entrer directement en contact avec l'aluminium. 3. Oxydation de l'aluminium contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'alumine γ.
(Park et al. 2004)	50-150 nm	1. Formation rapide d'une fine couche d'alumine contrôlée par régime chimique. 2. Oxydation de l'aluminium contrôlé par la diffusion.

Tableau 25 : Résumé des principaux modèles phénoménologiques de combustion de l'aluminium

La vitesse massique de production d'un oxyde d'aluminium (amorphe, γ , α), dépendant de l'oxydation de l'aluminium, s'exprime selon :

$$\dot{m}_i^{ox} = \frac{C_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT_s}\right)}{\frac{1}{r_{i-1}} - \frac{1}{r_i}}$$

La vitesse massique de production d'un oxyde d'aluminium dépendant des transitions cristallines entre aluminés polymorphes ($am \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$), s'exprime selon :

$$\dot{m}_{i-1 \rightarrow i}^{tr} = 4 \cdot \pi \cdot r_{i-1}^2 \cdot \rho_{i-1} \cdot F_{i-1 \rightarrow i} \cdot T_s \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{K_{i-1 \rightarrow i} \cdot (r_i - r_{i-1})}{RT_s}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{E_{i-1 \rightarrow i}}{RT_s}\right)$$

L'indice i indique la nature de l'alumine polymorphique (amorphe, γ , α) et l'indice $i-1$, le matériau en dessous de l'alumine polymorphique considérée (aluminium, alumine amorphe ou γ -alumine). Les auteurs ont appliqué ce modèle afin de déterminer les paramètres cinétiques dans le cas de particules de 3-5 μm et 10-14 μm (tableau 26). En examinant le tableau 26, on peut observer que les transitions cristallines demandent une énergie plus grande que les croissances de couche d'alumine.

Echantillons	Energie d'activation (kJ/mol)				
	Croissance de l'alumine amorphe	Transition cristalline entre l'alumine amorphe et l'alumine γ	Croissance de l'alumine γ	Transition cristalline entre l'alumine γ et l'alumine α	Croissance de l'alumine α
3-5 μm	120	524	228	409	252
10-14 μm	94	458	227	394	306

Tableau 26 : Energies d'activation propres aux différentes étapes d'oxydation de l'aluminium

2.2. Temps de combustion

2.2.1. Etude du carbone

De façon générale, on peut considérer que le diamètre d'une particule d_p dont la masse volumique ρ_s ne varie pas pendant l'oxydation, varie au cours du temps selon :

$$\rho_s \frac{d(d_p^3)}{dt} = -\frac{6}{\pi} \dot{m}_c \quad \text{Eq. 38}$$

Afin de déterminer le temps de combustion τ_b d'une particule de taille donnée, il est nécessaire de connaître la vitesse d'oxydation $\dot{m}_c$ des particules. Cette vitesse d'oxydation est notamment fonction du diamètre de la particule mais également de paramètres dépendant de la température du milieu. Afin de pouvoir résoudre de manière aisée l'équation Eq. 38 par intégration, la température du milieu environnant la particule est donc supposée constante.

2.2.1.1. Cas des particules micrométriques/millimétriques

Des particules de taille micrométrique ou millimétrique, en milieu stagnant, s'oxydent sous contrôle diffusionnel. La vitesse massique d'oxydation du carbone s'exprime alors selon (Turns 1996) :

$$\dot{m}_C = 2\pi \cdot d_p \cdot \rho_g \cdot D_{O_2} \cdot \ln \left(1 + \frac{Y_{O_2,\infty} - Y_{O_2,s}}{\nu + Y_{O_2,s}} \right) \quad \text{Eq. 39}$$

où $\nu = \frac{M_{w,O_2}}{2 \cdot M_{w,C}}$ vaut 1,33, la fraction massique d'oxygène dans l'air $Y_{O_2,\infty}$ vaut 2,33. D_{O_2} est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air, à la surface de la particule, ρ_g est la masse volumique du mélange gazeux et $Y_{O_2,s}$ la fraction massique d'oxygène à la surface de la particule. Comme le rapport $\frac{Y_{O_2,\infty} - Y_{O_2,s}}{\nu + Y_{O_2,s}}$ est faible dans le cas présent, l'expression Eq. 39 peut s'exprimer selon :

$$\dot{m}_C = 2\pi \cdot d_p \cdot \rho_g \cdot D_{O_2} \cdot \frac{Y_{O_2,\infty} - Y_{O_2,s}}{\nu + Y_{O_2,s}} \quad \text{Eq. 40}$$

En régime diffusionnel pur, la fraction massique d'oxygène à la surface de la particule peut être considérée comme nulle : $Y_{O_2,s} \approx 0$. L'injection de l'équation Eq. 39 dans l'équation Eq. 38 permet donc d'écrire :

$$\rho_S \cdot \int_{d_p}^0 d_p \cdot dd_p = -4 \cdot \rho_g \cdot D_{O_2-CO} \cdot \frac{Y_{O_2,\infty}}{\nu} \int_0^{\tau_b} dt \quad \text{Eq. 41}$$

L'intégration de cette expression permet finalement d'établir l'expression du temps de combustion τ_b , dans le cas de particule de carbone s'oxydant sous contrôle diffusionnel :

$$\tau_b = \frac{\rho_S \cdot d_p^2}{8 \cdot \rho_g \cdot D_{O_2-CO} \cdot \frac{Y_{O_2,\infty}}{\nu}} \quad \text{Eq. 42}$$

Cette expression est en bon accord avec les résultats expérimentaux d'autres auteurs qui ont montré que le temps de combustion de particules carbonées de taille micrométrique ou millimétrique, i.e. sous contrôle diffusionnel, variait selon une loi en d^n avec n variant entre 1,5 et 2 (Szekely et al. 1984 ; Eckhoff 2003). Enfin, (Mulcahy et al. 1969), qui ont étudié la combustion de particules de charbon à très faible teneur en goudron, ont observé que le temps de combustion de ces particules était fonction d'une loi en d^2 , ce qui est bien conforme à ce qui était attendu théoriquement.

2.2.1.2. Cas des particules nanométriques de noir de carbone

Des particules de carbone de taille nanométrique, en milieu stagnant, s'oxydent sous contrôle réactionnel. La fraction massique d'oxygène à la surface de la particule est donc proche de celle du milieu environnant : $Y_{O_2,s} \approx Y_{O_2,\infty}$. L'injection de l'équation Eq. 37 dans l'équation Eq. 38 permet donc d'écrire, après intégration de l'équation Eq. 41 :

$$\tau_b = \frac{\rho_S \cdot d_p}{2 \cdot k_1 \cdot \frac{P_{tot} \cdot M_{w,gaz}}{R \cdot T_S} \cdot \frac{M_{w,C}}{M_{w,O_2}} \cdot Y_{O_2,\infty}} \quad \text{Eq. 43}$$

Cette expression est en bon accord avec un modèle à cœur rétrécissant, en régime chimique (Levenspiel 1989). Cependant, l'utilisation d'une telle expression doit être nuancée dans le cas de particules nanométriques. Le noir de carbone a en effet la particularité de former de nombreux agrégats/agglomérats, modifiant ainsi potentiellement la vitesse de combustion, localement, au sein de l'agglomérat. Il est ainsi fort probable que le carbone interagisse non plus de façon prépondérante

avec l'oxygène, mais avec du CO_2 par exemple. De nombreuses études ont été réalisées visant à qualifier la réactivité des noirs de carbone mais les mesures effectuées ne semblent pas mettre en relief de tendance spécifique à des agglomérats de noir de carbone (Stanmore et al. 2001). Pour mémoire, on pourra cependant citer les travaux de (Szekely et al. 1984) qui ont montré expérimentalement que l'efficacité des transferts de chaleur et de matière entre les agglomérats et le milieu ambiant, augmentait dans un premier temps, la porosité de l'agglomérat se développant (ce qui favorise les échanges de matière et de chaleur au sein de l'agglomérat), avant de diminuer pour des taux de conversion supérieurs à 25 %, certainement en raison de l'augmentation de la tortuosité au sein de la structure de l'agglomérat (ce qui tend à rendre moins efficace le transport des espèces et de chaleur) La température de la particule et la fraction massique d'oxygène à la surface de la particule sont ainsi modifiées au cours du temps de réaction. Pour pouvoir obtenir le temps de combustion d'un agglomérat de particules de carbone plongées dans un milieu à la température T_g , il conviendrait par conséquent de prendre en compte la variation de la vitesse de combustion au cours du temps.

La figure 59 décrit l'évolution du temps de combustion des particules de carbone en fonction de la taille des particules.

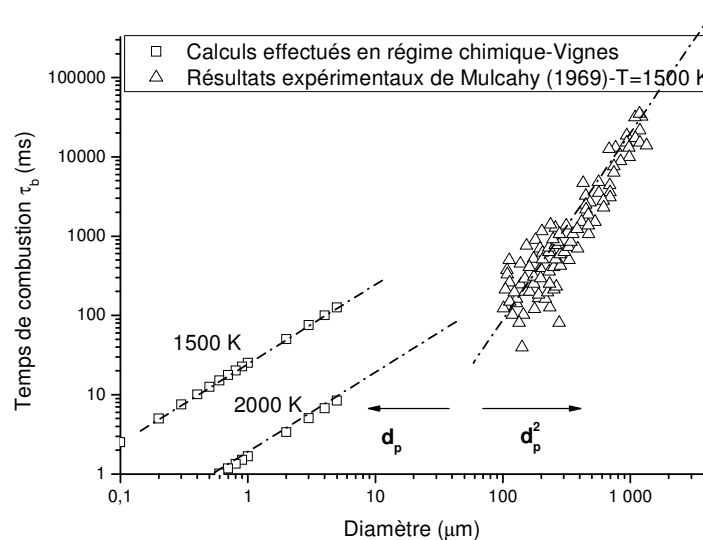


Figure 59 : Evolution du temps de combustion des particules de carbone en fonction de leur diamètre

La figure 59 vient confirmer le fait que les nanoparticules de carbone s'oxydent sous contrôle réactionnel et non sous contrôle diffusionnel, contrairement aux particules micrométriques.

2.2.2. Etude de l'aluminium

2.2.2.1. Cas des particules micrométriques

Il existe de nombreuses données concernant les temps de combustion de particules d'aluminium millimétriques et de taille micrométriques. Les divers auteurs à l'origine de ces travaux ont montré expérimentalement et théoriquement que le temps de combustion de particules isolées d'aluminium micrométrique variait selon une loi en d^n avec n variant entre 1,5 et 2 (Beckstead et al. 2001), ce qui est typique d'un modèle à cœur rétrécissant sous contrôle diffusionnel en d_p^2 (Levenspiel 1989). Ces études (plus de 400 mesures) ont été réalisées avec une grande diversité de conditions

expérimentales mais les travaux de (Beckstead et al. 2001) ont permis de montrer que le temps de combustion τ_b dépendait de 5 principaux paramètres : la concentration d'oxydant dans le milieu environnant gazeux, la nature du gaz oxydant, la pression totale du milieu ambiant, la température du milieu, le diamètre de la particule d'aluminium.

En exploitant de façon systématique l'ensemble des travaux expérimentaux traitant de la combustion de particules micrométriques d'aluminium, (Beckstead et al. 2001) ont proposé une corrélation confirmant le fait que les particules d'aluminium micrométriques s'oxydent préférentiellement sous contrôle diffusionnel :

$$\tau_b = \frac{C_1 \cdot d^{1,8}}{T_0^{0,2} \cdot P^{0,1} \cdot X_{eff}} \quad \text{Eq. 44}$$

où P est la pression totale en atmosphères, T_0 la température initiale en Kelvin, d_p le diamètre de la particule en μm , C_1 une constante valant 0,00735 et X_{eff} la fraction molaire d'oxydant qui s'exprime selon :

$$X_{eff} = X_{O_2} + 0,6 \cdot X_{H_2O} + 0,22 X_{CO_2}$$

Dans le cas d'une combustion dans de l'air sec, la fraction molaire X_{eff} vaut 0,2.

Remarque :

Si un nuage d'aluminium relativement concentré est considéré alors il est probable que le temps de combustion du nuage diffère du temps de combustion d'une particule seule, la combustion de chaque particule modifiant potentiellement l'environnement physico-chimique des autres particules.

2.2.2.2. Cas des particules nanométriques

Actuellement, il existe peu de données concernant le temps de combustion des particules d'aluminium nanométrique et il semble qu'il n'existe pas actuellement de modèles permettant de prédire le temps de combustion d'une particule nanométrique en dehors de celui développé par (Rai et al. 2006) qui ont étudié la cinétique d'oxydation de particules d'aluminium nanométrique et déterminé de manière empirique, pour une température inférieure à 1000°C, la relation :

$$\tau_b \propto d_p^{1,6} \quad \text{Eq. 45}$$

Ce modèle laisse envisager que les particules nanométriques réagissent plus vite que les particules de taille micrométrique dont le temps de combustion est proportionnel à $d^{1,8}$ (Cf. Eq. 44) (Beckstead et al. 2001). (Rai et al. 2006) expliquent ce phénomène par le fait que contrairement aux particules de grande taille, l'influence de la couche d'alumine sur la vitesse d'oxydation des nanoparticules d'aluminium est moindre : l'oxygène mais aussi l'aluminium diffusent à travers la couche d'alumine, ce qui raccourcit le temps de diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde, diminuant par là-même le temps de combustion (NB : cette explication est vraie pour des températures inférieures à 1000°C). La loi empirique établie par (Beckstead et al. 2001) apparaît par conséquent comme une loi moyennant le temps de combustion d'une particule nanométrique ($\tau_b = d^{1,8}$) et celui d'une particule de grande taille sous contrôle diffusionnel pur ($\tau_b = d^2$).

Cependant il faut noter, qu'il existe également une étude expérimentale réalisée par (Parr et al. 2003) qui montre que l'évolution du temps de combustion de particules nanométriques est de la forme :

$$\tau_b \propto d_p^{0,3} \quad \text{Eq. 46}$$

Les auteurs ont étudié l'oxydation de particules d'aluminium nanométrique en utilisant un brûleur hydrogène-oxygène-argon. Les diamètres des particules variaient entre 24 nm et 30 μm . La

température de la flamme était comprise entre 900 et 2400K en faisant varier la concentration en argon. Les auteurs ont proposé un modèle empirique de la forme :

$$\tau_b = \frac{d_p^{0,3}}{C_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_b}{R.T}\right) \cdot X_{eff}} \quad \text{Eq. 47}$$

où R est la constante des gaz parfaits, C_2 une constante valant 550, E_b une énergie valant 73600 J/mol et d_p le diamètre des particules est exprimé en micromètres.

Les modèles $d^{1,8}$ et $d^{0,3}$ donnent des résultats équivalents aux points d'intersection des droites de tendance, pour une température de flamme de 2000 K et un diamètre de 20 μm ou encore pour une température de 1500 K et un diamètre de 60 μm (figure 60).

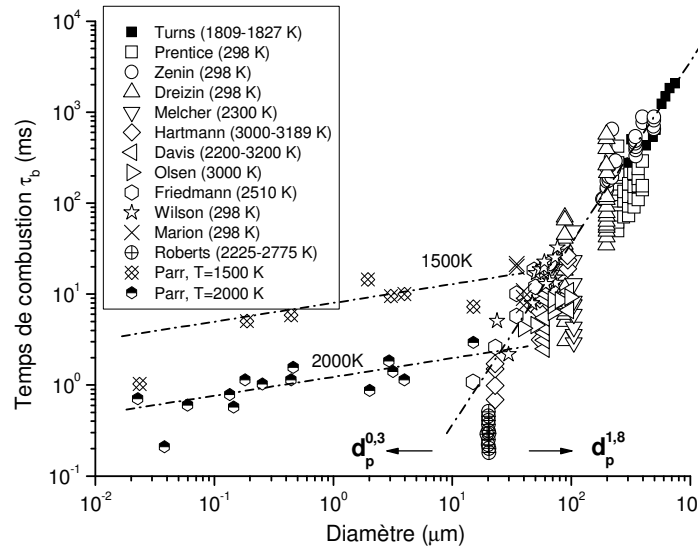


Figure 60 : Evolution du temps de combustion des particules d'aluminium en fonction de leur diamètre

Ces résultats préliminaires laissent supposer que les particules ayant un diamètre de quelques micromètres ont un comportement spécifique, propre à une zone de transition. Ces résultats expérimentaux sont apparemment en contradiction avec ceux de (Rai et al. 2006) qui ont étudié la combustion des nanoparticules d'aluminium pour des températures inférieures à 1273 K et montré que $\tau_b \propto d_p^{1,6}$. Cette différence s'explique certainement par le fait que le mécanisme d'oxydation de l'aluminium nanométrique est fonction de la température (Cf. Eq. 47).

Ce qu'on peut retenir...

(Rai et al. 2006) ont observé que pour des températures inférieures à 1000°C, les particules d'aluminium oxydées sont massives. A faible température ($T < 1000^\circ\text{C}$), les particules d'aluminium s'oxydent en raison de la diffusion de l'oxygène et de l'aluminium à travers la couche d'alumine mais la diffusion de l'oxygène reste prépondérante par rapport à celle de l'aluminium. On a potentiellement $\tau_b \propto d_p^{1,6}$. Au contraire, pour des températures supérieures à 1000°C, les particules d'aluminium oxydées ont tendance à être creuses, en raison de la forte diffusion de Al^{3+} à travers la couche d'alumine (Rai et al. 2006). A haute température, le temps de combustion des nanoparticules est proportionnel à $\tau_b \propto d_p^{0,3}$.

3. Etude de la sensibilité à l'explosion

Afin d'évaluer la sensibilité à l'inflammation d'un nuage de poussières combustibles, on rappelle qu'il est nécessaire de considérer trois principaux critères, c'est-à-dire la concentration minimale d'inflammation (CME), la température minimale d'inflammation en nuage (TMI) et l'énergie minimale d'inflammation (EMI) (Bartknecht 1989). Ces critères sont bien adaptés pour évaluer la sensibilité à l'allumage d'un nuage de poussières via différentes sources d'allumage. L'utilisation de ces paramètres nécessite cependant de prendre en compte le fait que les paramètres mesurés ne sont pas des paramètres absolus, notamment en ce qui concerne la TMI en nuage, celle-ci étant fonction de la dimension du four (Wel 1993) et le mécanisme exact d'allumage des nuages de poussières à l'intérieur de ces appareillages standards est mal connu. Par conséquent, il est difficile de prévoir l'inflammation d'un nuage de poussière dans des conditions différentes des conditions de test.

Malgré l'imperfection relative de ces mesures standards, la détermination de ces paramètres fournit des données très utilisées par l'industrie pour pouvoir mettre en place des barrières de prévention du risque d'explosion (BIA 1997). Les appareillages classiques utilisés pour effectuer ces mesures, s'ils ont été validés dans le cas des poudres micrométriques, n'ont fait l'objet à ce jour d'aucune évaluation concernant leur capacité à déterminer la sensibilité à l'inflammation des nanopoudres. Par conséquent, au travers de modèles simples et pratiques construits à partir de l'application de la théorie thermique de l'inflammation à un nuage, l'évolution théorique des valeurs de ces paramètres avec la diminution de la taille des particules ont été étudiés, ce qui a permis de conclure, lorsque cela était possible, quant à la validité de nos résultats expérimentaux. Le cas échéant, des conseils ont été formulés afin que les utilisateurs puissent utiliser à bon escient les paramètres de sensibilité d'explosion des nanopoudres. Cette partie ne visera pas à donner une description exacte des mécanismes d'inflammation d'un nuage de particules combustibles mais brosera plutôt un tableau général à partir des données disponibles dans la littérature afin de mieux comprendre l'influence du diamètre des particules sur les mécanismes d'allumage. Les influences des autres paramètres sur la sensibilité d'explosion, comme la pression, l'humidité, la température initiale... ne seront pas abordés dans cette partie.

3.1. La température d'inflammation d'une particule en fonction de son diamètre

3.1.1. Etude du carbone

La combinaison de l'équation Eq. 29 à la cinétique d'oxydation du carbone, déterminée précédemment au chapitre 3 § 2.1.1, va permettre de calculer la température d'inflammation d'une particule de carbone, non poreuse, en fonction de son diamètre : il semble en effet qu'il n'existe pas de données concernant l'inflammation de particules de carbone pures isolées, nombre de travaux étant plutôt portés sur l'étude de l'inflammation de particules de charbon (Essenhigh et al. 1989 ; Babrauskas 2006). Le but ici est avant tout de donner un ordre de grandeur de la température d'inflammation d'une particule de carbone, en fonction de sa taille.

On considère qu'au moment de l'inflammation, l'oxygène est en quantité suffisante, i.e. l'oxydation de la particule est sous contrôle réactionnel. La température d'inflammation d'une particule de carbone peut alors être déterminée en résolvant simultanément les équations Eq. 29 et Eq. 37. Si le résultat trouvé respecte en outre la condition de Taffanel Le Floch (Cf. chapitre 2 § 2.2.2.1) alors on peut considérer que la température d'inflammation a été déterminée.

En pratique, afin de déterminer la température d'inflammation d'une particule de carbone, nous avons considéré que la particule était plongée dans un milieu stagnant ($Nu=2$). Sur la figure 61, le flux

de chaleur produit par la particule Q_{produite} ainsi que le flux de chaleur perdu Q_{perdue} ont été tracés dans le cas d'une particule de carbone de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre. A une température d'environ 980°C , les pertes et les gains de chaleur de la particule de carbone ne sont pas égaux. La particule s'échauffe alors jusqu'à une température d'équilibre d'environ 1050°C . A cette température, les courbes Q_{perdue} et Q_{produite} sont tangentes : les conditions de Van't Hoff et de Taffanel Le Floch sont alors respectées (Essenhig et al. 1989). La température d'inflammation vaut donc 980°C .

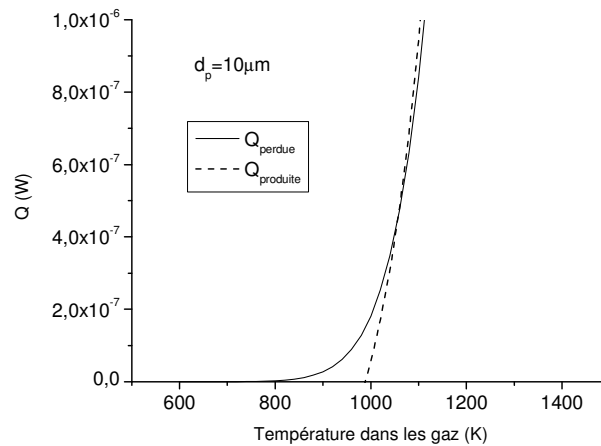


Figure 61 : Détermination de la température d'inflammation d'une particule de carbone de $10\ \mu\text{m}$

La figure 62 représente l'évolution de la température d'inflammation d'une particule de carbone en fonction de son diamètre, en milieu stagnant.

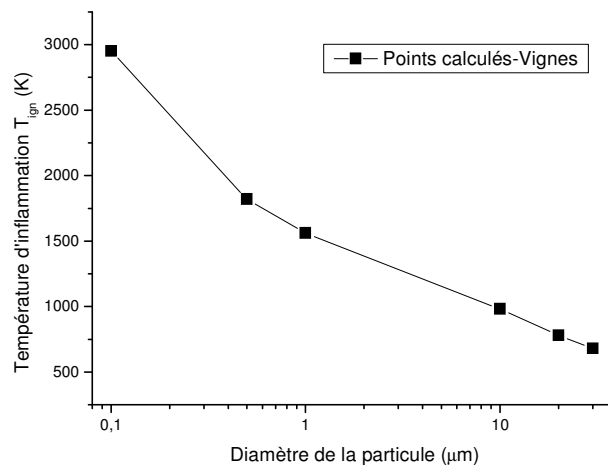


Figure 62 : Température d'inflammation d'une particule de carbone en fonction de son diamètre

Contrairement à l'aluminium, la température d'inflammation d'une particule de carbone tend à augmenter à mesure que la taille des particules diminue. Pour des tailles de particule comprises entre $100\ \text{nm}$ et $30\ \mu\text{m}$, la température d'inflammation d'une particule de carbone, telle que calculée ici, évolue selon une loi empirique :

$$T_{\text{ign}} (K) = \frac{1596,4}{d_p^{0,2402} (\mu\text{m})} \quad \text{Eq. 48}$$

Les calculs effectués ici sont en bon accord, en tendance extrapolée, avec les résultats de (Essenhig et al. 1989) qui ont montré expérimentalement que la température d'inflammation d'une particule de charbon diminuait avec l'augmentation de la taille de particule à minima pour des diamètres

compris à minima entre 50 et 600 μm selon une loi semi-empirique du type $d_p.T_{\text{ign}}^{\alpha-1} = \text{constante}$ avec α compris typiquement entre 5 et 20 (Babrauskas 2006). Ces tendances supposent bien évidemment que le temps de séjour des particules dans le four est très long. Dans le cas contraire, au-delà d'un diamètre donné, la température d'inflammation ne diminuerait plus avec l'augmentation du diamètre des particules mais tendrait au contraire à augmenter.

Remarques :

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été déterminées à partir des propriétés thermodynamiques été rassemblées dans le tableau 27 et en considérant respectivement que la réaction de combustion $\text{C} + 0,5.\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ dégage 110,5 kJ par mole de carbone consommé, que l'émissivité du carbone est de 0,93 (Caram et Amundson 1977 ; Mon et Amundson 1978) et la masse molaire moyenne de l'air 29 g/mol.

$C_p = a + b.T + c.T^2 + d.T^3 + e/T^2$ (J/mol.K)						Intervalle de température
Gaz	A	b	c	d	e	273-2273 K
O ₂	27,04	$7,34 \times 10^{-3}$	$-2,35 \times 10^{-6}$	$3,12 \times 10^{-10}$	-	
N ₂	28,72	$3,38 \times 10^{-4}$	$2,11 \times 10^{-6}$	$-6,00 \times 10^{-10}$	-	
CO	25,57	$6,10 \times 10^{-3}$	$4,06 \times 10^{-6}$	$-2,67 \times 10^{-9}$	$1,31 \times 10^5$	T < 1300 K
	35,15	$1,30 \times 10^{-3}$	$-2,06 \times 10^{-7}$	$1,36 \times 10^{-11}$	$-3,28 \times 10^6$	T > 1300 K
C	16,86	$4,77 \times 10^{-3}$	-	-	$-8,54 \times 10^5$	300-1800 K

Tableau 27 : Propriétés thermodynamiques du carbone C et des gaz O₂, CO et CO₂

3.1.2. Etude de l'aluminium

La combinaison de l'équation Eq. 29 à la vitesse cinétique d'oxydation de l'aluminium telle que déterminée par (Trunov et al. 2006) (Cf. chapitre 3 § 2.1.2), permet de prédire la température d'inflammation d'une particule d'aluminium en fonction de son diamètre. La figure 63 représente l'évolution de la température d'inflammation d'une particule d'aluminium en fonction de son diamètre, en milieu stagnant ($Nu=2$). Les points expérimentaux obtenus par plusieurs auteurs ont été compilés par (Huang et al. 2006). Pour de grandes tailles de particule (de l'ordre du *millimètre*), l'inflammation de l'aluminium a lieu pour des températures proches de la température de fusion de l'alumine (2350 K) alors que pour des tailles de particules comprises entre 1 et 100 μm , la température d'inflammation diminue globalement avec la diminution de la taille des particules et varie entre une température comprise entre 1000 et 2300 K : l'augmentation du rayon de courbure des particules avec la diminution de leur taille tend à favoriser la rupture de la couche d'oxyde, ce qui favorise l'oxydation de l'aluminium et donc la diminution de la température d'inflammation. Enfin pour des particules d'aluminium nanométriques, de diamètre inférieur à 100 nm, des températures d'inflammations aussi basses que 900 K ont été mesurées (Parr et al. 2003).

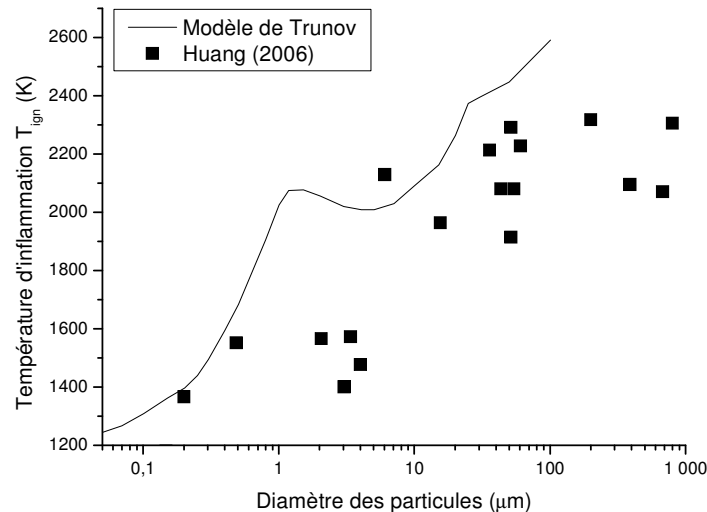


Figure 63 : Evolution de la température d'inflammation d'une particule d'aluminium en fonction de son diamètre

Remarques :

L'enthalpie de combustion de l'aluminium nanométrique est en théorie légèrement supérieure à l'enthalpie de combustion de l'aluminium micrométrique en raison de l'augmentation de l'énergie de surface de la particule avec la diminution du diamètre de particule. Cet effet est cependant peu perceptible dans le cas de l'aluminium : l'enthalpie de combustion d'une particule de 1 nm augmenterait de 4% par rapport à l'enthalpie de combustion d'une particule micrométrique (Rai et al. 2006).

3.2. La température minimale d'inflammation d'un nuage de particules (TMI)

3.2.1. Etude des noirs de carbone

Dans le cas de particules isolées de carbone, et pour un temps de séjour infini, la température d'inflammation diminue lorsque la taille des particules augmente. Pour un temps de séjour court, la température d'inflammation diminuera également avec le diamètre de particule mais tendra à augmenter à nouveau au-delà d'un certain diamètre.

Dans le cas d'un nuage de particules, la température d'inflammation en nuage suivra le même type de tendance mais sera supérieure à la température d'inflammation d'une particule au-delà d'un diamètre critique d_{pcrit} tel que $R_q=1$ (Cf. chapitre 3 § 1.2) (par exemple pour une concentration de particules d'aluminium de 100 g/m^3 , d_{pcrit} vaut typiquement $35 \mu\text{m}$) et inférieure en dessous de ce diamètre critique.

L'évolution de la température d'inflammation d'un nuage de particules de carbone en fonction du diamètre de particule est illustrée par la figure 64.

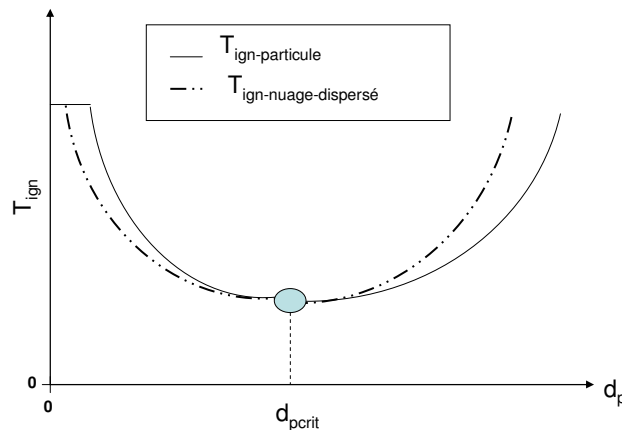


Figure 64 : Evolution théorique de la température d'inflammation d'un nuage et d'une particule en fonction du diamètre de particule-cas de particules de carbone.

En réalité, comme dans le cas de l'aluminium mais en beaucoup plus marqué (images MEB), un nuage de particules de carbone n'existe pas, les particules formant de nombreux agglomérats et agrégats. Par conséquent, ici aussi, la température d'inflammation du nuage de noir de carbone sera inférieure à la température d'inflammation d'un nuage hypothétique de particules de carbones dispersées.

L'évolution de la TMI expérimentale des noirs de carbone en fonction du diamètre des particules (surface spécifique) est cohérente avec ces considérations théoriques. En effet, la température minimale d'inflammation que nous avons mesurée, diminue dans un premier temps, à mesure que la taille des particules diminue puis semble légèrement augmenter de nouveau dans le cas du Printex XE2 (tableau 28). Enfin, quelle que soit la taille des particules primaires, la TMI est très inférieure à la température d'inflammation d'une particule isolée (figure 62), ce qui s'explique certes par les spécificités des échanges thermiques au sein d'un nuage par rapport à une particule isolée (Cf. chapitre 3 § 1.2.1) mais également par l'état d'agglomération/agrégation de la poudre.

NOIR DE CARBONE	TMI (°C)
Thermal Black N990	> 900
Corax N550	> 900
Corax N115	780
Printex XE2	810

Tableau 28 : Température minimale d'inflammation des noirs de carbone

3.2.2. Etude de l'aluminium

Dans le cas de particules isolées d'aluminium et pour un temps de séjour infini, la température d'inflammation augmente lorsque la taille des particules augmente avant d'atteindre une valeur palier pour de grands diamètres (2350 K). Pour un temps de séjour court, la température d'inflammation augmentera également mais atteindra une température palier plus élevée.

Dans le cas d'un nuage de particules, la température d'inflammation en nuage suivra le même type de tendance mais sera supérieure à la température d'inflammation d'une particule au-delà d'un diamètre critique d_{pcrit} tel que $R_q=1$ (par exemple pour une concentration de particules d'aluminium de 100 g/m^3 , d_{pcrit} vaut typiquement $26 \text{ }\mu\text{m}$) et inférieure en dessous de ce diamètre critique.

L'évolution de la température d'inflammation d'un nuage de particules d'aluminium en fonction du diamètre de particule est illustrée par la figure 65. les résultats théoriques présentés ici sont en bon

accord avec ceux généralement observés dans la littérature : la température d'inflammation d'un métal divisé est une fonction décroissante de sa surface spécifique (Mellottée 1978). Ces résultats sont également en accord avec la mesure de TMI réalisé par (Hull 2002) : une nanopoudre d'aluminium de 90 nm a une TMI de 560°C, ce qui est très inférieur à la température d'inflammation d'une particule isolée (1000°C) (figure 63).

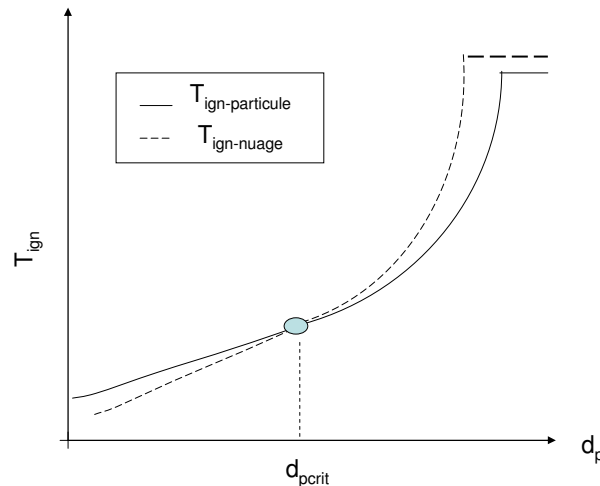


Figure 65 : Evolution de la température d'inflammation d'un nuage et d'une particule en fonction du diamètre de particule-cas de particules d'aluminium.

En réalité, un nuage de particules d'aluminium totalement dispersé est peu probable : en raison des forces de cohésion, d'autant plus fortes que les particules sont petites (Rumpf 1962), les particules d'aluminium forment des agglomérats voire des agrégats. Les échanges thermiques entre les particules et le milieu environnant sont alors modifiés et les pertes thermiques tendent à diminuer. Les particules agglomérées s'échauffent alors plus facilement que les particules isolées. Par conséquent, la température d'inflammation d'un nuage de nanoparticules d'aluminium sera inférieure à la température d'inflammation d'un nuage hypothétique de particules d'aluminium parfaitement dispersées.

3.2.3. Synthèse des problèmes liés à la détermination de la TMI d'une nanopoudre

3.2.3.1. En amont de la mesure

En amont de la mesure, les conditions de stockage des nanopoudres doivent être contrôlées : particulièrement réactives, les nanopoudres sont susceptibles de se dégrader rapidement au cours du temps, particulièrement si ces dernières sont mises en présence d'air humide pendant un temps relativement long (NB : Pour un temps de contact relativement court entre l'aluminium et l'air humide, le mélange sera au contraire plus sensible à l'inflammation en raison de la production d'hydrogène issue de la réaction entre l'aluminium et l'eau adsorbée à sa surface (Traoré 2007). De même, les conditions environnementales lors de la détermination de la TMI d'une nanopoudre doivent être contrôlées. Le cas échéant, il est probable que la mesure de la TMI soit biaisée.

3.2.3.2. Lors de la mesure

Lors de la réalisation de mesures de TMI de nanopoudres, des problèmes potentiels apparaissent au niveau du système d'injection. L'efficacité du système de dispersion pourra ainsi fortement varier

d'une nanopoudre à une autre, pour un diamètre de particule donné. Dans le cas des nanoparticules, les forces de cohésion des agglomérats/agrégats sont fonction des forces de Van der Waals (prépondérantes dans le cas des microparticules) mais également de forces de liaisons fortes (chimiques). Ces dernières sont difficiles à estimer et varient fortement en fonction du type de nanopoudre influant sur l'efficacité du système de dispersion (Froeschke et al. 2003). Enfin, lors de l'injection de l'aluminium nanométrique, potentiellement pyrophorique (Jacobson et al. 1964), il existe un risque élevé de pré-inflammation de l'aluminium très réactif : les nanopoudres d'aluminium brûlent avant de parvenir à être totalement dispersées dans le four. Ce type de problème a déjà été rencontré par le passé dans le cas de poudres métalliques ultrafines de zirconium. (Matsuda et al. 2000) ont montré que le zirconium non passivé avait une température minimale d'inflammation apparente de 20°C, en raison des frottements générés lors de l'injection de la poudre dans le four Godbert Greenwald.

3.2.4. Les solutions à mettre en œuvre

Afin d'améliorer la mesure de la TMI, il serait par conséquent souhaitable, d'une part, d'améliorer le système de dispersion afin d'éviter que l'agglomération ne biaise la mesure et d'autre part de recouvrir les nanoparticules d'une couche protectrice afin d'éviter l'inflammation de la poudre lors de son injection dans le four Godbert-Greenwald. Typiquement, (Matsuda et Yashima 2000) ont testés une poudre ultrafine de zirconium sous différentes conditions opératoires. En présence d'humidité et/ou d'oxyde de zirconium, la température d'inflammation était très supérieure à 20°C. Par extrapolation, ils ont déterminé une TMI « thermique » (dont la mesure n'est pas affectée par l'injection de la poudre) du zirconium pyrophorique compris entre 300 et 400°C.

3.2.5. Les implications par rapport à la sécurité industrielle

Si les modifications proposées peuvent présenter un intérêt scientifique, elles soulèvent néanmoins plusieurs interrogations :

1. La formulation d'une couche protectrice adaptée à chaque type de produit peut être potentiellement long et coûteux à mettre en œuvre, ce qui n'est ni souhaitable ni envisageable dans le cas d'essais de routine. De plus la présence d'une couche protectrice est susceptible de modifier l'épaisseur et/ou la nature de la couche d'oxyde et donc la TMI.
2. Améliorer la désagglomération des nanopoudres implique augmenter la pression d'injection, ce qui peut favoriser le phénomène de pré-inflammation des poudres très réactives et/ou réduire l'efficacité de la couche protectrice ainsi que modifier le temps de séjour des nanoparticules dans le four.
3. En favorisant la désagglomération des nanopoudres, on crée potentiellement une situation éloignée des conditions industrielles, ce qui peut nous amener à déterminer une TMI expérimentale supérieure à la TMI de la nanopoudre agglomérée, présente sur site industriel.
4. Compte tenu du caractère potentiellement pyrophorique des nanopoudres métalliques, la pertinence de la mesure d'une TMI en nuage « thermique » se pose. Cette mesure peut cependant se révéler pertinente si la poudre testée est initialement passivée (déchets pulvérulents, aspirateur industriel...).
5. Dans le cas de particules qui voient leur température d'inflammation diminuer avec l'augmentation de leur diamètre (comme des particules de carbone), il peut être judicieux de déterminer la TMI minimale obtenue pour un diamètre d_{pcrit} .

Par conséquent, il est souhaitable d'affiner les normes actuelles, potentiellement en augmentant le coefficient de sécurité appliqué à la mesure de la TMI en nuage (Coefficient de sécurité de 2/3 par exemple).

3.3. L'énergie minimale d'inflammation d'un nuage de particules (EMI)

(Ballal et al. 1979) sont les premiers auteurs à avoir tenté d'élaborer une théorie spécifique pour décrire l'inflammation de mélanges combustibles hétérogènes de gouttelettes en suspension. Par la suite, d'autres auteurs ont considéré que cette théorie pouvait s'appliquer dans le cas de mélanges combustibles gaz-poussières (Williams 1985 ; Turns 1996). Toutefois, cette théorie et ces variantes (Eckhoff 2003) ne sont pas a priori adaptées dans le cas de particules s'oxydant en phase hétérogène, comme le carbone ou l'aluminium. Par conséquent, la démarche de la théorie de (Ballal et Lefebvre 1979) a été reprise et modifiée afin de traiter les cas spécifiques des particules de carbone et d'aluminium. Les hypothèses suivantes sont reprises :

- ❖ Les particules considérées sont contenues dans un volume de diamètre D , de masse volumique moyenne $\bar{\rho}$ et de chaleur spécifique moyenne $\bar{C}_p$, cette dernière étant considérée comme indépendante de la température du milieu.
- ❖ Les pertes de chaleur de ce volume se font exclusivement par conduction.
- ❖ Lorsque le diamètre de ce volume atteint une valeur critique D_{crit} , alors le volume est en équilibre thermique avec le milieu environnant dont la température est T_u et la température de ce volume est à la température adiabatique de flamme T_{ad} .

Compte tenu de ces hypothèses, l'application de la théorie thermique de l'inflammation à un volume de mélange combustible de diamètre D permet d'écrire :

$$\int_{T_u}^{T_{ad}} \bar{\rho} \cdot \frac{\pi}{6} D^3 \cdot \bar{C}_p \cdot dT = \int_0^{t_d} (Q_{produite} - Q_{perdue}) dt \quad \text{Eq. 49}$$

où t_d est le temps de développement du noyau jusqu'à sa taille critique D_{crit} . L'équation Eq. 49 permet de définir la notion d'énergie d'inflammation : c'est l'énergie nécessaire pour porter un volume sphérique de diamètre D_0 et d'une température initiale T_u , à un diamètre D_{crit} ou diamètre critique, et une température finale T_{ad} (Ballal et Lefebvre 1979 ; Williams 1985 ; Turns 1996). En considérant qu'il n'y a pas d'échange de matière entre le noyau et le milieu externe pendant la croissance de son diamètre d et que C_p est à peu près indépendant de la température, on peut écrire :

$$EI = \bar{\rho}_f \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D_{crit}^3 \cdot \bar{C}_p \cdot T_{ad} - \bar{\rho}_u \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D_0^3 \cdot \bar{C}_p \cdot T_u \quad \text{Eq. 50}$$

Compte tenu de la conservation de la matière, on peut écrire finalement :

$$EI = \bar{\rho}_f \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D_{crit}^3 \cdot \bar{C}_p \cdot (T_{ad} - T_u) = \bar{\rho}_u \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D_0^3 \cdot \bar{C}_p \cdot (T_{ad} - T_u) \quad \text{Eq. 51}$$

En supposant que la masse molaire des éléments présents dans le volume ne subit pas de modifications majeures au cours du processus, on peut estimer que :

$$\frac{\rho_f}{\rho_u} = \frac{P \cdot M_f}{R \cdot T_{ad}} \cdot \frac{R \cdot T_u}{P \cdot M_u} \approx \frac{T_u}{T_{ad}} \quad \text{Eq. 52}$$

Par conséquent, l'énergie minimale d'inflammation peut s'exprimer selon :

$$EI \approx \frac{\pi}{6} \cdot \bar{\rho}_u \cdot \bar{C}_p \cdot \frac{T_u}{T_{ad}} \cdot (T_{ad} - T_u) \cdot D_{crit}^3 \quad \text{Eq. 53}$$

D_{crit} est le « diamètre critique de la flamme » pour lequel les conditions d'équilibre thermique sont respectées :

Eq. 54

$$n.\dot{m}_c.\Delta H_{comb} = 2\pi.D_{crit}.\lambda_g.(T_{ad} - T_u)$$

où n est le nombre de particules présentes dans le noyau de diamètre D_{crit} . Compte tenu de la disponibilité des réactifs, on peut considérer que localement le mélange air/particules est en proportion stœchiométrique au sein du noyau. On peut donc considérer qu'un nombre n_{st} (proche de la stœchiométrie) de particules a été totalement brûlé. La chaleur dégagée par la réaction de combustion va réchauffer les produits et les gaz présents dans le noyau :

$$n_{st}.\rho_s.\frac{\pi}{6}.d_p^3.\Delta H_{comb} = \overline{\rho_f}.\overline{C_p}.\frac{\pi}{6}.D_{crit}^3.(T_{ad} - T_u) \quad \text{Eq. 55}$$

L'équation

Eq. 54 permet d'écrire :

$$\frac{n.\dot{m}_c}{2\pi.D_{crit}.\lambda_g} = \frac{(T_{ad} - T_u)}{\Delta H_r} \quad \text{Eq. 56}$$

Or l'équation Eq. 55 peut s'exprimer également sous la forme :

$$\frac{n_{st}.\rho_s.\frac{\pi}{6}.d_p^3}{\overline{\rho_f}.\frac{\pi}{6}.D_{crit}^3.\overline{C_p}} = \frac{(T_{ad} - T_u)}{\Delta H_r} \quad \text{Eq. 57}$$

Par conséquent en combinant les équations Eq. 56 et Eq. 57, on obtient finalement la relation :

$$D_{crit} = \sqrt{\frac{2\pi.\rho_s.\alpha.d_p^3}{\phi.\dot{m}_c}} \quad \text{avec } \alpha = \frac{\lambda_g}{\rho_f.C_p} \quad \text{et } \phi = \frac{n}{n_{st}}$$

L'énergie minimale d'inflammation s'exprime alors selon :

$$EI \approx \frac{\pi}{6}.\rho_u.C_p.\frac{T_u}{T_{ad}}.(T_{ad} - T_u).\left(\frac{2\pi.\rho_s.\alpha.d_p^3}{\phi.\dot{m}_c}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Eq. 58}$$

A partir de cette expression, l'influence de la taille de particule et de la concentration sur l'énergie d'inflammation peut être étudiée de manière qualitative.

Les différentes théories relatives à l'énergie minimale d'inflammation reposent sur l'hypothèse que l'oxydation des particules présentes au sein du noyau est limitée par la diffusion (Ballal et Lefebvre 1979 ; Eckhoff 2003 ; Proust 2004 ; Babrauskas 2006) et montrent que l'EMI est proportionnelle à d^3 . Ces considérations ne sont cependant valables que dans le cas de particules de diamètre élevé. En dessous d'un certain diamètre, l'oxydation des particules sera sous contrôle réactionnel.

Typiquement, la vitesse de combustion massique d'une particule, sous contrôle diffusionnel ou sous contrôle réactionnel sera de la forme : $\dot{m}_c \propto d_p^n$ avec n un coefficient supérieur ou égal à 0 (n=1 en régime diffusionnel pur). De manière générale, l'énergie d'inflammation s'exprime selon :

$$EI \propto \frac{\pi}{6}.\rho_u.C_p.\frac{T_u}{T_{ad}}.(T_{ad} - T_u).\left(\frac{2\pi.\rho_s.\alpha}{\phi}\right)^{\frac{3}{2}}.d_p^{\frac{3}{2}.(3-n)} \quad \text{Eq. 59}$$

Pour n=1 (régime diffusionnel pur), l'approximation classique est retrouvée : $EI \propto d_p^3$.

Cas n°1 : Evolution de l'EI avec la concentration, à diamètre de particule fixé.

- ❖ Pour des concentrations inférieures à la stœchiométrie ($\phi < 1$), lorsque la concentration en particule diminue, la température adiabatique de flamme diminue. L'énergie d'inflammation augmente par conséquent.

- ❖ Pour des concentrations supérieures à la stœchiométrie ($\phi > 1$), lorsque la concentration en particules augmente, la température adiabatique de flamme tend à diminuer. Par conséquent, l'énergie d'inflammation tend à augmenter.

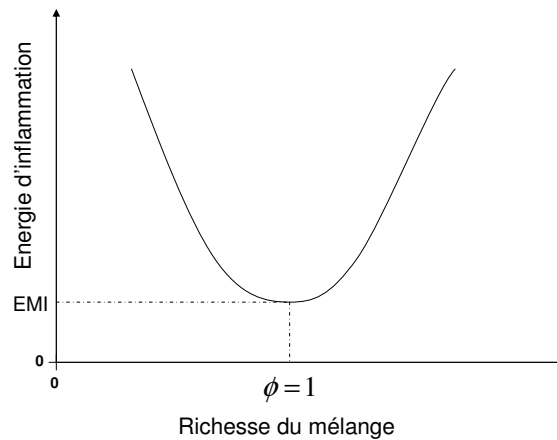


Figure 66 : Evolution de l'énergie d'inflammation en fonction de la richesse du mélange

Cas n°2 : Evolution de l'EMI ou de l'EI avec le diamètre à concentration de particule fixé.

Lorsque le diamètre de particules diminue, la température adiabatique de flamme peut potentiellement évoluer selon trois tendances distinctes :

- ❖ En ne considérant pas les propriétés physiques des nanoparticules, on peut estimer que la température adiabatique de flamme ne varie pas avec le diamètre et demeure constante pour une concentration fixée,
- ❖ En tenant compte de la spécificité des poudres nanométriques, on peut considérer que la température adiabatique de flamme va augmenter avec la diminution de la taille des particules : l'augmentation de l'énergie de surface d'une nanoparticule par rapport à une particule micrométrique a pour conséquence une augmentation de l'enthalpie de combustion des particules nanométriques par rapport aux particules micrométriques,
- ❖ La diminution de la taille des particules entraîne également, dans le cas de métaux oxydables comme l'aluminium, une augmentation du rapport oxyde/métal. Par conséquent, pour une concentration fixée de particules, la température adiabatique de flamme diminue lorsque la taille des particules diminue.

Par conséquent, on peut conclure que :

- ❖ Pour des particules de taille micrométriques, lorsque le diamètre augmente, la température adiabatique est constante et par suite l'EMI augmente (selon une loi en d_p^3 en régime diffusionnel),
- ❖ **Pour des tailles de particules de taille nanométrique, lorsque le diamètre diminue,**
 - La température adiabatique diminue dans le cas de métaux passivés. L'effet est difficile à prévoir.
 - **Dans le cas de métaux recouverts d'une couche d'oxyde protectrice, lorsque la taille de la particule est suffisamment petite, il existe un risque de spallation (éjection) de cette couche d'oxyde :** il y a alors vaporisation du cœur métallique. **L'EMI est alors susceptible de chuter.**
 - L'effet de l'énergie de surface est perceptible : **la température adiabatique de flamme augmente. L'EMI diminue.**

3.3.1. Etude du carbone

L'EMI des noirs de carbone est supérieure à 1 J. Il n'est donc pas possible d'étudier l'évolution de l'énergie d'inflammation en fonction de la surface spécifique des noirs de carbone. Cependant, de même que dans le cas de l'aluminium, il est probable que l'inflammation d'un nuage de noir de carbone nanométrique soit sous contrôle réactionnel ($EMI \propto d_p^{1,5}$) alors que l'inflammation de particules de carbone micrométriques est sous contrôle diffusionnel ($EMI \propto d_p^3$)

3.3.2. Etude de l'aluminium

Les mesures effectuées afin de déterminer l'EMI de l'aluminium nanométrique (100 et 200 nm) montrent typiquement que l'énergie d'inflammation varie en fonction de la concentration comme attendu théoriquement (Annexe : Energie minimale d'inflammation) : il y a diminution de l'énergie d'inflammation avec la concentration dans un premier temps puis augmentation de l'énergie d'inflammation dans un second temps.

Les variations de l'EMI en fonction du diamètre sont rappelées à la figure 67. Pour *des tailles de particules micrométriques*, l'EMI de l'aluminium est fonction d'une loi en d_p^3 telle que :

$$EMI = 13 + 0,003.d_p^3.$$

Pour *des tailles de particules nanométriques*, l'EMI varie également selon une loi en d_p^3 telle que :

$$EMI = 750.d_p^3.$$

Ces observations sont en bon accord avec la loi en d_p^3 couramment mise en avant par les auteurs (Jacobson et al. 1964 ; Ballal et Lefebvre 1979 ; Eckhoff 2003 ; Proust 2004 ; Babrauskas 2006). Cependant il est nécessaire de noter que dans le cas de l'aluminium nanométrique, l'EMI est fonction d'une loi en $d_p^{2,4}$ (obtenue à partir de la connaissance de la vitesse massique de combustion $\dot{m}_c$ de l'aluminium nanométrique, dérivée de l'expression du temps de combustion de l'aluminium nanométrique $\tau_b \propto d_p^{1,6}$) relativement proche d'une loi en d_p^3 . Il est donc probable que l'inflammation par décharge électrique d'un nuage de nanoparticules d'aluminium soit conditionnée par un mécanisme réactionnel « nano » plutôt que « micro ».

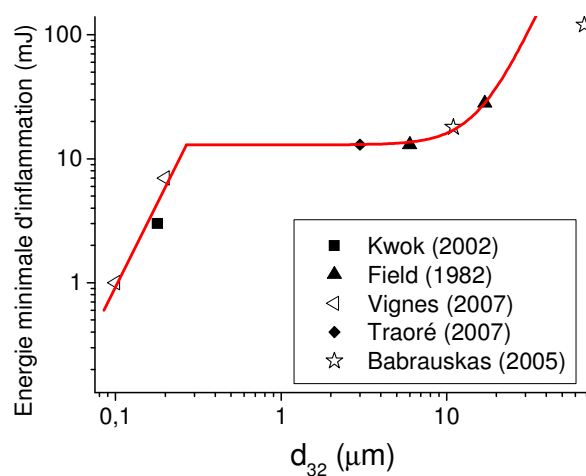


Figure 67 : Evolution de l'EMI de l'aluminium en fonction de la taille des particules

3.3.3. Synthèse des problèmes liés à la détermination de l'EMI d'une nanopoudre

Bien que les divers résultats semblent être cohérents, il ne peut être conclu à la validité des mesures effectuées avec le Mike 3. En effet, plusieurs inconnues demeurent.

En effet, le niveau d'agglomération du nuage au moment de la décharge par étincelle n'est pas connu. Les forces de cohésion des nanoparticules varient assez fortement d'un produit à l'autre et l'état de désagglomération de la poudre, pour un système de dispersion donné, sera fonction du diamètre des particules ainsi que de la nature des particules (Froeschke et al. 2003).

De plus, la mise en suspension d'un aérosol provoque toujours l'apparition de charges électriques sur les particules (Renoux et al. 2003), ce qui potentiellement diminue la concentration réelle en particules (expérimentalement, on observe que les particules impactent la paroi du Mike 3 et y adhèrent), modifie le niveau de charge des particules, influant sur l'état d'agglomération du nuage de particules et enfin augmente potentiellement les charges des nanoparticules, diminuant alors l'énergie d'inflammation du nuage (Glor 1988).

Le niveau de charge de la poudre avant test n'est pas connu et va dépendre du mode de préparation de l'échantillon à tester, de la température, de l'humidité... En outre, plus la taille des particules sera faible, plus la densité de charge sera élevée. Plus la taille des particules sera faible et plus la valeur de l'EMI sera potentiellement biaisée.

Enfin, la pression d'éjection des poudres dans le tube Mike 3 est constante quelque soit le type de poudre testée. Par conséquent, à un instant t , la concentration du nuage au niveau des électrodes du Mike 3 sera fonction du volume effectivement occupé par le nuage (différent du volume du tube de 1,2 L) et dépendra de l'inertie des particules (fonction de leur taille). Le temps t_v entre la mise en suspension de la poudre et le déclenchement de la décharge devra être choisi de façon appropriée. Il faut cependant garder à l'esprit que le temps t_v conditionne le niveau de turbulence au moment de l'inflammation et par suite l'état de désagglomération de la poudre.

3.3.4. Les solutions à mettre en œuvre

Le délai t_v entre la mise en suspension de la poudre et son inflammation conditionne la turbulence du milieu et par suite l'état d'agglomération des nanoparticules et leur vitesse d'oxydation, ainsi que la concentration du nuage de nanoparticules au niveau des électrodes à un instant t .

L'influence de t_v peut être approximativement introduite dans l'expression de l'énergie d'inflammation. Si on considère qu'un agglomérat de particules de taille d_{agg} se comporte grossièrement comme une particule de taille d_{agg} , alors on peut écrire :

$$d_{agg} \propto \frac{1}{\eta(t_v, Re)} d_p \quad Eq. 60$$

où η est compris entre 0 et 1 et dépend de t_v et du niveau de turbulence du milieu. En **régime diffusif**, dans un milieu turbulent, nous allons alors exprimer la vitesse massique de combustion selon :

$$\dot{m}_c \propto \frac{Sh}{\eta(t_v)} d_p. \quad Eq. 61$$

Par conséquent, l'énergie d'inflammation s'exprime selon :

$$EI \propto \frac{\pi}{6} \cdot \rho_u \cdot C_p \cdot \frac{T_u}{T_{ad}} \cdot (T_{ad} - T_u) \cdot \left(\frac{2\pi \cdot \rho_s \cdot \alpha}{\phi(t_v) \cdot Sh} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{d_p}{\eta(t_v)} \right)^3 \quad Eq. 62$$

On peut distinguer plusieurs cas, supposant que l'état d'agglomération des nanoparticules est nul juste après la mise en suspension de la poudre :

- ❖ Si t_v est élevé, alors la turbulence du milieu va diminuer et par suite le niveau d'agglomération des particules va augmenter. La mesure de l'EMI sera potentiellement biaisée et pourrait être supérieure à la véritable EMI des nanoparticules,
- ❖ Si t_v est trop faible, selon la densité des particules et leur inertie, la concentration au niveau des électrodes pourrait ne pas être celle souhaitée, biaisant ainsi la mesure de l'EMI,
- ❖ Si t_v est modéré, compte tenu des problèmes d'agglomération, l'EMI pourrait être supérieure à l'EMI vraie des nanoparticules.

Compte tenu de ces différentes remarques, il est nécessaire de réaliser les mesures d'EMI de nanopoudres en prenant en compte les points suivants :

- ❖ Utiliser des concentrations de nuage relativement faible afin de ralentir la réagglomération de la poudre, une fois le nuage de particules dispersé,
- ❖ Déterminer la concentration du nuage au niveau des électrodes, en réalisant par exemple une mesure de densité optique en ligne voire par caméra ultra-rapide,
- ❖ Déterminer l'état d'agglomération des nanoparticules au cours du temps afin de pondérer la mesure de l'EMI : on pourrait modéliser le changement de concentration à une hauteur donnée au cours du temps et par mesure de densité optique, l'évolution de l'état d'agglomération au cours du temps,
- ❖ Manipuler avec précaution les nanopoudres afin d'éviter de charger les particules. On pourra attendre la décharge de l'échantillon (suite à des mesures de temps de décharge) quand cela est possible.

3.3.5. Les implications par rapport à la sécurité industrielle

Si les suggestions mises en avant présentent un intérêt scientifique, elles posent néanmoins des problèmes de mise en œuvre pratique :

1. Attendre la décharge de nanopoudres isolantes est potentiellement problématique en raison des temps de décharge très longs (Perrin et al. 2006), ce qui n'est pas envisageable lors d'essais de routine. Enfin, comme le chargement accidentel des poudres lors de leur manipulation tend à diminuer l'EMI, du point de vue de la sécurité industrielle, l'EMI mesurée encouragera plutôt la mise en place de barrières de prévention plus poussées, ce qui ici positif.
2. Contrôler qualitativement la concentration du nuage au niveau des électrodes lors de la décharge au moyen d'une caméra ultra-rapide est rarement envisageable lors d'essais de routine. Par conséquent, on déterminera l'EMI de la poudre en faisant varier le t_v dans les limites permises par l'appareillage,
3. Le système de dispersion du Mike 3 peut amener à créer une situation éloignée de la situation industrielle si les produits sont initialement agglomérés (et non spécialement formulés afin de minimiser l'agglomération). Cependant, une bonne dispersion tend à diminuer l'EMI ce qui sera positif du point de vue de la sécurité industrielle,
4. Si le niveau de turbulence dans le Mike 3 au moment de l'inflammation des particules n'est pas le même que celui au niveau des installations industrielles, alors cela peut induire des problèmes de transposition de résultats.

3.4. La concentration minimale d'explosion CME

3.4.1. Modèles

L'étude de la concentration minimale d'explosion a fait l'objet de nombreux travaux (Eckhoff 2003) mais les premiers travaux théoriques visant à prédire la CME sont très certainement dus à (Jaekel 1924) dont l'approche repose typiquement sur la théorie classique de l'inflammation. L'auteur considère typiquement qu'il y a inflammation d'un nuage de particules si :

$$m.C_{ps} \frac{dT}{dt} < Q_{produite} - Q_{perdue} \quad \text{Eq. 63}$$

Soit après intégration de l'équation Eq. 63 entre la température d'inflammation T_{ign} et la température des gaz frais T_u ,

$$CME.X.\Delta H_r > (C_{pg}.\rho_g + C_{ps}.CME)(T_{ign} - T_u) + Q_{perdue} \quad \text{Eq. 64}$$

où CME est la concentration minimale d'explosion, C_{pg} la chaleur massique spécifique des gaz, C_{ps} la chaleur massique spécifique des particules et ρ_g la masse volumique des gaz environnants. En première approximation, (Jaekel 1924) a proposé de négliger les pertes thermiques Q_{perdue} . Compte tenu de l'énergie libérée par les inflammateurs (10 kJ), dans le cas de la sphère de 20 L, cette approximation paraît raisonnable. En considérant que la quantité de chaleur libérée est fonction du taux de conversion X, qui tend vers 1 pour des particules très petites, la concentration minimale d'explosion, telle qu'établie par (Jaekel 1924), peut être modifiée selon :

$$CME = \frac{C_{pg}.\rho_g.(T_{ign} - T_u)}{X.\Delta H_r - C_{ps}(T_{ign} - T_u)} \quad \text{Eq. 65}$$

Par la suite, il est supposé que la température d'inflammation du nuage n'est fonction que du diamètre des particules, l'influence de la concentration en particules étant négligée ici. L'enthalpie de combustion est théoriquement constante si on néglige les propriétés physiques spécifiques aux nanoparticules. Dans le cas contraire, l'enthalpie de combustion tend à augmenter lorsque la taille des particules diminue (Rai et al. 2006). Compte tenu de ces remarques, on en déduit que lorsque la taille des particules diminue, le taux de conversion augmente progressivement jusqu'au taux de conversion thermodynamique et par suite la CME diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur palier. En dessous d'une certaine taille, i.e. en tenant compte des propriétés physiques des nanoparticules, l'enthalpie de combustion tend à augmenter : la CME pourrait alors légèrement diminuer et pourrait tendre vers une autre valeur limite, légèrement plus basse.

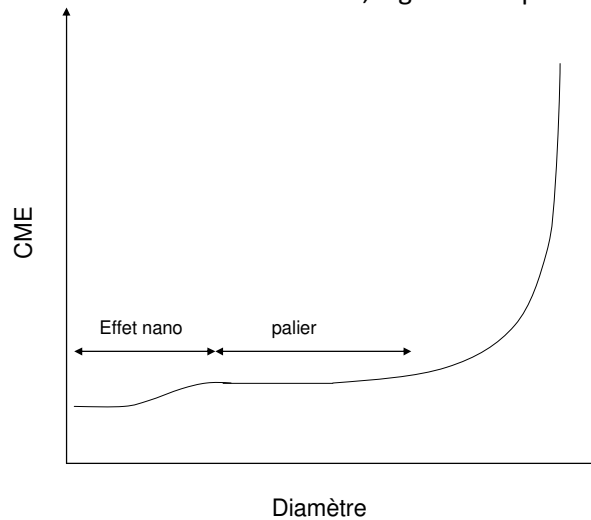


Figure 68 : Evolution de la CME en fonction du diamètre de particule

Expérimentalement, l'effet « nano » n'est pas observé, car certainement trop faible dans le cas des particules testées (Rai et al. 2006) mais les résultats expérimentaux demeurent en accord avec la théorie. Dans le cas de l'aluminium, en considérant des particules suffisamment petites ($X=1$), et une température d'inflammation de 920 K, proche de la température de fusion de l'aluminium, Schevchuk (Eckhoff 2003) a calculé une CME de 25 g/m³. Expérimentalement, une CME palier de 30 g/m³ a été déterminée dans le cas de l'aluminium, ce qui est en bon accord avec le calcul prédictif réalisé par les auteurs. Cependant, on peut remarquer que le résultat est très sensible à la masse volumique ρ_g . Par conséquent, on peut sérieusement s'interroger sur la prédictibilité des résultats par la théorie de (Jaekel 1924).

3.4.2. Conclusions

Les principaux inconvénients liés à la détermination de la concentration minimale d'explosion sont de trois ordres. Premièrement, lors du déclenchement des inflammateurs dans la sphère de 20 L, il est fort probable que la concentration dans la sphère ne soit pas homogène : de même que dans le cas du Mike 3 ou du four Godbert-Greenwald, parler de concentration moyenne dans la sphère de 20L n'a donc aucun sens physique.

En second lieu, étant donné que le but de la détermination de la CME est de caractériser la propension d'une flamme à se propager dans un nuage de poussières en milieu non confiné, on peut s'interroger sur la réelle signification de la CME mesurée dans un milieu confiné de petite taille (sphère de 20 L).

Enfin, troisièmement, la source d'inflammation utilisée dans la sphère de 20L (2 kJ) est excessivement puissante par rapport à une situation industrielle. La CME mesurée est par conséquent en-dessous de la CME potentiellement observable pour une installation industrielle possédant de faibles sources d'inflammation.

Généralement, on considère que la CME est largement sous-estimée, ce qui est satisfaisant du point de vue de la sécurité. Par conséquent, il semble que la sphère de 20 L soit adaptée à la détermination de la CME d'une nanopoudre pour un site industriel.

4. La sévérité d'explosion

4.1. Pression maximale d'explosion

Après déclenchement des inflammateurs, la pression augmente progressivement dans la sphère de 20 L. Il y a propagation de la flamme. La pression continue à augmenter jusqu'à ce que la flamme atteigne les parois de la sphère. Lorsque la pression atteint sa valeur maximale, la sphère contient essentiellement les produits de combustion dont la température est proche de la température adiabatique de flamme à volume constant $T_{ad,v}$. La pression maximale atteinte au sein de la sphère, en l'absence d'échanges de chaleur, est la pression adiabatique d'explosion. On peut par conséquent relier l'état final thermodynamique à l'état initial, en considérant que la loi des gaz parfaits s'applique entre ces deux points :

$$P_{\max} = \frac{n_f}{n_0} \cdot \frac{T_{ad}}{T_0} \cdot P_0 \quad \text{Eq. 66}$$

avec P_0 , la pression initiale dans la sphère (1bar), T_0 , la température initiale dans la sphère, n_0 , le nombre de moles de gaz initialement présent dans la sphère et n_f le nombre de moles de gaz présent à l'état final, T_{ad} la température adiabatique de flamme (à volume constant).

En considérant que la turbulence, la pression initiale et la température initiale n'influence pas la température adiabatique de flamme ainsi que la composition du système à l'état final et en

négligeant les pertes de chaleur, on peut considérer que cette équation permet de prédire l'ordre de grandeur de la pression maximale d'explosion d'un nuage de poussières, connaissant la température adiabatique de flamme à volume constant. En pratique, on peut globalement considérer que le rapport entre la pression maximale d'explosion expérimentale et la pression adiabatique d'explosion donne un ordre de grandeur du taux de conversion des réactifs au sein de la sphère. De plus, lorsque la taille des particules diminue, le taux de conversion augmente et l'on peut s'attendre, dans le cas d'un nuage de nanoparticules, à ce que la pression d'explosion expérimentale tende vers la pression adiabatique d'explosion.

Le but de cette partie ne sera pas d'étudier en détail les différences entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux mais plutôt de déterminer les courbes enveloppes de pression afin de juger de la pertinence des résultats expérimentaux.

La méthode la plus simple afin de déterminer la pression d'explosion est de déterminer la température adiabatique de flamme à volume constant. En négligeant les échanges thermiques entre la sphère et le nuage de particules et en supposant que l'énergie interne du système n'est pas modifiée au cours de l'explosion, on peut appliquer le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta U = U(T_{ad}, P_f) - U(T_0, P_0) = 0 \quad \text{Eq. 67}$$

En réalisant un bilan de matière et un bilan énergétique, on peut écrire en considérant que la réaction d'oxydation est complète :

❖ Dans le cas du **carbone** :

$$n_C \cdot \Delta U_{\text{oxydation}, C}^0 = n_{\text{gases}} \cdot \int_{T_0}^{T_{ad}} \overline{C_{vg}} \cdot dT \quad \text{Eq. 68}$$

❖ Dans le cas de l'**aluminium** :

$$n_{Al} \cdot \Delta U_{\text{Oxydation}, Al}^0 - n_{Al} \cdot \Delta U_{\text{fusion}, Al}^0 = n_{\text{gases}} \cdot \int_{T_0}^{T_{ad}} \overline{C_{vg}} \cdot dT + n_{Al_2O_3} \cdot \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{pAl_2O_3} \cdot dT \quad \text{Eq. 69}$$

En pratique, compte tenu du nombre important de calculs que nous avons à réaliser, les équations Eq. 68 et Eq. 69 n'ont pas été utilisées. Nous avons utilisé le code de calcul CEA 400 (Gordon et al. 1994 ; Gordon et al. 1996) du centre de recherche Lewis de la NASA afin de déterminer les courbes enveloppes de pression de l'aluminium et du carbone, programme qui par ailleurs a été largement validé. Ce code de calcul permet de déterminer la température adiabatique de flamme par minimisation de l'énergie de Gibbs et par suite la pression adiabatique d'explosion.

4.1.1. Etude du noir de carbone et des nanotubes de carbone

La pression adiabatique d'explosion (courbe enveloppe) a été tracée en fonction de la concentration massique de carbone, corrigée des impuretés métalliques dans le cas des nanotubes de carbone (figure 69).

Les points suivants peuvent être notés :

- ❖ L'évolution de la pression adiabatique d'explosion est similaire à celle de la pression d'explosion mesurée : la pression d'explosion augmente progressivement jusqu'à une valeur maximale avant de diminuer d'abord de manière abrupte puis de manière plus douce à partir d'une concentration de 220 g/m³, concentration à partir de laquelle la quantité de CO produite prédomine celle de CO₂,
- ❖ Il y a une différence minime entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Cette différence peut notamment s'expliquer par le fait que les pertes thermiques par convection et par radiation à la paroi de la sphère ne sont pas prises en compte lors du calcul et que le taux de conversion réel est toujours inférieur au taux de conversion thermodynamique.

Bien que les calculs thermodynamiques ne permettent pas de rendre compte de l'évolution de la pression d'explosion avec la taille des particules, ils permettent de contrôler la cohérence des résultats expérimentaux.

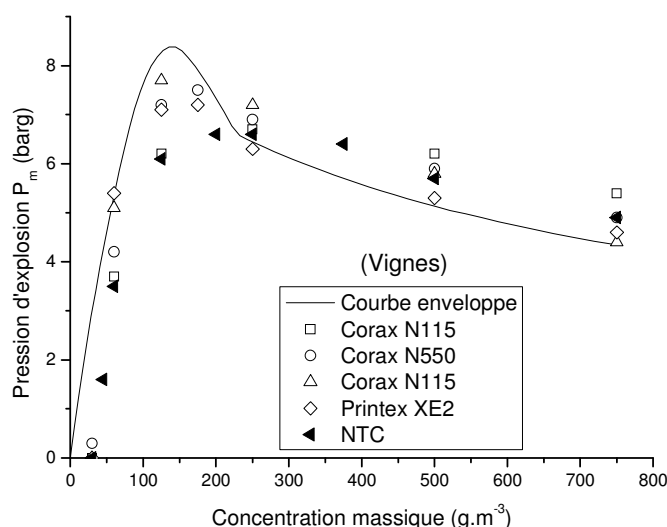


Figure 69 : Evolution de la pression adiabatique d'explosion du carbone en fonction de la concentration

4.1.2. Etude de l'aluminium

La pression adiabatique d'explosion (courbe enveloppe) a été tracée en fonction de la concentration massique d'aluminium (figure 70). Pour comparaison, les courbes expérimentales ont également été tracées. Les résultats expérimentaux sont bien inclus dans la courbe enveloppe et semblent donc cohérents. Il peut être noté que pour de fortes concentrations d'aluminium, il y a une rupture de pente dans la courbe enveloppe : alors que pour de faibles concentrations, seule l'alumine joue le rôle de tampon thermique, pour de fortes concentrations, il y a également production de nitrure d'aluminium AlN, espèce qui n'est cependant pas cinétiquement stable.

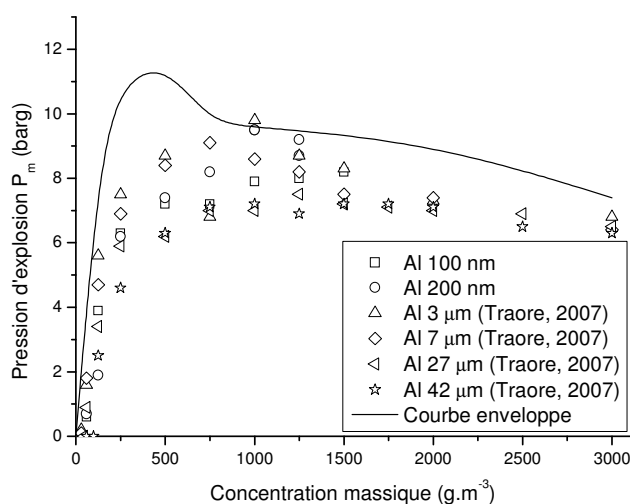


Figure 70 : Evolution de la pression adiabatique d'explosion de l'aluminium en fonction de la concentration

Dans le cas de l'aluminium, les calculs thermodynamiques permettent d'expliquer dans une certaine mesure l'évolution de la pression maximale d'explosion en fonction de la taille des particules. En considérant typiquement une épaisseur d'alumine de 5 nm d'épaisseur -les auteurs rapportent généralement des valeurs comprises entre 1 et 4 nm (Trunov et al. 2005) dans le cas de poudres nanométriques. La pression maximale d'explosion a alors été calculée pour différentes tailles de particules. Comme le montre la figure 70, les calculs théoriques sont cohérents avec les résultats expérimentaux, ce qui semble montrer que l'alumine joue un rôle prépondérant dans la combustion de nanoparticules. Bien que ce résultat soit attendu, comme le rapport Al/Al_2O_3 diminue avec la diminution de la taille des particules, il faut garder à l'esprit que ces tendances peuvent également s'expliquer par :

- ❖ les pertes thermiques à la paroi de la sphère : comme cela sera montré par la suite, les transferts thermiques par radiation deviennent de plus en plus importants à mesure que la taille des particules diminue. Une diminution de la taille de particule pourrait donc s'accompagner d'une diminution de la pression d'explosion.
- ❖ le phénomène d'agglomération (Annexe : « La désagglomération des nanoparticules »). En effet, lorsque la taille de la particule diminue, les forces de cohésion augmentent. Par suite, le diamètre maximal de l'agglomérat augmente et la pression maximale d'explosion, après avoir atteint une valeur optimale, va alors diminuer avec la taille de particule.

A ce stade, on peut seulement conclure que l'évolution observée expérimentalement trouve son explication en prenant en compte l'état d'agglomération de la poudre, la diminution du rapport Al/Al_2O_3 avec la diminution de la taille des particules et le mécanisme de propagation de la flamme au sein de la sphère de 20 L.

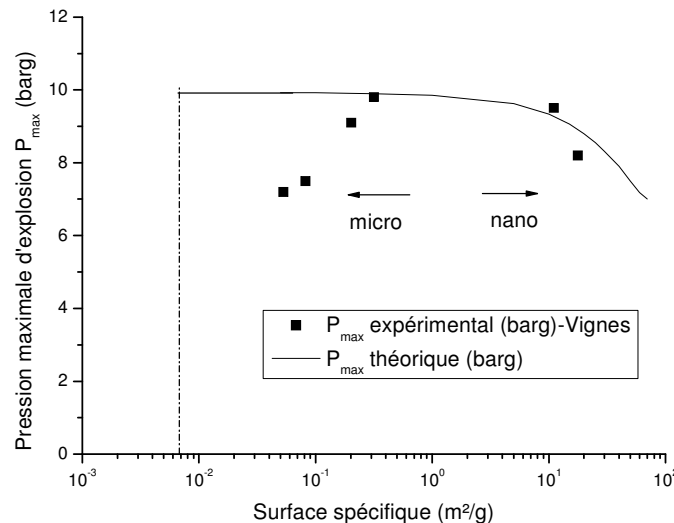


Figure 71 : Evolution de la pression maximale d'explosion avec la surface spécifique de l'aluminium

4.2. Vitesse maximale de montée en pression

Deux modes de propagation d'une flamme peuvent être distingués, par ordre croissant de vitesse spatiale : la déflagration, de vitesse subsonique par rapport aux gaz frais (300 m/s), et la détonation de vitesse supersonique par rapport aux gaz brûlés (1000 m/s). Entre, ces deux régimes, on définit un régime de déflagration accéléré. Dans ce paragraphe, nous ne nous intéresserons qu'aux déflagrations.

Lors d'une déflagration, l'écoulement des gaz et des poussières à travers le front de flamme peut être laminaire ou turbulent. Dans un premier temps, nous allons décrire les caractéristiques propres aux flammes laminaires et nous passerons en revue les principaux modèles permettant de prédire la vitesse laminaire de flamme d'un nuage air-particules. Dans un second temps, après avoir étudié de façon qualitative, l'influence de la turbulence sur la vitesse de combustion d'un nuage air-poussières, nous présenterons les principaux modèles permettant de relier la vitesse de combustion turbulente à la vitesse laminaire de flamme. Enfin, après avoir montré comment relier cette vitesse turbulente de flamme, sous certaines hypothèses, à la vitesse de montée en pression mesurée en sphère de 20 L, nous discuterons des mesures de vitesse de montée en pression effectuées sur les poudres nanométriques et nous conclurons enfin sur les limites de la sphère d'explosion de 20 L pour mesurer une vitesse maximale d'explosion dans le cas de poudres nanométriques.

4.2.1. Vitesse laminaire de flamme des nuages de poussières

En régime laminaire, la vitesse des gaz frais par rapport au front de flamme, dans une direction normale à celui-ci, est une grandeur caractéristique de ces gaz frais et donc une propriété intrinsèque du mélange. Cette vitesse est appelée vitesse de combustion et peut être vue comme un paramètre fondamental de la combustion ne dépendant que des propriétés physico-chimiques des particules mises en suspension. Pour cette raison, ce paramètre est souvent utilisé pour caractériser la violence d'explosion d'un mélange gaz-air mais aussi gaz-poussières. Si on considère la propagation d'une flamme dans un nuage de poussières, on peut considérer que la notion de flamme laminaire est quelque peu hypothétique car la mise en suspension du nuage nécessite toujours une certaine turbulence. Cependant de nombreux efforts ont été réalisés pour être à même de mesurer des vitesses de combustion aussi proche que possible du régime laminaire afin de comparer les résultats expérimentaux aux prédictions théoriques (Genova et al. 2007). On gardera à l'esprit cependant que la vitesse laminaire de combustion ne pourra jamais être réellement observée expérimentalement car les particules en suspension créent de la turbulence lorsqu'elles sont accélérées pendant la phase d'expansion des gaz.

La vitesse laminaire de combustion, S_{UL} , dépend de la réactivité du mélange inflammable mais aussi des conditions de pression-température comme le traduit la relation suivante qui est généralement admise tant pour les gaz que les poussières (Genova et al. 2007). Elle fut initialement proposée par (Andrews et al. 1972) pour les gaz :

$$S_{UL1} = S_{UL0} \cdot \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^a \cdot \left(\frac{T_1}{T_0} \right)^b \quad \text{Eq. 70}$$

où les indices 0 et 1 sont employés pour repérer deux couples de conditions pression-température, P_0 et P_1 sont des pressions en Pa, T_0 et T_1 des températures en K, S_{UL1} est la vitesse de combustion laminaire en m.s^{-1} dans les conditions de pression-température P_1 - T_1 , S_{UL0} est la vitesse de combustion laminaire en m.s^{-1} dans les conditions de pression-température P_0 - T_0 et a et b des constantes qui dépendent de la nature du mélange/des particules.

En supposant que lors de la propagation de la flamme dans la sphère de 20L, les gaz frais sont comprimés de façon adiabatique, la température T_1 des gaz frais, non brûlés, peut être reliée à la pression régnant dans la zone des gaz frais, P_1 par la relation :

$$T_1 = \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}} T_0 \quad \text{Eq. 71}$$

où T_0 et P_0 sont respectivement la température et la pression initiale avant l'explosion. La vitesse laminaire de combustion S_{UL1} à T_1 et P_1 s'exprime donc en fonction des conditions initiales selon :

$$S_{UL1} = S_{UL0} \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^n \quad \text{Eq. 72}$$

Cette valeur n , qui dépend du coefficient de compression γ et des coefficients a et b (caractéristiques du mélange combustible), n'est pas toujours connue. Dans le cas de poussières, (Wel 1993 ; Genova et al. 2007) proposent des valeurs de n comprises entre 0,12 et 0,14.

La vitesse laminaire de combustion à pression et température ambiante peut être prédite dans une certaine mesure par des modèles de combustion. Afin de bien comprendre les modèles présentés ci-après, il est nécessaire de bien comprendre la physique associée à la propagation d'une flamme dans un mélange gaz/poussières.

4.2.1.1. Comment prédire la vitesse laminaire de flamme ?

Une déflagration (laminaire ou bien turbulente) est régie respectivement par trois aspects fondamentaux : la diffusion thermique, la diffusion de la matière et la réaction chimique. Par suite, les nombreuses théories qui ont découlé de ces observations sont regroupées en trois grandes catégories : les théories thermiques, les théories diffusionnelles et les théories complètes qui prennent en compte les aspects thermiques et les aspects diffusionnels.

Les théories complètes permettent idéalement de déterminer l'ensemble des propriétés de la flamme (vitesse de combustion, profil de température, profil de concentrations de température) en se basant sur la chimie réactionnelle et les propriétés physiques. Cependant, les théories complètes sont complexes à mettre en œuvre. Pour plus de détails, il est possible de se reporter à l'ouvrage de (Borghini et al. 2000).

Contrairement aux théories complètes qui nécessitent généralement la mise en œuvre d'outils informatiques et numériques performant (Poinso et al. 2001), les théories thermiques et les théories diffusionnelles permettent d'obtenir des expressions générales pour déterminer une propriété particulière : la vitesse fondamentale de flamme. Les théories thermiques supposent que les transferts thermiques sont les processus physiques majeurs impliqués dans la propagation de la flamme. On considère dans ce modèle que la chaleur libérée par la réaction est transférée dans les gaz frais, juste devant la flamme. Dans les théories diffusionnelles, seules la cinétique chimique et la diffusion des espèces radicalaires sont considérées. Les radicaux produits par la flamme diffusent dans le mélange frais et amorce la réaction de combustion.

A partir des modèles classiques de vitesse de flamme des gaz, plusieurs auteurs ont développé des théories spécifiques afin de prédire la vitesse fondamentale de flamme des nuages air-particules. Pour mémoire, on pourra citer notamment le **modèle de Cassel**, le modèle de Ogle ou encore de Ballard (Eckhoff 2003). Plus récemment, d'autres modèles ont également été développés, tels ceux de Goroshin ou de **Huang qui tentent de prédire spécifiquement la vitesse de flamme dans un nuage de particules d'aluminium** (Goroshin et al. 2000 ; Huang et al. 2005) ou encore celle dans un nuage de particules de carbone (Wel 1993).

Ces modèles, à l'exception de ceux de Cassel et de Wel, ne prennent pas en compte l'effet du transfert radiatif sur le mécanisme de propagation de la flamme. Par conséquent, on se propose, après avoir rappelé les mécanismes de propagation d'une flamme ainsi que la structure d'une flamme, de s'intéresser plus particulièrement aux modèles de Cassel pour sa simplicité ainsi qu'au modèle de Huang qui semble donner des prédictions en accord avec plusieurs travaux expérimentaux pour des particules de taille micrométriques, peu influencée par la radiation (Huang et al. 2005 ; Huang et al. 2005 ; Risha et al. 2005). L'effet de la radiation sur la propagation de la

flamme sera donc également discuté et son rôle dans la propagation d'une flamme dans un nuage de particules de carbone précisé.

4.2.1.2. Mécanisme de propagation de flamme dans un nuage de poussières

Une flamme qui se propage dans un nuage de particules peut être découpée virtuellement en quatre zones principales (figure 72). La description des différentes zones n'est valable que pour des flammes laminaires, non soumises aux forces gravitationnelles.

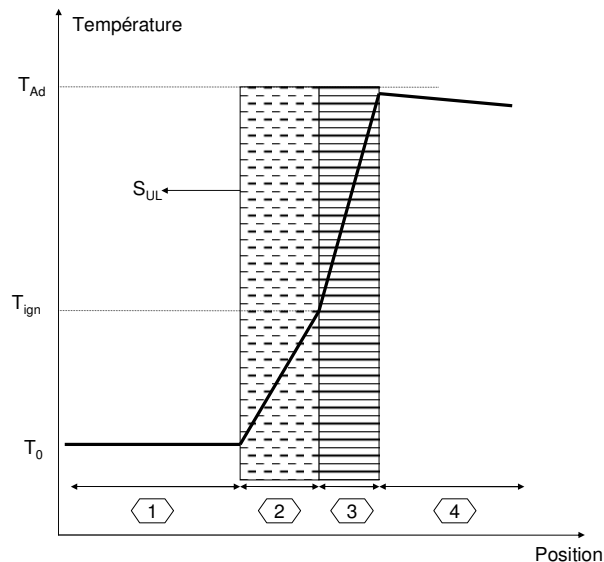


Figure 72 : Front de flamme se propageant dans un nuage de particules

Zone 1 : C'est la zone de mélange frais. Le mélange air-particule est à la température initiale et les composants n'ont pas réagi.

Zone 2 : C'est la zone de préchauffage. Le mélange air-particules est préchauffé par conduction et radiation par la flamme en amont dans le cas d'une propagation horizontale (La convection des gaz chauds peut également jouer un rôle dans le préchauffage du mélange frais dans le cas d'une propagation de flamme verticale). Localement, la densité du milieu diminue comme la température augmente. Selon la nature des particules, on peut alors observer la vaporisation du solide voire sa décomposition, ce qui peut ralentir localement la vitesse de montée en température : la température d'inflammation dynamique d'un mélange air-particule est par conséquent plus élevée que la température d'inflammation statique du mélange air-particules.

Zone 3 : C'est la zone réactionnelle. Lorsque la température du mélange a atteint la température d'inflammation T_{ign} , la réaction de combustion est amorcée. Selon la nature des particules, on pourra différencier trois types d'oxydation : l'oxydation en phase homogène (matériaux à bas point de fusion comme le soufre ou le polyéthylène), l'oxydation en phase hétérogène (carbone) et enfin l'oxydation mixte en phase homogène et hétérogène (métaux dont le rapport RPB (Pilling et Bedworth 1923) est supérieur à 1)

L'oxydation des particules dégage de la chaleur. La température du mélange augmente, sa densité diminue et il y a dilatation physique des gaz. De plus, l'oxydation des mélanges air-poussières produit généralement des gaz de combustion. Contrairement à la combustion d'un gaz, la combustion d'un mélange air-poussières peut créer l'accélération de la flamme laminaire par dilatation physique mais également chimique.

Zone 4 : C'est la zone de refroidissement. Les produits de combustion, initialement à la température de flamme adiabatique T_{ad} , perdent peu à peu leur chaleur. Dans un milieu confiné, comme dans le cas de la sphère de 20 L, la température de cette zone continue à augmenter en raison de la compression des gaz en raison de l'augmentation de pression dans l'enceinte.

4.2.1.3. Théorie thermique de Cassel

Le modèle de Cassel est similaire au modèle de Mallard et Le Chatelier pour les gaz (Esposito 1995). De même, il s'établit en réalisant un bilan thermique au niveau d'un front de flamme mais en prenant cette fois-ci en compte les pertes thermiques par radiation de la zone de réaction. On peut donc écrire en régime permanent et en considérant uniquement la zone de préchauffage :

$$(C_{Pg} \cdot \rho_g + C_{ps} \cdot C_d) \cdot (T_{ign} - T_u) \cdot S_{UL} = \lambda_g \left(\frac{dT}{dx} \right)_{ign} + L(T) \quad \text{Eq. 73}$$

où C_d est la concentration massique en poussières, C_{ps} la chaleur massique spécifique des particules, C_{pg} , la chaleur massique spécifique de l'air, x l'abscisse de la flamme à l'instant t et $L(T)$ la puissance radiative de la zone réactionnelle à la zone de préchauffage. En faisant l'hypothèse, d'une évolution de température linéaire dans la zone réactionnelle (zone 3) d'épaisseur δ_0 , le gradient de température peut s'exprimer en fonction de la température adiabatique de flamme T_{ad} et de la température d'inflammation T_{ign} selon :

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{ign} \approx \frac{(T_{ad} - T_{ign})}{\delta_0} \quad \text{Eq. 74}$$

La puissance radiative transférée $L(T)$ est fonction de la température moyenne de la zone réactionnelle ainsi que de la température moyenne de la zone de préchauffage. Par souci de simplification, il est considéré que la température de la zone réactionnelle est T_{ad} et celle de la zone de préchauffage T_u , ce qui va majorer la puissance radiative, et que la température du gaz et des particules est la même. La puissance radiative surfacique s'exprime alors comme (Eckhoff 2003) :

$$L(T) = \frac{2 \cdot \delta_0 \cdot C_d \cdot \alpha \cdot F \cdot \sigma (T_{ad}^4 - T_u^4)}{\rho_s \cdot d_p} \quad \text{Eq. 75}$$

Avec F le facteur de forme de la flamme par rapport au mélange imbrûlé qui traduit la fraction du rayonnement effectivement absorbée par la suspension réactive dans la zone de préchauffage ($F=1$ pour un front de flamme plat), α un facteur correctif compris entre 0 et 1 qui dépend de l'émissivité de la flamme, ρ_s la masse volumique des particules et σ la constante de Boltzmann.

En considérant le cas majorant ($\alpha=1$), l'équation Eq. 73 permet de déduire l'expression de la vitesse de flamme laminaire dans un nuage air-particules. Exprimée en fonction du temps de combustion d'une particule τ_b , la vitesse laminaire de flamme s'exprime alors selon :

$$\begin{cases} S_{UL} = \frac{\frac{\lambda_g (T_{ad} - T_{ign})}{\delta_0} + \frac{2 \cdot \delta_0 \cdot C_d \cdot F \cdot \sigma (T_{ad}^4 - T_u^4)}{\rho_s \cdot d_p}}{(C_{Pg} \cdot \rho_g + C_{ps} \cdot C_d) (T_{ign} - T_u)} \\ \delta_0 = S_{UL} \cdot \tau_b \end{cases} \quad \text{Eq. 76}$$

L'expression Eq. 76 peut être réécrite sous la forme :

$$S_{UL} = \sqrt{\frac{A_1}{1 - A_2}} \quad \text{Eq. 77}$$

Avec

$$\begin{cases} A_1 = \frac{\lambda_g \cdot (T_{ad} - T_{ign})}{\tau_b \cdot (C_{Pg} \cdot \rho_g + C_{ps} \cdot C_d) (T_{ign} - T_u)} \\ A_2 = \frac{2 \cdot \tau_b \cdot C_d \cdot F \cdot \sigma \cdot (T_{ad}^4 - T_0^4)}{\rho_s \cdot d_p \cdot (C_{Pg} \cdot \rho_g + C_{ps} \cdot C_d) (T_{ign} - T_u)} \end{cases} \quad \text{Eq. 78} \quad \text{où} \quad 0 \leq A_2 < 1$$

Remarques :

En absence de particule, la fraction du rayonnement effectivement absorbée par le gaz est pratiquement nulle : $F=0$ et par suite A_2 est nul. L'expression de la vitesse laminaire de flamme telle que formulée Mallard et Le Chatelet (Esposito 1995) est alors retrouvée.

Ce modèle de par sa simplicité va nous permettre de mettre en lumière plusieurs aspects de la combustion d'un nuage de particules et de préciser la nature des échanges de chaleur à travers la flamme. L'analyse réalisée ici s'appuie essentiellement sur les points discutés dans les sous-chapitres précédents.

En considérant l'expression Eq. 77 et Eq. 78 , les points suivants peuvent être notés :

- ❖ Il y a accélération de la flamme lorsque la contribution de la radiation augmente.
- ❖ Il y a « explosion » de la vitesse de flamme lorsque la flamme se propage uniquement grâce à la contribution du flux radiatif ($A_2=1$) ou bien lorsque la différence entre T_{ign} et T_u devient négligeable.
- ❖ Plus l'épaisseur de la flamme est importante et plus la contribution du rayonnement thermique à la propagation de la flamme est grande :

$$S_{UL} \propto \frac{\text{conduction}}{\delta_0} + \text{radiation} \cdot \delta_0$$

- ❖ Quand la concentration augmente, la vitesse de flamme augmente dans un premier temps puis diminue pour des concentrations élevées (absorption de chaleur par les particules qui n'ont pas réagi) :

$$S_{UL} \propto \frac{C_d}{A + B \cdot C_d} T_{ad}^4$$

- ❖ Si la propagation d'une flamme est sous contrôle radiatif alors la contribution du rayonnement augmente lorsque la courbure du front de flamme diminue. Ce phénomène a été observé dans le cas de la propagation d'une flamme dans un nuage d'aluminium (Proust 2004).
- ❖ En régime diffusionnel, i.e. dans le cas de particules de grande taille (micrométrie), $\tau_b \propto d^2$:
 - Lorsque la température d'inflammation T_{ign} est à peu près indépendante de la taille des particules $T_{ign} = \text{constante}$ et $A_2 \propto d_p$ alors le flux radiatif diminue lorsque la taille des particules diminue.
 - Lorsque la température d'inflammation T_{ign} augmente avec l'augmentation du diamètre de particule (cas de l'aluminium), $T_{ign} \propto d_p$ et $A_2 = \text{constante}$, le flux radiatif reste donc constant quel que soit le diamètre de particule.

- Lorsque la température d'inflammation T_{ign} diminue avec l'augmentation du diamètre de particule (cas du carbone), $T_{ign} \propto 1/d_p$ et $A_2 \propto d_p^2$, alors le flux radiatif diminue lorsque la taille des particules diminue.
- ❖ **En régime chimique, i.e. dans le cas des nanoparticules, $\tau_b \propto d^m$ ($m=1$ dans le cas du carbone et $m=0,3$ dans le cas de l'aluminium) :**
 - Lorsque la température d'inflammation T_{ign} est à peu près indépendante de la taille des particules : $T_{ign} = \text{constante}$ et $A_2 \propto d_p^{m-1}$, alors le flux radiatif augmente lorsque la taille des particules diminue.
 - Lorsque la température d'inflammation T_{ign} augmente avec la taille des particules (**cas de l'aluminium**) : $T_{ign} \propto d_p$ et $A_2 \propto d_p^{m-2}$, alors **le flux radiatif augmente lorsque la taille de particule diminue**. Il existe donc un diamètre critique d_{DET1} en dessous duquel, le régime de propagation de la flamme peut devenir potentiellement explosif car sous contrôle principal de la radiation.
 - Lorsque la température d'inflammation T_{ign} diminue lorsque la taille des particules augmente (**cas du carbone**), $T_{ign} \propto 1/d_p$ et $A_2 \propto d_p^m$, alors **le flux radiatif diminue lorsque la taille de particule diminue**. Il existe donc un diamètre critique d_{DET2} au-dessus duquel, le régime de propagation de la flamme est détonnant. Ce cas typique, qui concerne le carbone, a été modélisé par le passé notamment par (Krishenik et al. 1994) dans le cas du carbone. En pratique, ce cas n'est pas observé expérimentalement en sphère de 20 L car bien que thermodynamiquement possible, la cinétique demeure trop lente.

Ces remarques préliminaires permettent de déterminer qualitativement l'évolution de la vitesse laminaire de flamme avec la taille des particules dans le domaine continu, i.e. pour un nombre de Knudsen très inférieur à 1 ($Kn \ll 1$), ce nombre adimensionnel étant défini comme le rapport entre le libre parcours moyen des molécules d'air et le rayon de la particule :

- ❖ Lorsque la conduction est très supérieure à la radiation, quel que soit le régime,

$$S_{UL} \propto \frac{1}{\sqrt{\tau_b}}$$

- ❖ Lorsque la conduction n'est plus prépondérante devant la radiation, quel que soit le régime,

$$S_{UL} \propto \frac{1}{\sqrt{\tau_b \left(1 - K \frac{\tau_b}{d_p T_{ign}} \right)}}$$

où K est une constante positive fonction des propriétés physico-chimiques des particules considérées.

Régime diffusionnel		
$\tau_b \propto d^2$		
$K_n \ll 1$		
	Conduction>>Radiation	Radiation>>Conduction
$T_{ign} = \text{constante}$	$S_{UL} \propto \frac{1}{d_p}$	$S_{UL} \propto \frac{1}{d_p \sqrt{1 - K_1.d_p}}$
$T_{ign} \propto d_p$ (aluminium)		$S_{UL} \propto \frac{1}{d_p}$
$T_{ign} \propto \frac{1}{d_p}$ (carbone)		$S_{UL} \propto \frac{1}{d_p \sqrt{1 - K_2.d_p^2}}$

Régime chimique		
$\tau_b \propto d^m$		
$K_n \ll 1$		
	Conduction>>Radiation	Radiation>>Conduction
$T_{ign} = \text{constante}$	$S_{UL} \propto \frac{1}{\sqrt{d_p^m}}$	$S_{UL} \propto \frac{1}{\sqrt{d_p^m.(1 - K_3.d_p^{m-1})}}$
$T_{ign} \propto d_p$ (aluminium)		$S_{UL} \propto \frac{1}{\sqrt{d_p^m.(1 - K_4.d_p^{m-2})}}$
$T_{ign} \propto \frac{1}{d_p}$ (carbone)		$S_{UL} \propto \frac{1}{\sqrt{d_p^m.(1 - K_5.d_p^m)}}$
	$K_n \gg 1$	
	$S_{UL} \rightarrow S_{ULmax}$	

Tableau 29 : Etude qualitative de l'évolution de la vitesse laminaire avec le diamètre de particule

Lorsque le libre parcours moyen des nanoparticules devient inférieur au libre parcours moyen du gaz, c'est-à-dire lorsque les nanoparticules tendent à se comporter comme un gaz ($K_n \gg 1$), la vitesse laminaire de flamme tend alors vers une limite qui va être fonction de la fréquence de collision entre les particules et le gaz. On retombe typiquement sur les phénomènes de combustion propre à des gaz.

Le résultat de cette étude qualitative est résumé par le tableau 29.

Résumé :

Compte tenu des remarques précédentes, on retiendra qu'il existe un diamètre critique d_{DET2} au dessus duquel il existe un risque de détonation, et ce pour le carbone ainsi que l'aluminium. Thermodynamiquement possible mais cinétiquement trop lent, ce type de détonation n'est jamais observé. Toutefois, dans le cas de l'aluminium, il existe un diamètre critique d_{DET1} en dessous lequel, il existe un risque élevé de détonation. **Les nanoparticules d'aluminium représentent donc potentiellement un risque destructeur bien plus important que les particules d'aluminium micrométriques.**

Le régime de détonation doit absolument être évité. Par conséquent, il est nécessaire de déterminer les conditions dans lesquelles il y a accélération dangereuse de la flamme et plus particulièrement le diamètre d_{DET1} en dessous duquel il existe un risque très important de détonation. Ce diamètre critique d_{DET1} n'aura de signification que s'il est supérieur au libre parcours moyen du gaz. Afin d'évaluer un ordre de grandeur de d_{DET1} , il est nécessaire de résoudre l'équation Eq. 79, qui traduit simplement la condition de détonation pour l'aluminium : $A_2=1$. Cette condition est nécessaire mais non suffisante (l'étude des cellules de détonation devrait également être considérée).

$$2.\tau_b.C_d.F.\sigma.(T_{ad}^4 - T_0^4) - \rho_s.d_p.(C_{Pg}.\rho_g + C_{ps}.C_d)(T_{ign} - T_0) = 0 \quad \text{Eq. 79}$$

Afin de se placer dans un cas majorant, un front de flamme plat ($F \sim 1$) et des conditions stœchiométriques sont considérées.

Les valeurs de C_{pg} , C_{ps} , ρ_g seront prises à la température moyenne $T_{moy} = \frac{T_{ign} + T_0}{2}$. Le temps de combustion τ_b est pris à la température d'inflammation T_{ign} . L'équation Eq. 79 est résolue par plusieurs itérations en ajustant T_{ign} et τ_b fonction du diamètre des particules. Le tableau 30 rassemble les données finales qui satisfont l'égalité Eq. 79.

T_{ign}	K	2050
C_d	kg/m ³	0,31
σ	W/m ² .K ⁴	5,67x10 ⁻⁸
T_0	K	298
T_{ad}	K	3500
ρ_s	kg/m ³	2700
T_{cp}	K	1175
ρ_g	kg/m ³	0,3
C_{pg}	J/kg.K	1095
C_{ps}	J/kg.K	1330
τ_b	ms	0,68
d_p	μm	1

Tableau 30 : Données physico-chimiques utilisées satisfaisant la condition $A_2=1$ dans le cas de l'aluminium

En dessous d'un diamètre de l'ordre du micromètre, il y a potentiellement transition d'un régime de propagation de flamme lent à un régime de propagation de flamme rapide voire une détonation.

Conclusion :

Dans le cas de l'**aluminium nanométrique**, on peut donc considérer que la propagation d'une flamme laminaire est essentiellement **sous contrôle radiatif**. **Le risque de détonation d'un nuage de nanoparticules d'aluminium semble donc particulièrement élevé**. Toutefois, lors des essais réalisés en sphère de 20 L, aucune augmentation dramatique de la sévérité d'explosion n'a été observée. Au contraire, une diminution du K_{st} a été observée. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- ❖ La pré-inflammation des poudres lors de l'injection aggrave l'agglomération et forme de grosses particules coalescées,

- ❖ Le système de dispersion de la sphère de 20 L ne permet pas de désagglomérer correctement les particules,
- ❖ La sphère n'est pas assez grande pour permettre le développement de la flamme : le rayon de courbure de la flamme est trop petit et ne favorise pas la propagation de la flamme par radiation.
- ❖ Les pertes de chaleur par radiation à la paroi de la sphère sont trop importantes,
- ❖ La concentration en particules n'est pas homogène au sein de la sphère car sa répartition dépend fortement du niveau de turbulence : la propagation de la flamme et par suite le passage d'une déflagration à une détonation peuvent alors être perturbées par les gradients locaux de concentration.

4.2.1.4. Théorie particule-particule de Huang

Dans ce paragraphe, nous allons présenter brièvement la théorie de (Huang et al. 2006). Ce modèle, initialement validé par les auteurs dans le cas de poudres d'aluminium en régime conductif, reste assez général. Il est susceptible de s'appliquer à aussi bien l'aluminium qu'au carbone.

Ce modèle pose comme hypothèses que :

- ❖ Le nuage de nanoparticules est homogène et parfaitement dispersé,
- ❖ La flamme n'est pas influencée par des effets convectifs,
- ❖ Le transfert de chaleur par radiation est négligé,
- ❖ La vitesse des particules est assimilée à celle du gaz environnant,
- ❖ Les interactions/collisions entre particules sont négligées,
- ❖ La température au sein de chaque particule est uniforme,
- ❖ La conductivité thermique des gaz ne varie pas avec la température.

Compte tenu de ces hypothèses, (Huang et al. 2005 ; Huang et al. 2006) ont réalisé trois bilans de chaleur, en considérant la propagation d'une flamme selon une abscisse x , respectivement au niveau de la zone de préchauffage comprise entre $-\infty$ et 0, la zone réactionnelle comprise entre 0 et $S_{UL} \cdot \tau_b$ (épaisseur de flamme) et la zone de refroidissement comprise entre $S_{UL} \cdot \tau_b$ et $+\infty$.

Les auteurs ont écrit leur bilan thermique différentiel, en posant les nombres adimensionnels suivants :

$$\theta = \frac{T_g}{T_u}, \quad \theta_s = \frac{T_s}{T_u}, \quad y = \frac{x}{S_{UL} \cdot \tau_b}$$

avec T_g la température de la phase gaz, T_s la température des particules, T_u la température du mélange frais. Afin de simplifier leurs équations, ils ont également posé les paramètres ζ , η , μ et κ , définis comme :

$$\zeta = \frac{\left(\frac{m_F}{m_O}\right)_{St} \cdot r_p^2 \cdot \rho_s \cdot C_{ps}}{3 \cdot \alpha \cdot C_{pg} \cdot \tau_b \cdot C_{st}}, \quad \eta = \frac{3 \cdot C_d \cdot \tau_b \cdot \alpha}{r_p^2 \cdot \rho_a}, \quad \mu = \frac{C_d \cdot \Delta H_{comb}}{\rho_u \cdot C_{pg} \cdot (T_{ign} - T_u)}, \quad \kappa^2 = \frac{S_{UL}^2 \cdot \tau_b}{\alpha} \text{ et } \alpha = \frac{\lambda_g}{\rho_u \cdot C_{pg}}$$

où $\left(\frac{m_F}{m_O}\right)_{St}$ est le rapport entre la concentration massique de combustible et la concentration massique de comburant à la stœchiométrie : ($m_{Al}/m_{O_2}=4/3 \cdot 27/32=1,125$ et $m_C/m_{O_2}=1/2 \cdot 12/32=0,1875$).

De plus, ρ_u est la masse volumique du mélange air-particules non brûlé, C_d est la concentration massique initiale de particules, C_{st} la concentration massique en particules à la stœchiométrie, α la diffusivité thermique des gaz, λ_g la conductivité thermique du gaz, C_{ps} la capacité calorifique massique des nanoparticules, C_{pg} la capacité calorifique massique du gaz, ρ_s la masse volumique du matériau considéré, r_p est le rayon de la particule.

Enfin, ΔH_{comb} est l'enthalpie massique de combustion du mélange considéré, avec $\Delta H_{comb}^0(Al) = 31$ MJ/kg et $\Delta H_{comb}^0(C) = 9,2$ MJ/kg à haute température (production de CO) et $\Delta H_{comb}^0(C) = 33$ MJ/kg à basse température (production de CO₂).

Dans la **zone de préchauffage**, le bilan thermique différentiel réalisé sur le gaz et les particules s'exprime selon :

$$\begin{cases} \frac{d^2 \theta_g}{dy^2} - \kappa^2 \cdot \frac{d\theta_g}{dy} = \kappa^2 \eta (\theta_g - \theta_s) \\ \frac{d\theta_s}{dy} = \frac{(\theta_g - \theta_s)}{\xi} \end{cases} \quad Eq. 80$$

avec pour conditions aux limites :

$$\begin{cases} \theta_g(y \rightarrow -\infty) = 1 \\ \theta_s(y \rightarrow -\infty) = 1 \\ \theta_s(y = 0) = \frac{T_{ign}}{T_u} = \theta_{s-ign} \end{cases}$$

Dans la **zone réactionnelle** :

$$\frac{d^2 \theta_g}{dy^2} - \kappa^2 \cdot \frac{d\theta_g}{dy} = -\mu \cdot \kappa^2 (\theta_{s-ign} - 1) \quad Eq. 81$$

avec pour conditions aux limites :

$$\begin{cases} \theta_g(y = 0^+) = \theta_g(y = 0^-) \\ \left. \frac{d\theta_g}{dy} \right|_{y=0^+} = \left. \frac{d\theta_g}{dy} \right|_{y=0^-} \end{cases}$$

Dans la **zone de refroidissement** :

$$\frac{d^2 \theta_g}{dy^2} - \kappa^2 \cdot \frac{d\theta_g}{dy} = 0 \quad Eq. 82$$

avec pour conditions aux limites :

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta_g(y=1+) = \theta_g(y=1-) \\ \left. \frac{d\theta_g}{dy} \right|_{y=1-} = \left. \frac{d\theta_g}{dy} \right|_{y=1-} \\ \left. \frac{d\theta_g}{dy} \right|_{y=+\infty} = 0 \end{array} \right.$$

La résolution pour chaque zone des équations de transfert ainsi que l'utilisation des conditions aux limites a permis aux auteurs de déterminer une équation algébrique, fonction des propriétés physico-chimiques des particules ainsi que de la vitesse de flamme :

$$k = \frac{\mu}{1+k.\zeta} \cdot [1 - \exp(-\kappa^2)] \quad \text{Eq. 83}$$

où le paramètre k est défini par l'expression :

$$k = \frac{1}{2} \left\{ \kappa^2 - \frac{1}{\zeta} + \sqrt{\left(\kappa^2 - \frac{1}{\zeta} \right)^2 + 4.\kappa^2 \cdot \left(\eta + \frac{1}{\zeta} \right)} \right\} \quad \text{Eq. 84}$$

La résolution de l'équation algébrique Eq. 84 permet alors de déterminer théoriquement et cela de manière relativement aisée, la vitesse laminaire de flamme d'une suspension air-particules à partir notamment des informations données au chapitre 3 § 2.2, concernant l'évolution des temps de combustion τ_b des particules d'aluminium et de carbone en fonction de leur diamètre.

A titre d'illustration, l'évolution de la vitesse de flamme laminaire en fonction du diamètre de particules d'aluminium a été tracée sur la figure 73 pour une concentration initiale C_o de 250 g/m³ soit une richesse de $\phi = 0,8$. Les valeurs théoriques ainsi obtenues sont comparées aux valeurs expérimentales disponibles dans la littérature (Cassel 1963 ; Ballal 1983 ; Goroshin et al. 1996 ; Goroshin et al. 1996 ; Boichuk et al. 2002 ; Risha et al. 2005 ; Bocanegra 2007).

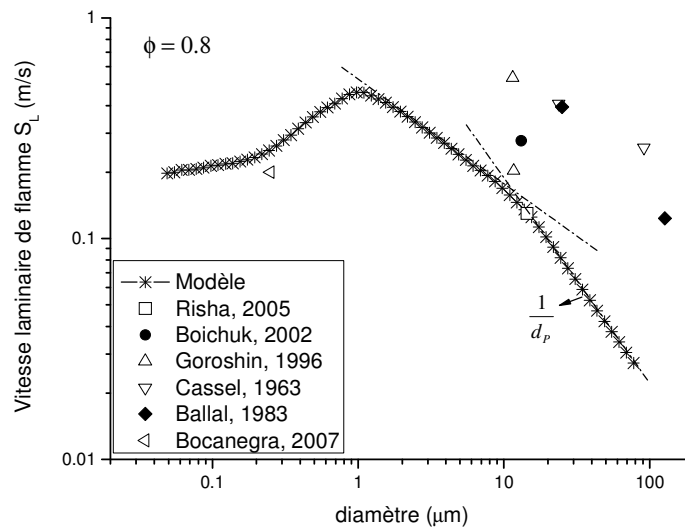


Figure 73 : Evolution de la vitesse laminaire de flamme d'un mélange air-aluminium en fonction de la taille de particule

Compte tenu des hypothèses utilisées, il semble que le modèle, tel qu'il a été appliqué ici, tend à sous-estimer la vitesse de flamme par rapport aux résultats expérimentaux disponibles mais permet

de donner un ordre de grandeur correct de la vitesse de flamme. Ce modèle, du moins pour les particules de grande taille, vient confirmer les tendances qualitatives dégagées précédemment à partir du modèle de (Cassel 1963). Enfin, la figure 73 met en évidence un point fondamental : **lorsque l'effet de la radiation sur la propagation de la flamme est négligé, la vitesse de flamme croît dans un premier temps avec la diminution du diamètre de particule jusqu'à une valeur de l'ordre du micromètre (typiquement le diamètre critique d_{DET1}) avant de diminuer progressivement** : le modèle de (Huang et al. 2005) semble représenter correctement l'évolution de la sévérité d'explosion des particules d'aluminium telle que nous l'avons déterminée expérimentalement (Cf. chapitre 2).

4.2.1.5. Conclusion

L'explosion d'un nuage air-nanoparticules d'aluminium représente potentiellement un risque destructeur bien plus important que l'explosion d'un nuage de particules d'aluminium nanométriques : en dessous d'un diamètre d_{DET1} évalué à 1 μm , la radiation joue un rôle prépondérant dans la propagation de la flamme et elle est susceptible d'entraîner une détonation (signalé par ⚠ sur la figure suivante). Toutefois, si le rayon de courbure de la flamme est trop petit ou bien si les pertes de chaleur par radiation à la paroi de la sphère d'explosion sont trop importantes, il semble, d'après les résultats de modélisation (figure 73), que la vitesse de flamme diminuera plutôt en dessous de 1 μm . A partir de 100 nm :

- ❖ Si la vitesse de montée en température est très importante, il existe un risque de spallation de la couche d'alumine (Levitas et al. 2006 ; Levitas et al. 2007). Selon les cas, des clusters d'aluminium seront éjectés, dont la taille peut favoriser l'apparition d'une détonation, ou bien l'aluminium sera vaporisé : il y aura alors propagation de la flamme à la vitesse S_{ULmax} , vitesse théorique limite d'une flamme se propageant dans un mélange gazeux pur air-aluminium, vitesse valant 5,8 m/s tel que déterminée par (Huang et al. 2006).
- ❖ Si la vitesse de montée en température est plus faible, alors la vitesse laminaire de flamme va continuer à diminuer suite à la réduction du diamètre de particule jusqu'à ce que le libre parcours moyen de la particule devienne très inférieur au libre parcours moyen du gaz. Dans ce cas, on peut s'attendre à ce que les nanoparticules aient un comportement similaire à un gaz d'aluminium : la vitesse laminaire de flamme pourrait alors fortement augmenter jusqu'à S_{ULmax} .

Enfin, on retiendra que l'agglomération (. . . —) ainsi que l'effet inertant de l'alumine (. . . —) est susceptible de diminuer la vitesse de propagation de la flamme. Ces deux effets ont été représentés de manière qualitative sur la figure 74, sur laquelle est également illustré l'ensemble des remarques faites ici.

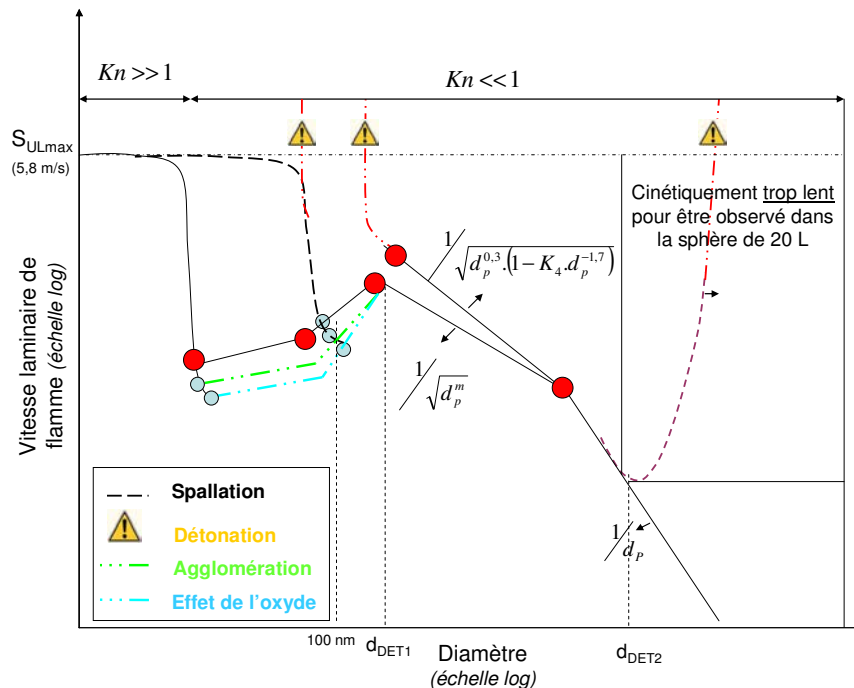


Figure 74 : Evolution qualitative de la vitesse de flamme de l'aluminium en fonction du diamètre de particule

4.2.2. Lien entre la vitesse laminaire et la vitesse turbulente de flamme

Lorsque le milieu dans lequel la flamme se propage est turbulent, le mécanisme et la vitesse de propagation de la flamme sont potentiellement modifiés. Nous allons ici préciser le rôle de la turbulence sur le déroulement de l'explosion.

4.2.2.1. Effet de la turbulence sur une flamme laminaire

D'un point de vue physique, une flamme existe par l'effet concourant de deux phénomènes : les réactions chimiques et la diffusion de la chaleur et des espèces (Borghi et Champion 2000). Par conséquent, la turbulence va jouer un rôle majeur dans le mécanisme de propagation d'une flamme au sein d'un nuage de particules. Elle affecte directement le diamètre des potentiels agglomérats et par suite la surface accessible directement par l'oxygène, la vitesse de combustion des particules (échange thermique et d'espèces réactionnelles) ainsi que les échanges thermiques à l'avant du front de flamme et au sein du front de flamme et peuvent être à l'origine de l'extinction de la flamme.

En s'appuyant sur les considérations classiques concernant l'influence de la turbulence sur la propagation d'une flamme en milieu homogène gazeux (Borghi et Champion 2000) ainsi que sur les travaux de (Wel 1993) sur l'influence de la turbulence sur la propagation d'une flamme en milieu hétérogène, l'influence de la turbulence sur la propagation d'une flamme au sein d'un nuage de nanoparticules est précisé. En comparant respectivement l'échelle de temps de la turbulence τ_{turb} assimilable à la vitesse de dispersion de l'énergie par la microturbulence, le temps de combustion d'une particule τ_b ainsi que le temps de relaxation de la particule dans le fluide τ_{relax} , temps nécessaire à la particule pour adapter sa vitesse à celle du fluide, il est possible de préciser l'influence de la turbulence sur la propagation d'une flamme gaz/poussières et par suite d'une flamme gaz/nanoparticules. Pour la suite, on rappelle que la vitesse de combustion est la vitesse d'oxydation

d'une particule alors que la vitesse de flamme est la vitesse à laquelle le front de flamme se propage dans le nuage.

Cas 1 : $\tau_{\text{turb}} > \tau_b$ et $\tau_{\text{turb}} > \tau_{\text{relax}}$

L'échelle de temps de la turbulence est supérieure au temps de combustion ce qui signifie que selon l'intensité de la turbulence, la flamme sera plus ou moins plissée : les échanges thermiques et de matière entre la zone de préchauffage et la zone réactionnelle sont améliorés.

L'échelle de temps de la turbulence est supérieure au temps de relaxation des particules, ce qui signifie que la vitesse des particules est la même que celle du fluide. Dans ce cas-là, on peut considérer que la turbulence affecte peu le processus réactionnel car il n'y a pas d'augmentation du transfert de matière ou de chaleur depuis ou vers les particules, la vitesse relative de la particule par rapport au fluide étant à peu près nulle.

La turbulence n'affecte pas ici le temps de réaction mais diminue le temps de préchauffage de la zone non brûlée, ce qui tend à augmenter l'épaisseur de flamme ainsi que la vitesse de flamme.

Cas 2 : $\tau_{\text{turb}} > \tau_b$ et $\tau_{\text{turb}} < \tau_{\text{relax}}$

La flamme est plissée par la turbulence, ce qui tend à diminuer le temps de préchauffage.

Le temps de relaxation des particules est supérieur à l'échelle de temps de la turbulence, ce qui affecte les échanges de matière et de chaleur à la surface de la particule : le mouvement de la particule par rapport au fluide induit de la microturbulence qui favorise les transferts de matière et de chaleur à la surface des particules. Dans un premier cas, si les particules sont oxydées sous contrôle diffusionnel alors le temps de combustion de la particule diminue. La vitesse de flamme augmente alors. Dans un second cas, si l'oxydation des particules est sous contrôle cinétique, le temps de combustion des particules n'est pas affecté. La vitesse de flamme tend également à augmenter, mais pour des raisons de temps de préchauffage.

Cependant, ce cas n°2 concerne surtout les particules de grande taille (temps de relaxation élevée) et par conséquent dont la combustion est surtout sous contrôle diffusionnel. Ce cas ne sera pas rencontré dans le cas des nanoparticules.

Cas 3 : $\tau_{\text{turb}} < \tau_b$ et $\tau_{\text{turb}} > \tau_{\text{relax}}$

Le front de flamme n'est pas affecté par la turbulence et demeure plus ou moins lisse. La microturbulence en amont du front de flamme améliore le transfert de chaleur entre la flamme et les réactifs. Au sein de la flamme, le transfert de matière et de chaleur est peu affecté par la turbulence. Comme le temps de combustion des particules reste plus ou moins inchangé et que le transfert thermique vers la zone de préchauffage est légèrement améliorée par la microturbulence, la vitesse de propagation de la flamme est augmentée.

Cas 4 : $\tau_{\text{turb}} < \tau_b$ et $\tau_{\text{turb}} < \tau_{\text{relax}}$

Il y a augmentation du transfert de chaleur en amont du front de flamme par la microturbulence. Au sein de la flamme, il y a également augmentation du transfert de matière et de chaleur à la surface des particules. Sous contrôle diffusionnel, le temps de combustion des particules diminue alors que sous contrôle réactionnel, le temps de combustion reste à peu près inchangé. Dans les deux cas, il y aura augmentation de la vitesse de propagation de flamme.

On peut donc en conclure qu'**une forte turbulence n'affectera pratiquement pas la vitesse de combustion des nanoparticules dispersées**. En revanche, il est possible qu'une faible turbulence, assurant une moins bonne dispersion des nanoparticules agglomérées, affecte la vitesse de combustion des nanoparticules, comme **les agglomérats de nanoparticules ont certainement un temps de relaxation plus important que les nanoparticules dispersées**. Toujours est-il que la turbulence tendra à augmenter la vitesse de flamme, les échanges thermiques entre la flamme et la zone imbrûlée étant améliorés soit par la microturbulence soit par plissement de la flamme.

4.2.2.2. Lien entre la vitesse de flamme laminaire et la vitesse turbulente de flamme

La vitesse turbulente de flamme S_{UT} dépend de l'intensité de la turbulence du milieu u' et comme nous venons de le voir, tend à augmenter lorsque la turbulence augmente. De façon générale, par analyse dimensionnelle, on obtient des corrélations typiques de la forme (Proust 2004) :

$$\frac{S_{UT}}{S_{UL}} = K \cdot \left(\frac{u'}{S_{UL}} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{\Lambda}{\delta_0} \right)^\beta \quad Eq. 85$$

où K , α et β sont des coefficients qui dépendent à minima de la concentration en particules et de la nature des particules et Λ la taille des structures turbulentes. Ce type de corrélation est a priori applicable tant à des mélanges gazeux qu'à des mélanges gaz-poussières. Dans le cas des poussières, on trouve ainsi des corrélations du type (Dahoe 2000):

$$\frac{S_{UT}}{S_{UL}} = 1 + K \cdot \left(\frac{u'}{S_{UL}} \right)^q \quad Eq. 86$$

où K et q sont des coefficients qui dépendent à minima de la concentration en particules. On trouve également des corrélations du type (Wel 1993 ; Genova et al. 2007) :

$$S_{UT} = S_{UL} + K \cdot u' \quad Eq. 87$$

A partir de ces résultats, il est possible d'établir des corrélations entre la vitesse laminaire de flamme S_{UL0} à pression ambiante P_0 et la vitesse turbulente à T et P . Dans le cas d'une explosion en milieu confinée (sphère d'explosion de 20 L), nous avons une relation empirique du type :

$$S_{UT} = S_{UL0} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right)^n + K \cdot u' \quad Eq. 88$$

4.2.3. Propagation de flamme dans une enceinte fermée

On distingue trois grands types de modèles : les modèles à deux zones, composées respectivement de la zone imbrûlée et de la zone brûlée, l'épaisseur du front de flamme étant négligée, les modèles à trois zones dans lesquels on considère l'épaisseur du front de flamme et enfin les modèles numériques avec approche Euler-Euler ou Euler-Lagrange.

Les modèles les plus anciens à deux et trois zones, sont présentés pour la plupart par (Eckhoff 2003). Les modèles numériques, de par leur emploi délicat, ne seront pas abordés ici. Nous allons plutôt nous intéresser au modèle « deux zones » développé récemment par (Dahoe 2000). Ce modèle s'établit simplement, en réalisant un bilan de matière à l'interface du front de flamme (conservation des flux) et en dérivant une expression simple établie par (Lewis et Elbe 1987) dans le cas des gaz, qui relie la pression dans l'enceinte au temps t au rapport massique mélange frais/mélange brûlé. Ce type de modèle considère que la flamme se propage de façon suffisamment lente pour que la pression soit à peu près homogène dans la sphère à chaque instant, que l'augmentation de pression

dans l'enceinte se réalise de façon isentropique (Loi de Laplace utilisable), que l'épaisseur du front de flamme est négligeable (front de flamme mince), que le comportement d'un nuage de poussières est analogue à celui d'un gaz, ce qui semble être vrai dans le cas de particules facilement vaporisable (polyéthylène, soufre...) (Proust 2004) mais qui devient potentiellement caduc dans le cas de particules s'oxydant en phase hétérogène (noir de carbone, métaux) et enfin que la concentration des particules dans la sphère est homogène.

A partir de ce modèle, et en supposant que la turbulence n'affecte pas la validité du modèle, la vitesse turbulente de flamme S_{UT} peut être déterminée à partir de la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_m$, (bar/s) au point d'inflexion de la courbe de montée en pression, de la pression au point d'inflexion $P(t_{inf})$ (bar absolu), de la pression maximale d'explosion P_m (bar absolu) et du volume de la sphère d'explosion $V_{sphère}$:

$$S_{UT}(t_{inf}) = \frac{1}{3(P_m - P_0)} \cdot \left(\frac{dP}{dt} \right)_m \cdot V_{sphère}^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{P(t_{inf})}{P_i} \right)^{-\frac{1}{\gamma}} \left\{ 1 - \left(\frac{P_m - P(t_{inf})}{P_m - P_0} \right) \left(\frac{P(t_{inf})}{P_m} \right)^{-\frac{1}{\gamma}} \right\}^{-\frac{2}{3}} \quad Eq. 89$$

Cette vitesse turbulente de flamme peut être reliée, via la connaissance de la turbulence au sein de la sphère, à la vitesse laminaire de flamme théorique. On peut donc, à partir de la connaissance de la vitesse laminaire de flamme et de la vitesse de turbulence, déterminer la sévérité d'explosion d'une poudre.

Cependant, cette méthode, mise en avant par (Skjold 2007), se heurte à de nombreux problèmes pratiques. Il faut notamment qualifier la turbulence à l'intérieur de la sphère, en présence de particules, ce qui est particulièrement complexe. Actuellement, seule la turbulence de l'air, en absence de particules, a été totalement qualifiée par (Dahoe 2000 ; Dahoe et al. 2001) sur une sphère modifiée en Plexiglas. De plus, les résultats expérimentaux sont influencés par le refroidissement à la paroi de la sphère ainsi que par les inflammateurs chimiques. Les résultats obtenus doivent par conséquent être corrigés afin de s'affranchir de l'influence de ces facteurs. (Cesana et Siwek 2001) ont proposé des relations empiriques afin de corriger la pression maximale d'explosion P_m . Par conséquent, appliquer ces relations empiriques à l'ensemble des points de montée en pression est source d'incertitude. Enfin, compte tenu de la conception du logiciel KSEP 6, la détermination du temps t_{inf} nécessaire au calcul approximatif de la vitesse turbulente, ainsi que la détermination de la pression non corrigée au temps t_{inf} , est source d'incertitude.

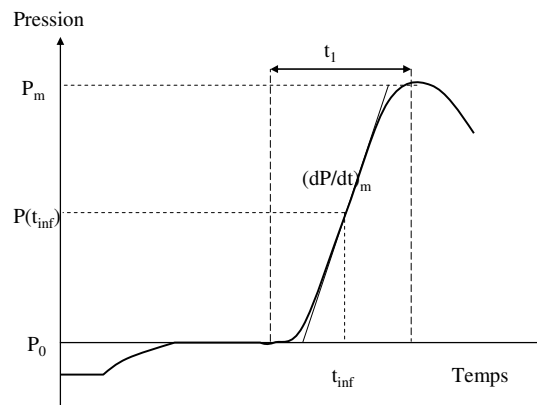


Figure 75 : Evolution de la pression d'explosion en fonction du temps telle qu'obtenue à l'aide du logiciel KSEP6

Compte tenu des multiples sources d'incertitudes liées à la détermination de la vitesse laminaire de flamme expérimentale, les théories classiques telles que celles qui sont présentées ici ne seront pas employées par la suite.

4.2.4. Comparaison entre la vitesse laminaire de flamme expérimentale et celle prédite par la théorie

4.2.4.1. Mise en place de la démarche

Comme nous avons pu le voir précédemment, les méthodes classiques, généralement utilisables dans le cas des gaz, sont sources de fortes incertitudes dans le cas des mélanges gaz-poussières. Par conséquent, en se basant sur le travail réalisé par (Genova et al. 2007) à partir des résultats expérimentaux concernant 24 types de poudres de nature et de taille différente, nous allons déterminer, pour l'aluminium, les noirs de carbone et les nanotubes de carbone, la vitesse laminaire de flamme expérimentale, connaissant la vitesse de montée en pression $(dP/dt)_m$ (bar/s) et la pression d'explosion P_m (bara). Ces résultats seront ensuite comparés aux prédictions théoriques réalisées à partir du modèle de (Huang et al. 2006), modèle qui ne prend pas en compte le transfert radiatif dans le mécanisme de propagation de la flamme.

La vitesse moyenne du front de flamme $\tilde{v}_f$ est fonction du rayon de la sphère R_0 et du temps de combustion t_1 , assimilable au temps nécessaire à la flamme pour parcourir la distance R_0 :

$$\tilde{v}_f \propto \frac{R_0}{t_1} \propto \frac{V_{sphère}^{1/3}}{t_1} \quad Eq. 90$$

Un bilan massique de part et d'autre d'un front de flamme mince conduit à la conservation des flux de matière en entrée et en sortie du front de flamme : le mélange air-particules brûlé, de masse volumique ρ_b sort du front de flamme à la vitesse $\tilde{v}_f$ tandis qu'un flux équivalent, de mélange frais (masse volumique ρ_u) pénètre le front de flamme à la vitesse S_{UT} :

$$\rho_b \cdot \tilde{v}_f = \rho_u S_{UT} \quad Eq. 91$$

Ce type de relation s'applique en principe dans le cas de flammes laminaires mais on considère ici que cette relation reste vraie dans le cas de flammes turbulentes, dans un souci de simplification. En

définissant le taux d'expansion du mélange comme $\beta = \frac{\rho_u}{\rho_b}$ et en exprimant la vitesse turbulente S_{UT}

en fonction de la turbulence u' et de la vitesse laminaire S_{UL} , selon l'expression Eq. 88, l'équivalence Eq. 90 peut être réécrite selon :

$$\tilde{v}_f = \beta S_{UT} = \beta \left(S_{UL0} \left(\frac{P}{P_0} \right)^n + K \cdot u' \right) \propto \frac{V^{1/3}}{t_1} \quad Eq. 92$$

La forme de cette équation montre que deux termes contribuent à la vitesse de combustion $\tilde{v}_f$. En introduisant un coefficient a_{lam} , on peut alors écrire :

$$S_{UL0} \left(\frac{P}{P_0} \right)^n \cdot \beta \propto a_{lam} \cdot \frac{V^{1/3}}{t_1} \quad Eq. 93$$

avec $n=0,14$ (Genova et al. 2007). L'expression 93 est vraie quelle que soit la pression régnant au sein de la sphère. Par conséquent, elle est aussi vraie lorsque la pression dans la sphère est maximale. A la fin de l'explosion, en considérant que l'explosion est adiabatique, on peut donc écrire :

$$\beta_{min} = \left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma} \quad Eq. 94$$

où γ est le coefficient de compression adiabatique d'un gaz parfait et vaut 1,4.

La relation finale liant la vitesse laminaire de flamme à la pression P_0 et température T_0 peut alors s'exprimer selon :

$$S_{UL0} \propto a_{lam} \cdot \frac{V^{1/3}}{t_1 \cdot \left(\frac{P_m}{P_0}\right)^{1/\gamma+n}} \quad Eq. 95$$

Le temps de combustion t_1 (figure 75) est proportionnel au rapport $\frac{(P_m - P_0)}{\left(\frac{dP}{dt}\right)_m}$ si le front de flamme

n'est pas trop épais. Une relation de la forme suivante peut alors être écrite :

$$S_{UL0} \propto a_{lam} \cdot \frac{\left(\frac{dP}{dt}\right)_m \cdot V_{sphère}^{1/3}}{(P_m - P_0) \left(\frac{P_m}{P_0}\right)^{1/\gamma+n}} \quad Eq. 96$$

(Genova et al. 2007) proposèrent la relation suivante, en se basant sur l'exploitation des résultats expérimentaux concernant vingt quatre types de poudres de nature et de taille différente :

$$S_{UL0} = 0,11 \cdot \frac{\left(\frac{dP}{dt}\right)_m \cdot V_{sphère}^{1/3}}{(P_m - P_0) \left(\frac{P_m}{P_0}\right)^{1/\gamma+n}} \quad Eq. 97$$

Afin d'éprouver la cohérence de nos résultats expérimentaux et établir une relation simple entre résultats expérimentaux et prédictions théoriques, la relation Eq. 97 va être utilisée.

4.2.4.2. Etude des noirs de carbone et des nanotubes de carbone

4.2.4.2.1. Relation entre le temps de combustion t_1 et la sévérité d'explosion

Nous avons représenté sur la figure 76, le temps de combustion t_1 en fonction du rapport $\frac{(P_m - P_0)}{\left(\frac{dP}{dt}\right)_m}$ dans le cas des noirs de carbone et des nanotubes de carbone. Une relation linéaire

simple relie les paramètres t_1 (s), la pression d'explosion P_m (bar) et la vitesse de montée en pression $(dP/dt)_m$ (bar/s), valable tant pour les noirs de carbone que les nanotubes de carbone (coefficient de régression $R^2=0,796$):

$$t_1 = 1,80 \pm 0,05 \frac{P_m}{\left(\frac{dP}{dt}\right)_m} \quad Eq. 98$$

De même que dans le cas de l'aluminium, Il existe comme attendu, une relation de proportionnalité entre le temps de combustion t_1 et les paramètres d'explosivité des matériaux carbonés étudiés ici (noirs de carbone, nanotubes de carbone).

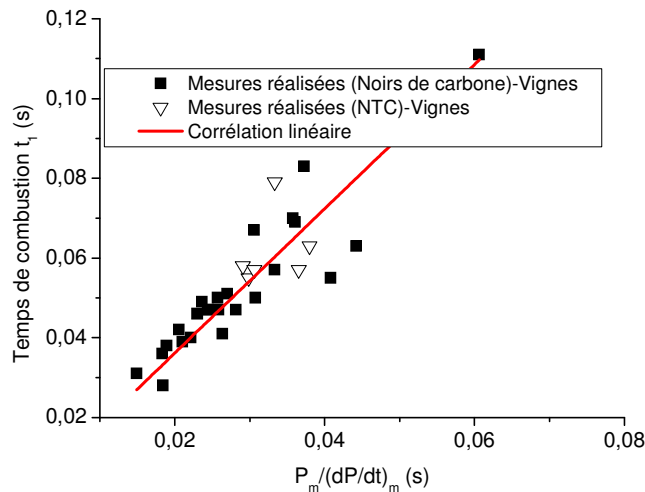


Figure 76 : Corrélation entre le temps de combustion t_1 et les paramètres d'explosivité des noirs de carbone et des nanotubes de carbone.

4.2.4.2.2. Etude de la vitesse laminaire de flamme

La relation Eq. 97 fournie par (Genova et al. 2007), basée sur un grand nombre d'échantillons de poussières de nature différentes, dont le carbone, va être employée afin d'établir une corrélation entre la vitesse de flamme $S_{UL,calcul}$ prédite par le modèle de (Huang et al. 2006) appliqué à des particules sphériques de carbone et la vitesse de flamme expérimentale $S_{UL,exp}$ établie à partir des résultats expérimentaux.

Afin de calculer la vitesse laminaire de flamme dans un nuage de particules de carbone, il est nécessaire d'estimer la température d'inflammation en nuage, cette dernière évoluant de manière différente par rapport à la température d'inflammation d'une particule isolée de carbone (figure 62 et figure 64). Afin de faciliter la détermination de la température d'inflammation dans le modèle de (Huang et al. 2006), une température d'inflammation dynamique $T_{ign-lim}$ a été définie pour chaque produit carboné que nous avons étudié : elle correspond à la température d'inflammation en dessous de laquelle la vitesse de propagation de la flamme, calculée, est inférieure à 1 cm/s à la stœchiométrie (200 g.m^{-3}) (La vitesse fondamentale de flamme pour un mélange NH_3/air , mélange considéré comme très peu explosif, est de 7 cm/s (Chaîneaux 1991)). Les valeurs de $T_{ign-lim}$ du noir de carbone et des nanotubes de carbone sont rassemblées dans le tableau 31.

A partir de ces valeurs $T_{ign-lim}$, une température minimale d'inflammation dynamique $T_{ign-min}$, supérieure à $T_{ign-lim}$, a alors été choisie de telle sorte à minimiser le rapport $S_{UL,exp}/S_{UL,calcul}$. En effet, typiquement, l'évolution du rapport $S_{UL,exp}/S_{UL,calcul}$, avec la température d'inflammation dynamique T_{ign} présente un minimum comme en atteste l'exemple donnée à la figure 77, dans le cas du Thermal Black, pour une concentration de 500 g.m^{-3} .

Type de produit	$T_{ign-lim}$ (K)
Thermal Black N990	1300
Corax N550	1100
Corax N115	1000
Printex XE2	900
Nanotubes de carbone	1000

Tableau 31 : Valeurs de $T_{ign-lim}$ en fonction du type de poudre carbonée

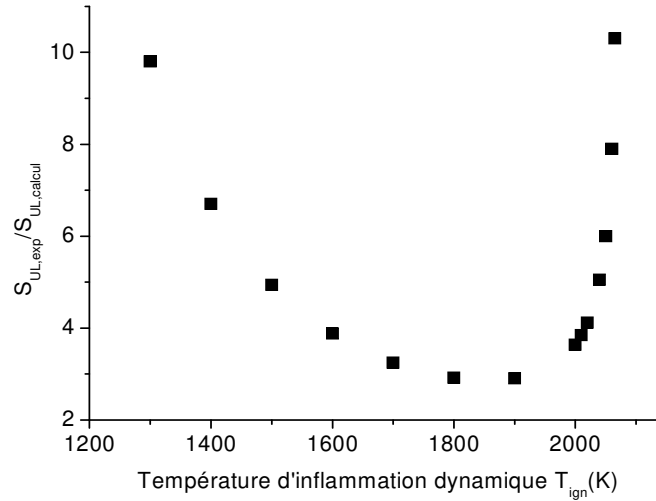


Figure 77 : Evolution du rapport $S_{UL,exp}/S_{UL,calcul}$ en fonction de la température d'inflammation dynamique T_{ign} (Thermal Black N990, Concentration=500g/m³)

Les températures minimales d'inflammation dynamique ainsi déterminées pour chaque type de noir de carbone et les nanotubes de carbone sont rassemblées dans le tableau 32 :

Type de produit	$T_{ign-min}$ (K)
Thermal Black N990	1820
Corax N550	1520
Corax N115	1550
Printex XE2	1530
Nanotubes de carbone	1550

Tableau 32 : Valeurs de la température d'inflammation dynamique obtenues par calcul

Dans le cas des noirs de carbone, on peut considérer que la vitesse de flamme expérimentale peut être prédite théoriquement avec un bon ordre de grandeur selon une relation dépendant de la surface spécifique S_{BET} (m²/g) comprise entre 9 et 950 m²/g et de la concentration C_0 comprise entre 250 et 750 g/m³.

$$S_{UL0-exp} = \frac{1}{a.C_0.(1 - \exp(-b.S_{BET}))} . S_{UL0-calcul} = 0,11 . \frac{\left(\frac{dP}{dt}\right)_m . V^{1/3}}{(P_m - P_0) \left(\frac{P_m}{P_0}\right)^{1/\gamma+0.14}}$$

avec $a = 0,00373 \pm 0,0003$ et $b = 0,00432 \pm 0,0002$.

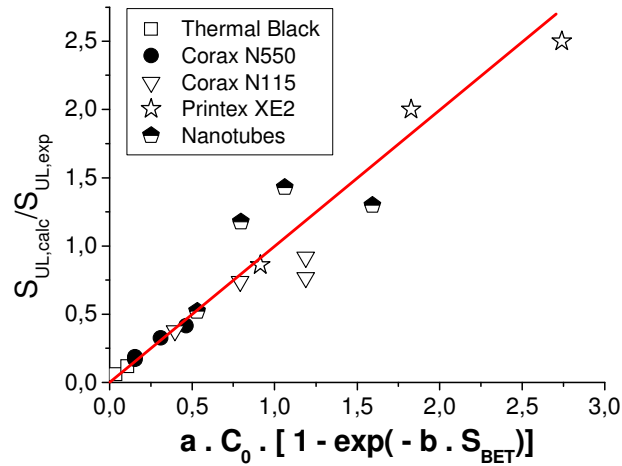


Figure 78 : Evolution de $S_{UL,calc}/S_{UL,exp}$ en fonction de la surface spécifique et de la concentration en noirs de carbone

A surface spécifique fixée, $S_{ULO-exp} \propto S_{ULO-calcul}$. L'application du modèle de (Huang et al. 2006), initialement établi pour prédire la vitesse de flamme d'un nuage d'aluminium, semble également bien adapté pour représenter l'ensemble de nos résultats expérimentaux réalisés sur les noirs de carbone et les nanotubes de carbone, et ce en négligeant l'effet de la radiation dans le mécanisme de propagation de la flamme. Nous avons considéré ici des particules de noir de carbone totalement dispersées. Cependant, les particules étudiées forment des agrégats, des agglomérats voire des pelotes dans le cas des nanotubes de carbone. Les transferts thermiques entre les particules et le gaz sont a priori modifiés et sont inférieurs aux transferts thermiques ayant lieu entre des particules dispersées et le gaz. Par conséquent, les agglomérats/agrégats auront tendance à s'enflammer plus facilement que des particules isolées. **En l'absence de limitation de transfert de matière, la vitesse laminaire de flamme d'un nuage d'agglomérat sera donc supérieure à la vitesse laminaire de flamme d'un nuage de particules de carbones dispersées.** Il est donc normal, que le modèle de (Huang et al. 2006) tende à sous-estimer la vitesse laminaire de flamme de nanoparticules de carbone.

4.2.4.3. Etude de l'aluminium

4.2.4.3.1. Relation entre le temps de combustion t_1 et la sévérité d'explosion

Nous avons tracé sur la figure 79, le temps de combustion t_1 (figure 75) en fonction du rapport $\frac{(P_m - P_0)}{\left(\frac{dP}{dt}\right)_m}$ dans le cas de l'aluminium. Une relation linéaire simple permet de relier les paramètres t_1

(s), la pression d'explosion P_m (bara) et la vitesse de montée en pression $(dP/dt)_m$ (bar.s⁻¹) (coefficient de régression $R^2=0,944$) :

$$t_1 = 2,01 \pm 0,05 \cdot \frac{(P_m - P_0)}{\left(\frac{dP}{dt}\right)_m} \quad \text{Eq. 99}$$

Il y a bien une relation de proportionnalité entre ces différents paramètres comme attendu. Certains points expérimentaux obtenus dans le cas des nanopoudres d'aluminium sont légèrement en retrait, par rapport à la relation linéaire, mais cette tendance semble ne pas être représentative : l'effet de

l'agglomération et/ou de la pré-inflammation de la poudre lors de l'injection semble avoir une influence limitée sur l'explosivité.

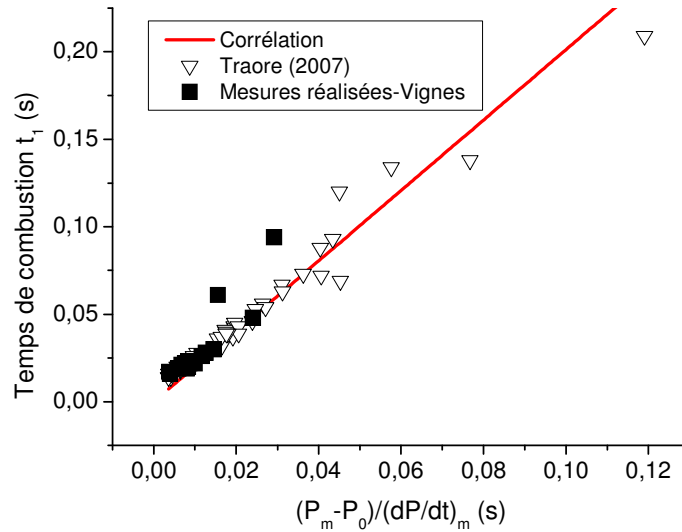


Figure 79 : Corrélation entre le temps de combustion t_1 et les paramètres d'explosivité de l'aluminium

4.2.4.3.2. Etude de la vitesse laminaire de flamme dans le cas de l'aluminium :

La relation Eq. 97 fournie par (Genova et al. 2007), basée sur un grand nombre d'échantillons de poussières de nature différentes, dont l'aluminium, va être employée afin d'établir une corrélation entre la vitesse de flamme $S_{UL,calcul}$ prédite par le modèle de (Huang et al. 2006) et la vitesse de flamme expérimentale $S_{UL,exp}$. Afin de calculer la vitesse de flamme laminaire, la température d'inflammation d'une particule d'aluminium isolée est considérée (figure 63), compte tenu du fait que l'évolution de la température d'inflammation d'un nuage de nanoparticules d'aluminium avec le diamètre des particules est similaire à celle d'une particule isolée d'aluminium (figure 65).

Dans le cas de l'aluminium, on peut considérer que la vitesse de flamme expérimentale peut être prédite théoriquement avec un bon ordre de grandeur selon une relation dépendant de la concentration C_0 (kg.m^{-3}) comprise entre 0,06 et 2 kg.m^{-3} (coefficient de régression $R^2=0,838$) :

$$S_{UL0-exp} = \frac{1}{A - B.C_0} . S_{UL0-calcul} = 0,11 . \frac{\left(\frac{dP}{dt}\right)_m . V^{1/3}}{(P_m - P_0) \left(\frac{P_m}{P_0}\right)^{1/\gamma + 0,14}} \quad \text{Eq. 100}$$

Avec $A = 0,418 \pm 0,015$ et $B = 0,220 \pm 0,015$.

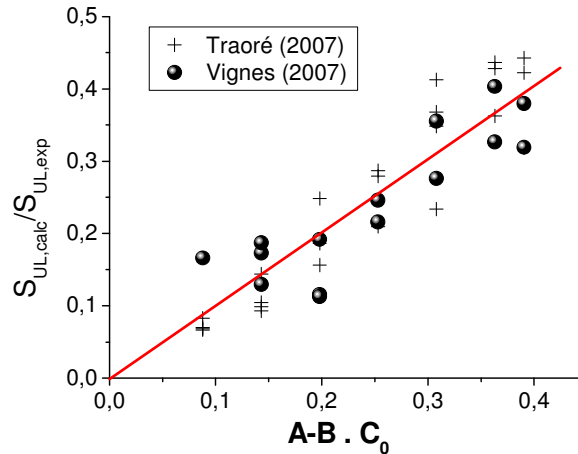


Figure 80 : Corrélation entre les vitesses de flammes calculées, les résultats expérimentaux et la concentration du nuage

A concentration fixée, $S_{UL0-exp}$ est proportionnelle à $S_{UL0-calcul}$. Le modèle de (Huang et al. 2006), qui considère que le mécanisme de propagation d'une flamme d'aluminium est régie par la conduction, représente donc bien l'évolution la sévérité d'explosion telle qu'elle a été observée dans la sphère de 20 L. Toutefois, ces considérations, qui reposent sur les mesures expérimentales que nous avons réalisées en sphère de 20 L, sont en désaccord avec :

- ❖ l'analyse de la théorie de Cassel réalisée précédemment, analyse qui montre qu'en dessous d'un diamètre de l'ordre du micromètre, la radiation joue un rôle prépondérant dans le mécanisme de propagation de la flamme,
- ❖ les résultats expérimentaux de (Proust 2004 ; Proust 2006) qui a observé que la propagation d'une flamme d'aluminium micrométrique tendait effectivement à être régie de manière significative par la radiation.

Par conséquent, il se pourrait que **la sphère de 20 L ne permette pas aux phénomènes radiatifs de prendre part significativement à la propagation de la flamme** ou tout du moins limite la radiation qui est certainement pour partie transférée directement aux parois de la sphère, lorsque la concentration du nuage n'est pas trop élevée. Les parois de la sphère, en absorbant le rayonnement radiatif, pourraient participer à la sous-estimation des paramètres de sévérité d'explosion, du moins dans le cas d'un nuage de nanoparticules d'aluminium. Toutefois, il est nécessaire de garder en mémoire que ces remarques présupposent que les hypothèses des modèles utilisés sont valables et ne biaisent pas significativement l'interprétation des résultats (homogénéité de la concentration, front de flamme non perturbé par la turbulence hydrodynamique et induite par la flamme, particules non agglomérées...).

4.2.5. Synthèse des problèmes liés à la détermination de la sévérité d'explosion d'une nanopoudre

L'évaluation de la sévérité d'explosion d'une nanopoudre en sphère de 20 L se heurte potentiellement à plusieurs problématiques. Premièrement, les poudres très sensibles, comme les nanopoudres d'aluminium, sont susceptibles d'être pré-enflammées lors de leur injection dans la sphère. Deuxièmement, le système actuel d'injection/dispersion de la sphère ne permet pas a priori une bonne désagglomération des nanoparticules. Ce point est délicat à vérifier compte tenu du fait

que tout prélèvement dans la sphère d'explosion est intrinsèquement biaisé par la réagglomération. Enfin, troisièmement, les nanopoudres, très réactives, sont susceptibles de se dégrader très rapidement au contact de l'air ambiant, modifiant leur réactivité. Typiquement, l'oxyde formée à la surface des métaux tel que l'aluminium, sont susceptibles d'avoir un effet inertant lors de l'évaluation de leur explosivité.

4.2.5.1. La pré-inflammation des nanopoudres

La pré-inflammation des nanopoudres très sensibles (comme l'aluminium) voire pyrophoriques lors de leur injection dans la sphère peut potentiellement mener à une augmentation de la température et de la pression au sein de la sphère, juste avant le déclenchement des inflammateurs ainsi qu'à une augmentation de la proportion d'oxyde et par suite à la diminution de la concentration initiale en oxygène. Cependant, on rappelle qu'expérimentalement, aucune suppression n'a été enregistrée : il est probable que tout ou partie de la chaleur produite lors de la pré-inflammation ait été transférée aux parois de la sphère. On peut donc supposer que la pré-inflammation des nanopoudres lors de l'inflammation mène seulement à une augmentation de la proportion d'alumine et par suite à une légère diminution de la concentration initiale d'oxygène. Cependant, il reste de grandes incertitudes concernant l'augmentation du rapport oxyde/métal, celui-ci dépendant très certainement de la quantité de nanopoudres initialement chargées dans le réservoir de 0,6 L de la sphère.

4.2.5.2. Dispersion des nanopoudres

L'état d'agglomération d'une poudre influence directement la sévérité d'explosion et tendrait à diminuer la violence d'explosion, comme cela a pu être montré par le passé par (Eckhoff and Mathisen, 1977/1978, dans Eckhoff, 2003) dans le cas de l'amidon. Une mauvaise dispersion des nanopoudres tendrait par conséquent à sous-estimer leur sévérité d'explosion. Cependant, l'agglomération tend également à diminuer la température d'inflammation (Trunov et al. 2006), les *échanges thermiques* entre le gaz et les particules étant diminués.

En ne tenant compte que des aspects thermiques, il apparaît que la vitesse de flamme pourrait augmenter dans une certaine mesure dans le cas de particules agglomérées. Néanmoins, l'agglomération tend également à diminuer les *échanges de matière* entre le gaz et les particules, aspects non pris en compte dans les modèles de (Huang et al. 2006) : la combustion d'un agglomérat est alors moins rapide que celle d'une particule isolée. L'agglomération tendrait alors à réduire la vitesse de flamme.

L'évolution de l'état d'agglomération des particules au cours de leur combustion, très certainement spécifique à chaque type de nanopoudres, agira alors de façon complexe sur l'évolution temporelle de la vitesse de flamme, de la turbulence du milieu et sur la radiation émise.

A minima, on peut donc considérer que le risque d'explosion d'un stockage de nanopoudre ou de nanopoudres issues d'opérations de nettoyage, peut être évalué au moyen de la sphère de 20 L.

4.2.5.3. Effet de la couche d'oxyde

Dans le cas de métaux comme l'aluminium, la couche d'oxyde peut potentiellement diminuer la sévérité d'explosion. Il est donc absolument nécessaire de réduire l'impact de la couche d'oxyde en minimisant sa quantité à la surface du métal, notamment en définissant les conditions de stockage de ces poudres réactives.

Toutefois, il est nécessaire de noter que la couche d'oxyde joue également un rôle complexe. Selon les conditions de stockage, selon la température et l'humidité, il existe différentes phases en

présence. Ces différents types d'oxydes (alumine amorphe, γ, α), en fonction de leur densité et de leur porosité, favorisent plus ou moins l'oxydation du cœur de la particule. La couche d'oxyde peut également favoriser le phénomène de spallation, si la nanoparticule métallique est soumise à un très fort gradient de température (Levitas et al. 2007).

4.2.5.4. Effet de la radiation

Lorsque la taille des particules diminue, la propagation du front de flamme est susceptible d'être régie par la radiation, notamment lorsque l'agglomération des particules est faible (cas de l'aluminium). Il est alors possible que le front de propagation accélère alors fortement, débouchant sur une détonation. La sphère de 20 L de par sa taille réduite, semble empêcher ce mode de propagation rapide (Cf. chapitre 3 § 4.2.1.4).

4.2.6. Les solutions à mettre en œuvre

4.2.6.1. Phénomène de pré-inflammation des nanopoudres

Afin de limiter, voire empêcher la pré-inflammation des nanopoudres très réactives, plusieurs solutions peuvent potentiellement être mise en œuvre :

- ❖ La première possibilité consisterait à réduire la pression d'injection. Cependant, la qualité de la mise en suspension ainsi que la vitesse de turbulence au sein de la sphère seront diminuées, ce qui peut mener à une sous-estimation de la sévérité d'explosion.
- ❖ La seconde possibilité pourrait consister à injecter les nanopoudres en pressurant le réservoir de 0,6 L sous inerte. On remarquera cependant que la richesse en oxygène sera certainement supérieure à 20%, l'équilibre thermodynamique n'étant pas atteint lors de la fermeture de la vanne d'injection, en fin de dispersion, ce qui peut aboutir à une surestimation de la violence d'explosion.
- ❖ La troisième solution pourrait consister à réaliser un traitement de surface des nanoparticules, afin d'éviter la pré-inflammation des nanopoudres. Cependant, ce traitement de surface est susceptible de modifier l'explosivité des nanoparticules.
- ❖ On pourrait également envisager d'utiliser les procédures employées lors de la détermination de la TMI thermique des poudres pyrophoriques (Matsuda et Yashima 2000) afin d'évaluer correctement la sévérité d'explosion des nanopoudres très réactives.
- ❖ Enfin, on pensera à toujours mettre le réservoir à la terre afin de faciliter l'écoulement des charges potentiellement présentes au sein de la poudre, ces charges étant susceptibles de faciliter la pré-inflammation de la poudre.

Pratiquement toute modification visant à empêcher, voire limiter, la pré-inflammation lors de l'injection des nanopoudres est susceptible de modifier la valeur « absolue » de la sévérité d'explosion. Par conséquent, il serait souhaitable de mener des études approfondies afin d'évaluer l'impact réel des méthodes proposées sur la mesure de la sévérité d'explosion.

4.2.6.2. Dispersion des nanopoudres

Si la sphère de 20 L permet de mesurer la sévérité d'explosion de nanopoudres agglomérées, elle ne permet pas de mesurer la violence d'explosion d'un nuage de nanoparticules parfaitement

dispersées, cas typiquement rencontré lors de la production des nanoparticules dans un réacteur. Par conséquent, il est nécessaire de modifier les procédures existantes afin de diminuer l'agglomération des nanopoudres :

- ❖ La pression d'injection pourra être augmentée. Cependant, on augmente alors la turbulence au sein de la sphère par rapport aux essais standards et l'on favorise la pré-inflammation des nanopoudres lors de leur injection. Dans tous les cas, l'augmentation de la pression d'injection devra être limitée afin de respecter le rapport O_2/N_2 et la pression initiale au sein de la sphère tels que fixés dans les normes. ($P_0 = 1$ bar et 20 % d'oxygène) : si on décide de remplacer l'oxygène du réservoir par de l'azote par exemple, la pression d'injection sera de 27 bars.
- ❖ Un traitement de surface pourrait également être envisagé afin de réduire l'état d'agglomération de la poudre. Cependant, cela pourrait modifier l'explosivité de cette poudre. De plus, on peut s'interroger sur l'intérêt réel d'un tel traitement dans le cas de nanopoudres : le traitement ne pourra limiter les agglomérats (forces de Van der Waals) mais ne pourra pas influencer l'état d'aggrégation de nanoparticules.
- ❖ La génération de nanoparticules in situ pourrait être également envisagée. Cependant, les méthodes actuelles nécessitent des temps relativement longs ce qui aboutit inmanquablement à l'agglomération des particules générées et à leur sédimentation.

En raison des difficultés inhérentes à la modification des procédures standards, il semble que la meilleure solution réside en la création d'un indice d'agglomération qui permettrait de mieux évaluer la pertinence des mesures réalisées en sphère de 20 L dans le cas des nanopoudres.

4.2.6.3. Effet de la couche d'oxyde

Afin de conserver la réactivité des nanopoudres, il est essentiel de les conserver dans un endroit frais et sec. Typiquement, les nanopoudres d'aluminium étaient stockées dans des sacs antistatiques sous argon, qui ont été ouverts brièvement une heure avant de réaliser les mesures expérimentales.

4.2.6.4. Effets des parois de la sphère de 20 L

La sphère de 20 L, de par ses dimensions, ne permet pas de mesurer la véritable sévérité d'explosion d'un nuage de nanoparticules parfaitement dispersées. L'évaluation de la violence d'explosion pourrait être réalisée dans un appareil de plus grande dimension, permettant à l'explosion de se développer totalement. Cependant, deux problèmes majeurs surviennent alors. Ainsi, vu le coût prohibitif des nanopoudres, la tendance serait plutôt d'essayer de miniaturiser la sphère. Réaliser des essais dans une sphère de plus grande taille va donc à l'encontre de ce principe. Enfin, développer une détonation au sein d'un tel appareillage de mesure pourrait nuire à son intégrité.

4.2.7. Les implications par rapport à la sécurité industrielle

La pré-inflammation des poudres lors de leur injection dans la sphère, l'agglomération, de mauvaises conditions de stockages sont autant de facteurs qui vont être à l'origine d'un biais plus ou moins important dans l'évaluation de la sévérité d'explosion d'une nanopoudre. Malgré ces problématiques, un point critique demeure : **la propension d'une flamme gaz/poussières à être régie par la radiation plutôt que par la conduction à mesure que la taille des particules diminue.** Cette caractéristique, mise en évidence dans le cas de l'aluminium par (Proust 2006) est

particulièrement critique du point de vue de la sécurité industrielle : **si la radiation devient prépondérante devant la conduction, alors on peut théoriquement s'attendre à une détonation.** Les conditions industrielles dans lesquelles une telle situation pourrait se manifester devront faire l'objet d'une attention toute particulière. A défaut, on peut recommander de concevoir des petites installations, qui joueront le rôle de tampon thermique, afin de prévenir toute détonation. On veillera également à ne pas récipients allongés dont le rapport L/D est supérieur à 5 et de canalisations de liaison d'enceintes, configuration pour lesquelles le régime de détonation n'est pas à exclure (Proust 1996). De façon moins dramatique, l'influence de la radiation sur le mécanisme de propagation de la flamme est cependant à l'origine d'une deuxième problématique tout aussi critique. **La radiation entraîne en effet un épaississement du front de flamme, ce qui remet en question la validité de la loi cubique :** potentiellement, même si les autres points critiques sont résolus, la sévérité d'explosion de nanoparticules, mesurée en sphère de 20 L ne serait pas directement extrapolable à d'autres volumes.

5. Références

- Andrews, G. E. and D. Bradley (1972). The Burning Velocity of Methane-Air Mixtures. *Combustion and Flame* 19 : 275-288.
- Babrauskas, V. (2006). *Ignition Handbook*. Issaquah WA, USA, Fire Science Publishers, Co-published by the Society of Fire Protection Engineers.
- Ballal, D. R. (1983). Flame propagation through dust clouds of carbon, coal, aluminum and magnesium in an environment of zero gravity. *Proceedings of the Royal Society London A* 385 : 21-51.
- Ballal, D. R. and H. Lefebvre (1979). Ignition and flame quenching of flowing Heterogeneous Fuel-Air Mixtures. *Combustion and Flame* 35 : 155-168.
- Bartknecht, W. (1989). *Dust Explosions - Course, Prevention, Protection*. Berlin Springer Verlag.
- Beckstead, M. W., B. R. Newbold, et al. (2001). A Summary of Aluminum Combustion. 50th JANNAF Propulsion Meeting, CPIA Publication 705 (1) : 201-220.
- Benkiewicz, K. and A. K. Hayashi (2002). Aluminum dust ignition behind reflected shock wave : two-dimensional simulations. *Fluid Dynamics Research* 30 (5) : 269-292.
- BIA (1997). Combustion and explosion characteristics of dusts. 13/97, BIA.
- Bird, R. B., W. E. Stewart, et al. (2002). *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons.
- Bocanegra, P. E. (2007). Experimental studies on the propagation velocity and temperature of flames in aluminum micro- and nanoparticle clouds. 21st International Colloquium on the Dynamics of explosions and reactive systems-ICDERS, Poitiers.
- Boichuk, L. V., V. G. Shevchuk, et al. (2002). Flame propagation in two-component aluminum-boron gas suspensions. *Combustion, Explosion and Shock Waves* 38 (6) : 651-654.
- Borghi, R. and M. Champion (2000). *Modélisation et Théorie des flammes*, Editions Technip.
- Caram, H. S. and N. R. Amundson (1977). Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals* 16 (2) : 171-181.
- Cassel, H. M. (1963). Some fundamental aspects of dust flames. Reports of investigations 651, Bureau of Mines.
- Cesana, C. and R. Siwek (2001). Operating instructions 20 L apparatus, Adolf Kuhner.
- Chaineaux, J. (1991). Etude bibliographique sur la caractérisation d'inflammabilité et d'explosion de l'ammoniac, INERIS.
- Dahoe, A. E. (2000). Dust explosions : a Study of flame propagation, Université de Delft.
- Dahoe, A. E., R. S. Cant, et al. (2001). On the decay of turbulence in the 20-litre explosion sphere. *Flow. Flow turbulence and combustion* 67 : 159-184.
- Dreizin, E. L. (1996). Experimental study of stages in aluminum particle combustion in air. *Combust. Flame* 105 : 541-556.
- Dreizin, E. L. and M. A. Trunov (1995). Surface phenomena in Aluminum combustion. *Combustion and Flame* 101 : 378-382.
- Eckhoff, R. K. (2003). *Dust Explosions in the process industries* (3ème édition), Gulf Professional Publishing.
- Eisenreich, N., H. Fietzek, et al. (2004). On the mechanisms of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nanoscale. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 29 (3) : 137-145.
- Esposito, E. (1995). Combustion en prémélange gazeux. *Techniques de l'Ingénieur B* 8 315.
- Essenhugh, R. H., K. M. Misra, et al. (1989). Ignition of Coal Particles : A Review. *Combustion and Flame* 77 : 3-30.
- Froeschke, S., S. Kohler, et al. (2003). Impact fragmentation of nanoparticle agglomerates. *Journal of Aerosol Science* 34 275-287.
- Genova, B., M. Silvestrini, et al. (2007). Correlations for flame speed and explosion overpressure of dust clouds inside industrial enclosures. *Journal of Loss prevention in the process industries* Article in press.
- Glor, M. (1988). *Electrostatic Hazards in Powder Handling*, John Wiley & Sons.

- Gordon, S. and B. J. McBride (1994). Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications : Part 1 : Analysis, RP-1311, NASA.
- Gordon, S. and B. J. McBride (1996). Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. Part 2 : Users Manual and Program Description, RP-1311, NASA.
- Goroshin, S., M. Bidabadi, et al. (1996). Quenching Distance of Laminar Flame in Aluminum Dust Clouds. *Combustion and Flame* 105 : 147-160.
- Goroshin, S., I. Fomenko, et al. (1996). Burning velocity in Fuel-rich Aluminum dust clouds. *Proceedings of the combustion Institute*. 26 : 1961-1967.
- Goroshin, S., M. Kolbe, et al. (2000). Flame speed in a binary Suspension of solid fuel particles. *Proceedings of the combustion Institute* 28 : 2811-2817.
- Huang, Y., G. A. Risha, et al. (2005). Analysis of nano-aluminum particle dust cloud combustion in different oxidizer environments. 43rd Aerospace sciences meeting and Exhibit, Reno, Nevada.
- Huang, Y., G. A. Risha, et al. (2005). Flame propagation in Bimodal Nano/microsized Aluminum Particles/Air Mixtures. *AIAA paper AIAA-2005-0739*.
- Huang, Y., G. A. Risha, et al. (2006). Combustion of Bimodal Nano/Micron-Sized Aluminum Particle Dust in Air. *Colloquium : Heterogeneous Combustion*.
- Huang, Y., G. A. Risha, et al. (2006). Flame propagation in Bimodal Nano/microsized Aluminum Particles/Air Mixtures. *AIAA paper AIAA-2005-0739*.
- Hull, M. (2002). Tetronics : plasma processing hold key to consistent nanopowders. *Powder Metallurgy* 45 (1) : 8-9.
- Jacobson, M., A. R. Cooper, et al. (1964). Explosibility of metal powders. Pittsburg, U.S. Bureau of Mines.
- Jaekel, G. (1924). Die Staubexplosionen. *Zeitschrift für Technische Physik* : 67-78.
- Krishenik, P. M., E. N. Rumanov, et al. (1994). Modeling of combustion wave propagation in a carbon dust/gas mixture. *Combustion and Flame* 99 (3-4,) : 713-722.
- Laforest, J. C. and J. Leleu (1981). Réactions chimiques dangereuses-Essai de prévision des risques. *Cahier de notes documentaires n°105*, INRS.
- Levenspiel, O. (1989). *The Chemical reactor omnibook*. Oregon., OSU Book stores, Inc. Corvallis.
- Levitas, V. I., B. W. Asay, et al. (2006). Melt dispersion mechanism for fast reaction of nanothermites. *Applied Physics Letters* 89.
- Levitas, V. I., M. L. Pantoya, et al. (2007). Melt dispersion versus diffusive oxidation mechanism for aluminum nanoparticles : critical experiments and controlling parameters. *Applied Physics Letters* 92.
- Lewis, B. and G. V. Elbe (1987). *Combustion, Flames, and Explosions of Gases*, Academic Press.
- Matsuda, T. and M. Yashima (2000). Ignition characteristics of zirconium dust. Research report NIIS-RR-99, National Institute of Industrial Safety.
- Mellottée, H. (1978). Combustion des métaux, prévention et lutte. *Techniques de l'Ingénieur M580* : 20.
- Mon, E. and N. R. Amundson (1978). Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle. 2. An Extension. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals* 17(4) : 313-321.
- Mulcahy, M. F. R. and I. W. Smith (1969). Kinetics of combustion of pulverized fuel : A review of theory and experiment. *Reviews of Pure Applied Chemistry* 19 : 81-108.
- Nomura, S. and T. G. Calcott (1986). Calculation of the ignition sensitivity of dust clouds of varying size distributions. *Powder Technology* 45 : 145-154.
- Park, K., D. Lee, et al. (2005). Size-Resolved Kinetic Measurements of Aluminum Nanoparticle Oxidation with Single Particle Mass Spectrometry. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (15), 7290 -7299
- Parr, T. P., C. Johnson, et al. (2003). Evaluation of advanced fuels for underwater propulsion. 39th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting.

- Pilling, N. B. and R. E. Bedworth (1923). The oxidation of metals at high temperature. *Journal of the Institute of Metals* 29 : 529-582.
- Poinsot, T. and D. Veynante (2001). *Theoretical and numerical combustion*, Edwards.
- Proust, C. (1996). Dust explosions in pipes. *Journal of Loss Prevention in the process industries* 9 (4) : 266-277.
- Proust, C. (2004). *Formation-Inflammation-Combustion des atmosphères explosives (ATEX) et effets associés*. Génie des procédés. Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine. HDR : 278.
- Proust, C. (2006). A few fundamental aspects about ignition and flame propagation in dust clouds. *Journal of Loss Prevention in the process industries* 19 : 104-120.
- Rai, A., K. Park, et al. (2006). Understanding the Mechanism of Aluminum Nanoparticle Oxidation. *Combustion Theory and Modeling* 10 : 843.
- Renoux, A. and D. Boulaud (2003). *Physique des aérosols-Partie 1. Techniques de l'Ingénieur AF3612*.
- Risha, G. A., Y. Huang, et al. (2005). Experimental Investigation of Aluminum Particle Dust Cloud Combustion. 43rd Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada.
- Roth, P., O. Brandt, et al. (1990). High temperature oxidation of suspended soot particles verified by CO and CO₂ measurements. . Twenty third Symposium on combustion, Pittsburgh, The combustion Institute.
- Rumpf, H. (1962). *Agglomeration* New York.
- Saraf, S. R., W. J. Rogers, et al. (2003). Prediction of reactive hazards based on molecular structure. *Journal of Hazardous Materials* 98 (1-3) : 15-29.
- Shanley, E. S. and G. A. Melhem (2000). A review and critique of ASTM CHETAH 4th edition. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 13 (1) : 67-68.
- Skjold, T. (2007). Review of the DESC Project. *Journal of Loss Prevention in the Process Industry*.
- Spalding, D. B. (1953). The combustion of liquid fuels. *Proceedings of the Combustion Institute* 4 : 847-864.
- Stanmore, B. R., J. F. Brilhac, et al. (2001). The oxidation of soot : a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon* 39 (15) : 2247-2268.
- Suvaci, E., G. L. Messing, et al. (2000). The Reaction-Bonded Aluminum Oxide Process : I, The Effect of Attrition Milling on the Solid-State Oxidation of Aluminum Powder. *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2) : 299-305.
- Szekely, G. A., S. R. Turns, et al. (1984). Effects of carbon-black properties on combustion of carbon-black slurry agglomerates. *Combustion and Flame* 58 (1) : 31-43.
- Torrent, J. G., I. S. Armada, et al. (1988). A correlation between composition and explosibility index for coal dust. *Fuel* 67 : 1629-1632.
- Torrent, J. G., J. C. Fuchs, et al. (1991). Improvement in the correlation between the composition index and the explosibility index for coal dust. *Fuel* 70 : 1099-1101.
- Traoré, M. (2007). *Explosions de poussières et de mélanges hybrides. Etude paramétriques et relation entre la cinétique de combustion et la violence d'explosion*. Génie des Procédés. Nancy, Nancy Université-INPL. Doctorat.
- Trunov, M. A., M. Schoenitz, et al. (2005) (a). Ignition of Aluminum Powders under different Experimental Conditions. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 30 (1) : 36-43.
- Trunov, M. A., M. Schoenitz, et al. (2005) (b). Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders. *Combustion and Flame* 140 (4) : 310-318.
- Trunov, M. A., M. Schoenitz, et al. (2006). Effect of polymorphic phase transformations in Alumina Layer on ignition of Aluminum Particles. *Combustion Theory and Modelling* 10 (4) : 603-624.
- Turns, S. R. (1996). *An introduction to Combustion : concepts and applications*, Mc Graw Hill.
- Wel, P. G. J. v. d. (1993). *Ignition and propagation of dust explosions*. Delft, Université de Delft. PhD.
- Williams, F. A. (1985). *Combustion Theory*, Addison -Wesley Publishing Company.
- Wolfhard, H. G., I. Glassman, et al. (1964). *Heterogeneous Combustion*. New York, Academic Press.
- Zeng, T. and W. B. Fu (1996). The Ratio CO/CO₂ of Oxidation on a Burning Carbon Surface. *Combustion and Flame* 107 197-210.

CHAPITRE 4 : ANALYSE DE RISQUES

Comme nous venons de le montrer au chapitre 3, les nanopoudres présentent des dangers spécifiques. La réglementation et les méthodes d'analyses de risques visant à la satisfaire sont générales. Nous allons donc proposer ici une méthodologie spécifique, reposant sur la méthode MADS/MOSAR, permettant d'évaluer les risques incendie et explosion ainsi que le risque toxicité liés à l'utilisation des nanopoudres. Nous allons nous focaliser ici sur les risques d'incendie et d'explosion mais les étapes de MADS/MOSAR que nous avons affinées ici, peuvent être reprises pour évaluer d'autres types de risque comme le risque de dispersion toxique, illustré dans un deuxième temps au travers de l'analyse de risque de la sphère de 20 L.

1. Les nanopoudres : risques incendie et explosion

L'objectif de cette partie est de proposer aux responsables de sites produisant ou bien manipulant des nanopoudres, une méthodologie d'analyse des risques incendie/explosion prenant en compte les spécificités des nanoparticules et les limites des appareillages actuels. Sur le plan industriel, cette démarche vise à répondre aux besoins réels de définition de mesures de sécurité techniques ou organisationnelles afin de permettre d'assurer l'intégrité de l'outil de production, de protéger la santé des travailleurs exposés aux nanoparticules, de réduire les risques d'exposition des populations environnantes. Appliquée à un site de production, **cette méthodologie peut apporter des réponses adaptées en termes d'actions de prévention et de protection des risques incendie et explosion liés à l'utilisation et la production de nanoparticules**. En ce sens, la méthodologie proposée pourra aider à l'application de la réglementation (L. 230-2 et R. 230-1 du Code du Travail, Document Unique d'évaluation des risques professionnels, évaluation du risque chimique décret n° 2003-1254 de 2003), **ce qui est relativement difficile en l'état actuel des connaissances**.

En se basant sur cette méthodologie, l'analyse des risques incendie et explosion liés à la production et à l'utilisation des nanopoudres d'aluminium a été réalisée avec l'industriel QinetiQ-QNL, partenaire du projet européen intégré NANOSAFE 2. Si cette étude n'est pas présentée ici en tant que telle et dans son intégralité pour des raisons de confidentialité, en revanche nous allons donner un exemple d'application de cette méthodologie générale sur site de production de nanopoudre d'aluminium illustratif. Enfin, nous exposerons quelques exemples de bonnes pratiques à mettre en œuvre lors de l'utilisation d'un procédé de production d'aluminium nanométrique par plasma chaud notamment, afin de donner quelques pistes pour l'évaluation des risques de sites de production de nanopoudres très réactives.

1.1. Méthodologie proposée d'analyse des risques incendie et explosion

L'analyse des risques incendie et explosion liés à l'utilisation et la production de nanoparticules nécessite successivement l'identification des dangers au niveau des produits, du poste de travail et du procédé ; nous devons ensuite réaliser l'évaluation des risques, leur hiérarchisation, la définition de seuils de criticité qui conduit à la mise en place de plans d'actions appropriés visant à réduire le niveau de risque à une valeur acceptable pour l'ensemble des acteurs.

La démarche adoptée pour mener à bien l'analyse des risques incendie et explosion des nanoparticules s'articule en quatre étapes principales :

- ❖ La collecte et la synthèse des données techniques nécessaires au déroulement de l'analyse de risques : (retour d'expérience, fiches de sécurité ou données approchantes...). Dans cette étape, nous nous sommes appuyés notamment sur les connaissances acquises concernant la réactivité et l'explosivité des nanopoudres, ainsi que sur le retour d'expérience propre à l'industriel.

- ❖ L'identification des dangers incendie et explosion liés à l'élaboration et la manipulation des nanopoudres. Cette étape permet alors de quantifier les probabilités de présence et la durée d'une atmosphère explosible, de la probabilité de présence des sources d'inflammation potentiellement présentes ainsi que les effets possibles d'un incendie et d'une explosion de nanoparticules.
- ❖ La cotation du niveau de criticité et la hiérarchisation des risques en fonction de son niveau d'acceptabilité. Les différents paramètres doivent être pondérés afin d'établir un niveau de criticité ; ceci sera entre autres réalisé au travers de la perception du risque de chacun des acteurs participant à l'analyse de risques et leurs expériences qui sont des éléments incontournables en vue de la définition d'un niveau d'acceptabilité du risque, ce qui rend le travail de groupe incontournable.
- ❖ La définition des plans d'actions et des barrières de sécurité : En fonction des niveaux de risques définis dans l'étape précédente et de la criticité des scénarios incendie et explosions, des barrières pourront être validées, qualifiées et quantifiées. L'étape de quantification et qualification des barrières dépendra essentiellement des connaissances techniques qui auront été recueillies durant l'étape d'évaluation des risques. L'étude permettra a priori de fixer les niveaux de sécurité minimums en fonction de la hiérarchisation des scénarios.

Cette démarche, propre aux analyses de risques en général, reprend donc les principales étapes du module A de la méthodologie MOSAR (Cf. Chapitre 1 § 3.2), véritable boîte à outils qui nous a permis de structurer notre démarche.

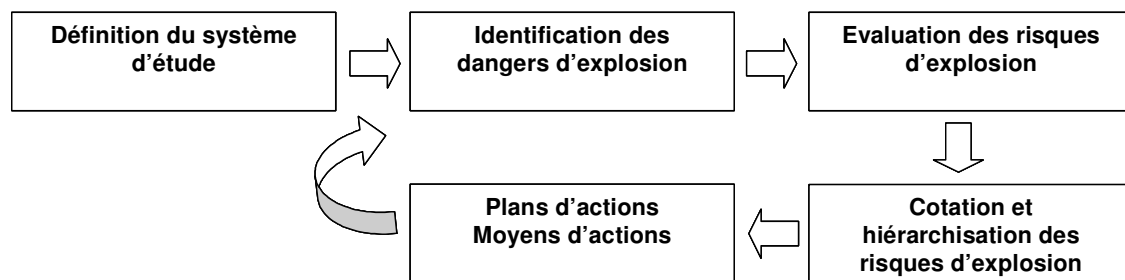


Figure 81 : Démarche générale propre à l'analyse de risque

Afin de pouvoir évaluer de façon efficace le risque incendie et explosion lié à la production et la manipulation de nanopoudres d'aluminium, nous nous appuierons sur la directive ATEX 1999/92/CE ainsi que la méthodologie d'analyse des risques chimiques proposée par l'INRS-CNPP (Vincent et al. 2005).

La méthodologie d'évaluation des risques incendie et explosion décrite ici se veut simple et synthétique afin de pouvoir être appliquée à plusieurs types d'installations. Elle ne se limitera pas à l'évaluation des risques incendie et explosion au poste de travail mais englobera également les risques propres au procédé.

1.1.1. Etape 1 : collecte des informations et identification des dangers

La collecte des informations relatives aux installations permet de déterminer les conditions d'utilisation et de fonctionnement. Cette démarche peut être assimilée à une analyse fonctionnelle, permettant d'identifier « l'utilisation conformément à leur destination » des installations, telle que prévue par le constructeur ou l'installateur, ce qui met en évidence les limites des installations. Elle consiste à décrire les différentes étapes du procédé analysé, de façon à comprendre correctement le fonctionnement des équipements et les différentes étapes dans la production des nanopoudres. Durant cette étape, il est utile de disposer pour chaque entité de la liste des équipements ainsi que

d'un plan d'implantation, du descriptif des fonctions des différents équipements, de la liste des opérations effectuées sur chaque équipement, des procédures et modes opératoires, des plans de maintenance et de nettoyage, de la description du système de commande, des emplacements des postes de travail, etc.

Les caractéristiques recueillies sur les équipements constituant chaque entité permettent alors d'identifier et de caractériser les endroits où peuvent être présentes des poussières nanométriques, les sources d'inflammation ainsi que les effets potentiels d'un incendie et d'une explosion. On prendra garde à ne pas oublier les zones où des nanoparticules peuvent être générées par accident par exemple par combustion de microparticules.

A l'issue de cette étape, on disposera de la description des opérations réalisées pour chaque entité et des conditions de fonctionnement en mode normal ainsi que durant les différents transitoires (démarrages, arrêts, maintenances, etc.).

En complément, il est absolument nécessaire de décrire les mesures de prévention et de protection existantes, d'ordre technique et organisationnel, mises en place afin de prévenir les risques d'incendie et d'explosion et de protéger les opérateurs et les installations contre les effets d'une explosion. Il est également nécessaire de décrire les différentes mesures prises en cas de défaillance.

1.1.2. Etape 2 : Evaluation des risques d'incendie et d'explosion

1.1.2.1. Détermination de la probabilité d'occurrence d'une explosion de poussières

La fréquence d'occurrence d'une explosion de poussières peut être déterminée en prenant en compte la probabilité de présence et la durée d'une atmosphère explosible de poussières ainsi que la probabilité d'inflammation de cette atmosphère explosible.

1.1.2.1.1. Détermination de la probabilité de présence et la durée d'une atmosphère explosible

L'arrêté du 8 juillet 2003 (décret 2002 du 24 décembre 2002 de la directive ATEX 1999/92/CE) prévoit le classement des emplacements dangereux en zones, en fonction de la fréquence et de la durée d'une atmosphère explosible, et donne les définitions nécessaires au classement des zones à risque d'explosion. En considérant plus spécifiquement les atmosphères explosibles poussiéreuses, on propose alors de déterminer le score de la probabilité d'apparition d'une atmosphère explosible de poussières nanométriques à partir de la grille suivante (tableau 33).

Les couches, dépôts et tas de poussières combustibles doivent être traités comme toute autre source susceptible de former une atmosphère poussiéreuse.

Afin de déterminer les zones dangereuses, il convient de considérer respectivement la concentration minimale d'explosion (CME) des nanopoudres considérées ainsi que la concentration limite en oxygène (LOC) pouvant conduire à la combustion du nuage combustible. Si la concentration massique du nuage de nanoparticules est inférieure à la CME ou si la concentration en oxygène du milieu est inférieure à un tiers de la concentration limite en oxygène on peut alors conclure à l'absence de zones dangereuses en fonctionnement normal. Afin de contrôler si ces conditions sont remplies, plusieurs approches peuvent être considérées. Il est par exemple possible de recourir à une mesure de concentration in situ (oxygène, nanoparticules), à un calcul ou en encore à une détermination forfaitaire en se basant sur des cas types, des normes ou des textes réglementaires liés à des équipements et des procédés spécifiques et bien identifiés.

Score	Zone ATEX	Critère de classification
0	Pas de zone	Pas de présence de nuages de poussières explosibles
1	22	Emplacement où une atmosphère explosible sous forme de nuage de poussières combustibles est susceptible de se présenter occasionnellement en fonctionnement normal
2	21	Emplacement où une atmosphère explosible sous forme de nuage de poussières combustibles est susceptible de se présenter occasionnellement en fonctionnement normal.
3	20	Emplacement où une atmosphère explosible sous forme de nuage de poussières combustibles est présente dans l'air en permanence ou pendant de longues périodes ou fréquemment en fonctionnement normal.

Tableau 33 : Détermination du score de la probabilité d'apparition d'une atmosphère explosible.

Ces différentes approches posent cependant de nombreux problèmes. En ce qui concerne la détermination par la mesure, la mesure directe de la concentration en oxygène ou de la concentration en nanoparticules permet en théorie de déterminer le caractère explosif d'une atmosphère poussiéreuse. **Cependant, les appareillages actuels (CNC, électromètre, compteur optique, SMPS, ELPI) sont mal adaptés à la mesure des nanoparticules en forte concentration (10^7 particules/L au maximum) (Afsset 2008).** Dans tous les cas, la représentativité des mesures serait discutable (température, pression, humidité, niveau d'agglomération, mesure de concentration ponctuelle, etc.). Les mesures effectuées seraient ainsi difficiles à comparer aux valeurs de CME de la poussière et concentration limite en oxygène (LOC) généralement déterminées à pression et température ambiante, du fait de la limitation des appareillages et pour un niveau d'agglomération donné. De plus, les appareils de mesure O_2 /particules sont inadaptés aux conditions régnant lors d'une situation accidentelle. Enfin, les unités de production semi-industrielles ne sont généralement pas axées sur la production d'un seul type de nanopoudres, ce qui nécessite un recalibrage des appareillages de mesure.

En ce qui concerne la détermination par le calcul : il n'est actuellement pas possible de mettre en œuvre ce type d'approche, vu la complexité des calculs de dispersion et de la dynamique d'un nuage de nanoparticules. Cependant, un calcul simplifié est susceptible de donner un premier ordre de grandeur. Enfin, en ce qui concerne la détermination forfaitaire : bien qu'il soit possible de s'inspirer dans certains cas des pratiques mises en place classiquement dans le domaine pharmaceutique, on ne dispose pas à l'heure actuelle d'un retour d'expérience suffisant pour permettre le traitement d'entités de base produisant des nanoparticules.

1.1.2.1.2. Détermination de la probabilité d'inflammation de cette atmosphère explosible

On rend compte de la probabilité de présence d'une source d'inflammation dont le pouvoir d'inflammation est suffisant pour enflammer les produits présents dans l'entité concernée, au regard de la température minimale d'inflammation TMI en couche et/ou en nuage ou de l'énergie minimale d'inflammation EMI.

Afin de déterminer la probabilité de présence d'une source d'inflammation, la norme NF EN 1127-1 (1997) considère trois niveaux de danger :

- ❖ Les sources d'inflammation possible en fonctionnement normal

- ❖ Les sources d'inflammation possible en cas de dysfonctionnement
- ❖ Les sources d'inflammation possible en cas de dysfonctionnement rare

Les différentes sources d'inflammation prises en compte peuvent être établies à partir de l'analyse de la grille 1 de la méthodologie de MOSAR (Cf. chapitre 1 § 3.2) : les sources de danger susceptibles d'enflammer une poudre sont alors recensées. Typiquement, les 14 sources d'inflammation listées par la norme (NF EN 1127 1997) sont retrouvées. Ces sources d'inflammation sont listées dans le tableau 34.

Sources d'inflammation	Remarques	Paramètres de sensibilité d'explosion
Surfaces chaudes	La température de la surface doit être comparée avec la TMI en couche et en nuage des nanopoudres	TMI
Flammes et gaz chauds (incluant les particules chaudes)	Dès lors qu'une atmosphère explosible est en contact avec une flamme, celle-ci constitue une source d'inflammation active	TMI
Étincelle d'origine mécanique	Elles peuvent résulter de l'impact ou de la friction entre deux pièces métalliques. Cette source peut être active pour tout type d'atmosphère explosible	EMI
Matériel électrique	Cette source peut être active pour tout type d'atmosphère explosible. Il y a lieu d'examiner la conformité aux normes correspondantes.	EMI
Courants électriques vagabonds, protection contre la corrosion métallique	Ces courants peuvent être à l'origine d'échauffements ou d'étincelles entre parties métalliques. Il s'agit d'une source potentiellement active pour tout type d'atmosphère explosible.	TMI et EMI
Électricité statique		EMI
Décharges en aigrette	Sources considérées comme actives pour les gaz, vapeurs et aérosols, mais d'énergie faible (typiquement quelques mJ). Ces sources ne sont pas retenues dans le cas de produits pulvérulents de taille micrométrique, au regard des valeurs élevées de leurs EMI (Cf. chapitre 2 § 4.2.2) mais doivent parfois être considéré dans le cas de produits pulvérulents de taille nanométrique dont l'EMI est relativement basse (< 1 mJ)	
Décharges glissantes de surface	Sources actives pour les gaz, vapeurs et aérosols ainsi que les produits pulvérulents en raison de la forte énergie libérée par ce type de décharges (quelques J)	
Décharges de cône	Ces types de décharge ne concernent que les produits pulvérulents. L'énergie libérée pendant la décharge varie de quelques mJ à quelques dizaines de mJ.	
Décharge étincelle	Sources actives pour les gaz, vapeurs et aérosols ainsi que les produits pulvérulents en raison de la forte énergie libérée par ce type de décharges (quelques dizaines de mJ à quelques centaines de mJ en fonction de la capacité des conducteurs et de leur différence de potentiel)	EMI

Foudre	La foudre provoque l'inflammation de toute atmosphère explosive par effet direct. On peut noter que la foudre peut également constituer une source d'inflammation active par effet indirect en induisant des surtensions dans les équipements	EMI
Ondes électromagnétiques radiofréquence (RF) de 10^4 Hz à 3.10^{12} Hz	Des parties métalliques soumises à un champ électromagnétique peuvent être le siège d'étincelles, par effet d'antenne. Cette source peut être active pour tout type d'atmosphère explosive.	EMI
Ondes électromagnétiques de 3.10^{12} Hz à 3.10^{15} Hz (bande des ultraviolets aux micro-ondes, incluant les lasers)	Ces ondes peuvent provoquer un échauffement du produit constituant l'atmosphère explosive ou d'un matériau à proximité par absorption et devenir une source d'inflammation active pour tout type d'atmosphère explosive	
Rayonnements ionisants	Une inflammation peut résulter d'un échauffement par absorption du rayonnement, ou encore d'une décomposition chimique conduisant à la formation de composés instables. Ce type de source peut être actif pour tout type d'atmosphère explosive.	TMI
Ultrasons	De nouveau, une inflammation peut résulter d'un phénomène d'absorption et d'auto-échauffement associé.	TMI
Compression adiabatique et ondes de choc	L'élévation de température résultant de l'augmentation de la pression peut être suffisante pour enflammer tout type d'atmosphère explosive.	TMI
Réactions exothermiques, comprenant l'auto-inflammation des poussières	Il y a lieu d'étudier les risques de réaction auto-catalytiques des produits présents dans les installations ainsi que les risques d'auto-échauffement des produits pulvérulents par fermentation ou par oxydation. Il faut également tenir compte de la chaleur de réaction dégagée par les réactions chimiques mises en œuvre.	TMI

Tableau 34 : Sources d'inflammation d'après la norme EN-1127 1998

Industriellement, les sources d'inflammation les plus couramment rencontrées sont les surfaces chaudes, les flammes et gaz chauds, les étincelles d'origine mécanique, le matériel électrique et l'électricité statique. Dans le cadre d'une étude du risque incendie et explosion de nanopoudres, il est cependant essentiel de noter que lors de l'évaluation du risque incendie/explosion de produits pulvérulents de taille micrométrique, **on considère généralement que les décharges en aigrette ne sont pas capables d'enflammer le nuage de poussières alors qu'il a été montré dans le cadre du projet NANOSAFE 2 que les décharges en aigrette pouvaient enflammer un nuage d'aluminium nanométriques dont l'énergie minimale d'inflammation est inférieure à 1 mJ.** De même, la conformité du matériel électrique doit être considérée avec prudence lorsque l'on évalue la probabilité d'inflammation d'une atmosphère explosive de nanoparticules. **La définition du degré de protection d'un matériel**, telle qu'exprimée dans la norme EN 60529, **n'est en effet plus valable car** cette norme stipule que **les essais de pénétration des poussières dans le matériel doivent être réalisés avec du talc d'une granulométrie de 50 micromètres**, ce qui reste très supérieur à la granulométrie des nanopoudres. **Les directives et normes dans ce domaine doivent donc être revues.**

A partir de ces différentes considérations, on se propose de caractériser les sources d'inflammation d'un nuage de nanoparticules à partir du tableau de classification proposée par la méthodologie

INRS-CNPP d'évaluation du risque chimique (tableau 35). Au sein d'une même entité, lorsque plusieurs sources d'inflammation sont en présence, on retiendra la source d'inflammation présentant le score le plus élevé.

Score	Sources d'inflammation
0	Absence de source d'inflammation
1	Source accidentelle extérieure ou d'origine naturelle (malveillance ou phénomène naturel)
2	Source d'allumage due à un dysfonctionnement, à une usure, à une erreur de manipulation... (incident électrique par exemple)
3	Présence liée à des opérations de maintenance (travaux par points chauds) Source d'allumage liée à l'apparition d'électricité statique (Transfert/chargement de matières organiques ou de produits inflammables) Fonctionnement occasionnel (présence de poste de charge d'accumulateurs ou d'appareils de chauffage d'appoint)
4	Présence occasionnelle d'une source d'allumage lié au procédé (phase de chauffage des équipements pour le nettoyage, opérations de thermosoudage, thermorétractage, etc.) ou non lié au procédé (fumeurs)
5	Présence permanente d'une source d'allumage (flammes nues, surfaces chaudes, etc.)

Tableau 35 : Détermination de la présence de sources d'inflammation

1.1.2.1.3. Détermination de la probabilité d'occurrence d'une explosion de poussières

La combinaison de la probabilité de présence d'une atmosphère explosive et de la probabilité d'inflammation de cette atmosphère explosible permet de déterminer une probabilité semi quantitative d'occurrence d'une explosion de poussières, de 1 (la plus faible) à 15 (la plus élevée) selon la grille d'estimation suivante (tableau 36). L'ensemble de la démarche adoptée ici afin de déterminer de manière semi-qualitative la vraisemblance d'explosion d'une atmosphère explosible est résumée par la figure 82.

Probabilité d'explosion ATEX = Probabilité d'inflammation d'une ATEX x Probabilité de formation d'une ATEX

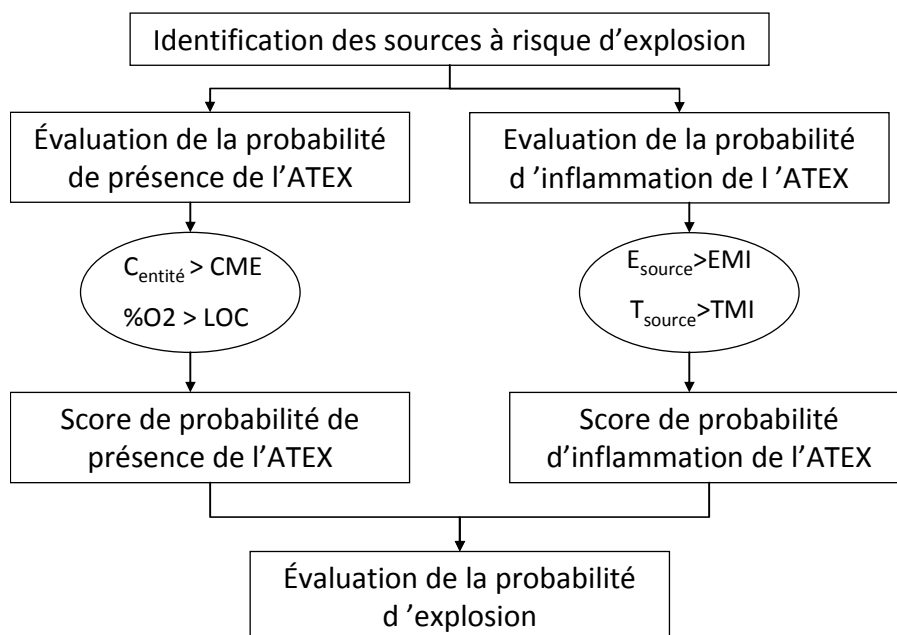


Figure 82 : Principales étapes menant à la détermination de la probabilité d'occurrence d'une explosion d'atmosphère explosible

		« Probabilité » de présence d'une atmosphère explosible		
		Zone 22	Zone 21	Zone 20
		1	2	3
« Probabilité » d'inflammation de l'ATEX	1 Source accidentelle extérieure	1	2	3
	2 Source d'inflammation possible en cas de dysfonctionnement rare (usure, erreur de manipulation...)	2	4	6
	3 Source occasionnelle non liée au procédé (transfert, maintenance, travaux)	3	6	9
	4 Source occasionnelle liée au procédé	4	8	12
	5 Source d'inflammation présente en fonctionnement normal de manière permanente	5	10	15

Tableau 36 : Grille d'estimation de la vraisemblance d'une explosion de poussières

1.1.2.2. Détermination de la gravité d'une explosion

Afin de déterminer les effets possibles d'une explosion, il est nécessaire de considérer la quantité de poussières mises en jeu, les caractéristiques de réactivité et d'explosivité des nanopoudres considérées ainsi que les caractéristiques du procédé. Parmi les méthodes les plus utilisées afin d'évaluer les effets de surpression d'une explosion, il existe notamment la méthode multi-énergies du TNO ou encore ma méthode dite de l'équivalent TNT, largement utilisée et relativement simple à employer, bien que cette dernière présente plusieurs limitations (Laurent 2003). Ainsi, le rendement d'explosion $\alpha_{\text{explosion}}$ en milieu non confiné de 10 % appliqué à « l'équivalent TNT » résulte d'une étude qui en réalité s'appuie exclusivement sur l'analyse d'accidents réels mettant en jeu des gaz inflammables ; le choix d'un rendement global cache des réalités bien diverses comme la quantité de combustible ayant effectivement participé à l'explosion, le degré de conversion de l'énergie de l'explosion en pression, les différences entre les ondes de chocs issues de la détonation d'un explosif de type TNT et celles qui sont produites d'autres régimes de combustion, etc. Enfin, la détermination de la quantité de poussières offerte à la combustion est particulièrement complexe dans l'état actuel des connaissances.

Cependant, malgré ces divers défauts, nous allons considérer que la méthode de l'équivalent TNT va nous permettre d'évaluer globalement mais de façon relativement correcte la gravité d'une explosion.

Dans un premier temps, en considérant dans un cas potentiellement majorant que le rendement de l'explosion de poussières nanométriques est proche de celui d'un gaz, soit 10 %), on évalue la masse équivalente TNT m_{TNT} de la nanopoudre considérée selon l'équation suivante :

$$m_{\text{TNT}} = \alpha_{\text{explosion}} \cdot \frac{m_{\text{nano}} \cdot \Delta H_r^0}{E_{\text{TNT}}} \quad \text{Eq. 101}$$

où m_{nano} est la masse de nanopoudre considérée, ΔH_r^0 l'enthalpie de combustion. Typiquement, dans le cas de l'aluminium, l'enthalpie d'oxydation ΔH_r^0 est de 31 MJ par kg d'aluminium oxydé et l'énergie libérée par un kilogramme de TNT (TriNitroToluène) est de $E_{\text{TNT}} = 4,69 \text{ MJ/kg}$.

En fonction de la quantité de poussières nanométriques considérée exprimée en équivalent TNT, on associe alors un score de criticité pour des plages spécifiques selon le tableau 37.

Score	Masse équivalente de TNT (kg)
1	< 0,05
2	0,05 - 0,5
3	0,5 - 1
4	1 - 5
5	> 5

Tableau 37 : Score de criticité associé à la quantité de poussières nanométriques

En se reportant à l'abaque TM5-1300 (TM5-1300 1990), on peut alors déterminer un ordre de grandeur de la surpression aérienne qui se produira suite à une explosion. En s'aidant de l'arrêté du 29 septembre 2005 relatif à l'évaluation et à la prise en compte de la probabilité d'occurrence, de la cinétique, de l'intensité des effets et de la gravité des conséquences des accidents potentiels dans les études de dangers des installations classées soumises à autorisation (JO n° 234 du 7 octobre 2005), qui fixe les seuils correspondants aux effets sur les systèmes matériels et humains, on peut alors déterminer les effets de l'explosion, pour une distance donnée.

Toutefois, cette démarche ignore les impacts dus aux fragments et ne tient pas compte du développement potentiel d'explosions secondaires, ces deux phénomènes aggravant potentiellement les effets de l'explosion. Afin de mieux apprécier les effets de surpression de l'explosion, il convient par conséquent de prendre en compte la sévérité d'explosion via le K_{st} . De manière classique, nous pouvons relier la sévérité d'explosion aux classes d'explosivité des poudres (St), selon le tableau 38.

Score	K_{st} (bar.m.s ⁻¹)
1	1 – 200
2	201 – 300
3	> 300

Tableau 38 : Evaluation de la sévérité d'explosion

La combinaison du score de criticité relatif à la masse de produit exprimée en équivalent TNT ainsi que la prise en compte de la sévérité d'explosion permet de déterminer la gravité d'explosion d'une atmosphère explosible de poussières nanométriques, de 1 (la plus faible) à 15 (la plus élevée) selon la grille d'estimation suivante :

		K_{st}		
		St1	St2	St3
		1	2	3
Masse équivalente TNT (kg)	1 < 0,05 kg	1	2	3
	2 0,05 – 0,5 kg	2	4	6
	3 0,5 – 1 kg	3	6	9
	4 1 – 5 kg	4	8	12
	5 > 5 kg	5	10	15

Tableau 39 : Grille d'estimation de la gravité d'explosion

L'ensemble de la démarche présentée afin de déterminer de manière semi-qualitative la gravité de l'explosion d'une atmosphère explosible (ou ATEX) de poussières nanométriques est résumée par la figure 83.

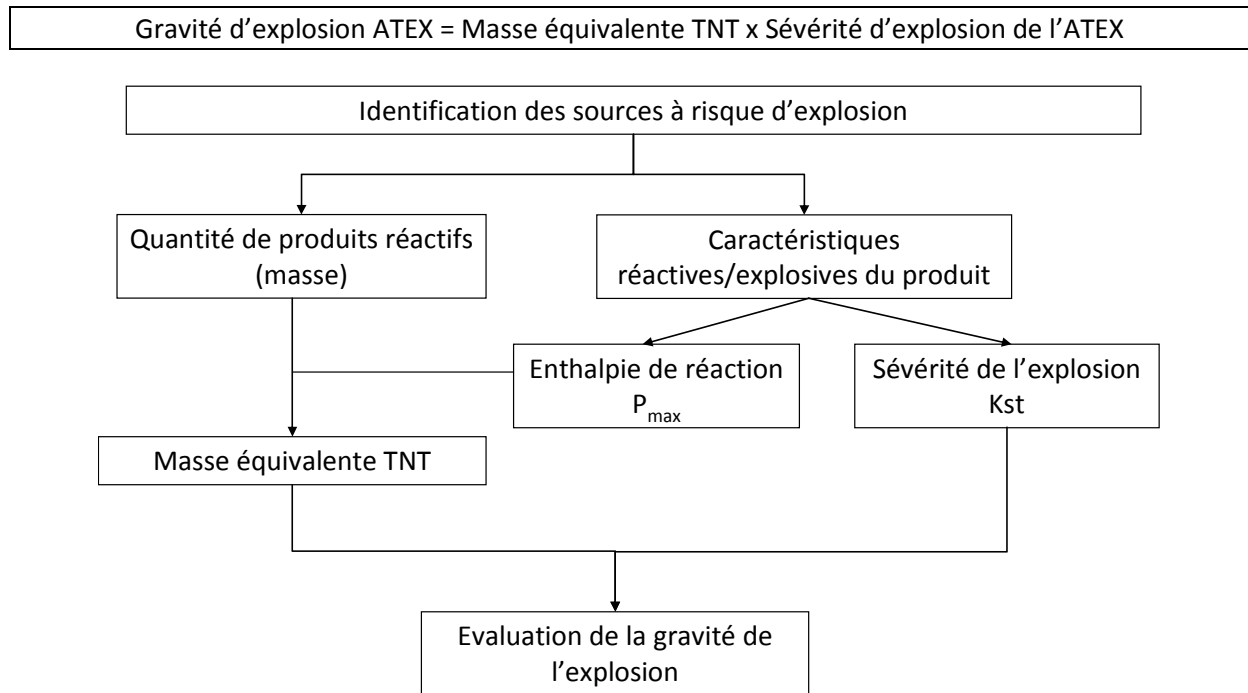


Figure 83 Principales étapes menant à la détermination de la gravité de l'explosion d'une atmosphère explosible

1.1.2.3. Détermination de l'impact des mesures de gestion des risques incendie et explosion

Après avoir listé les mesures d'ordre technique ou organisationnel existantes visant à prévenir les risques d'inflammation et d'explosion et à protéger les opérateurs ainsi que les installations, il est absolument nécessaire de s'intéresser à leur adéquation, à leur efficacité, au maintien de leurs performances au cours du temps ainsi qu'aux possibilités de neutralisation (ou incitation à le faire) ou de contournement des mesures de sécurité pour diverses raisons comme le ralentissement de l'activité, les difficultés à les utiliser ou la mauvaise connaissance ou leur mauvaise compréhension.

On manque actuellement de recul pour pouvoir évaluer correctement l'efficacité des barrières de sécurité vis-à-vis du risque d'inflammation et d'explosion de nanopoudres car des barrières techniques efficaces pour prévenir et protéger le personnel et les installations d'une explosion de poudres micrométriques peuvent ne pas être adaptées pour réduire le risque d'explosion de nanopoudres. Toutefois, il demeure essentiel d'évaluer globalement les performances des barrières de sécurité identifiées afin de déterminer le plus correctement possible le risque d'explosion d'une atmosphère explosible de nanoparticules. Dans cette optique, on se propose d'évaluer le degré de confiance que l'on peut accorder aux moyens de prévention, de protection et de mitigation mis en place selon le tableau de classification suivant (tableau 40). Dans le cadre de cette démarche, il sera possible de s'appuyer sur l'annexe : « Les barrières de prévention et de protection contre le risque ATEX » qui recense de manière brève les principales limitations de moyens de prévention et de protection classiques vis-à-vis des nanoparticules.

Score	Niveau de confiance des barrières de sécurité
4	Niveau de confiance élevé
3	Niveau de confiance moyen
2	Niveau de confiance bas
1	Absence d'efficacité des barrières

Tableau 40 : Score proposé pour qualifier le niveau de confiance des barrières de sécurité

1.1.3. Etape 3: Hiérarchisation des risques d'explosion

La méthode d'évaluation des risques présentée précédemment est appliquée pour chaque entité identifiée, pour chaque phase de vie. Dans le cas d'une entité procédé, on considérera ainsi les phases suivantes :

- ❖ Conception (phase d'essais),
- ❖ Démarrage du procédé,
- ❖ Arrêt du procédé,
- ❖ Défaillance du procédé,
- ❖ Maintenance du procédé,
- ❖ Nettoyage du procédé,
- ❖ Remplissage du réacteur,
- ❖ Vidange du procédé,
- ❖ Démontage/démantèlement du procédé.

On peut alors définir pour chaque entité et chaque phase du procédé un indice de criticité du risque d'explosion déterminé tel que :

$\text{Indice de risque ATEX} = (\text{Probabilité d'explosion} \times \text{Gravité d'explosion}) / (\text{Niveau de confiance des barrières})$
--

La détermination de ce score de risque permet de hiérarchiser les priorités pour mettre en place les actions adéquates. Le niveau de priorité des actions à mener est défini dans le tableau 41.

Score de criticité	Priorité
< 50	Basse
50 - 200	Moyenne
> 200	Haute

Tableau 41 : Hiérarchisation des priorités par rapport au score de criticité

Suivant l'ordre de priorité, des actions doivent être prises afin de réduire le risque d'incendie et d'explosion à un niveau acceptable à définir (par exemple un niveau de priorité faible). Les différentes actions à mener consisteront au renforcement des barrières techniques ou organisationnelles, en privilégiant la réduction des risques à la source.

A partir de l'ensemble de ces considérations, nous allons maintenant nous focaliser sur l'étude du risque d'inflammation et d'explosion des nanopoudres d'aluminium au sein d'une unité de production industrielle.

1.2. Un exemple d'application de la méthode d'analyse de risque proposée

1.2.1. Description d'une installation industrielle type

Nous allons considérer qu'une installation industrielle type de production de nanopoudres d'aluminium est constituée respectivement d'une unité de production, d'une cabine à flux laminaire, d'une zone de stockage et que nous disposons d'un aspirateur industriel.

Afin de réduire l'exposition des travailleurs aux nanoparticules, l'unité d'aspiration doit être placée en dehors des installations. L'aspirateur industriel n'est donc pas concerné par l'analyse de risques

d'atmosphères explosibles. Quelques recommandations sont cependant mises en avant dans la partie «Quelques exemples de bonnes pratiques à mettre en œuvre ».

Afin de réduire l'exposition potentielle des travailleurs aux nanoparticules, l'unité d'aspiration est placée en dehors des installations. L'aspirateur industriel n'est donc pas concerné par l'analyse de risque ATEX. Quelques recommandations sont cependant mises en avant dans le paragraphe § 1.3.

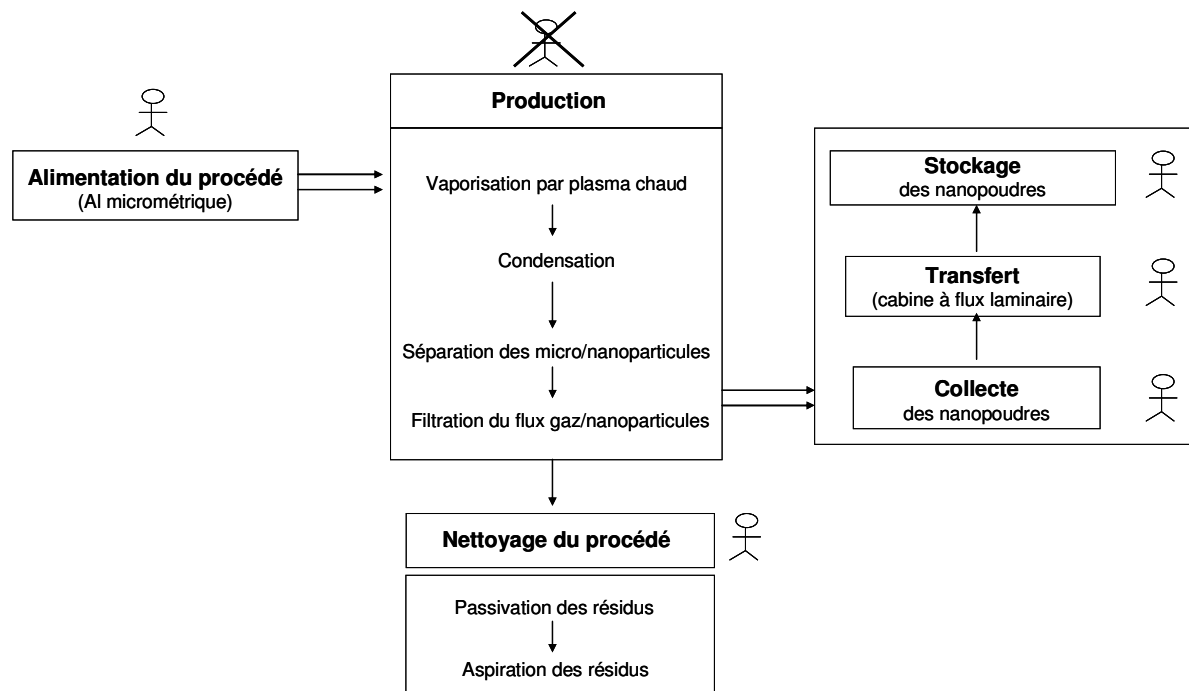


Figure 84 : Schéma bloc des différentes étapes nécessaires à la production et au stockage des nanopoudres.

Afin de rendre cet exemple pédagogique, certains éléments du procédé original ont été modifiés. Cette analyse ne retranscrit donc pas de facto l'analyse de risque originale réalisée sur le procédé.

Afin de fabriquer des nanopoudres d'aluminium, on alimente le procédé plasma chaud par des poudres micrométriques d'aluminium (figure 84). L'aluminium est alors vaporisé puis refroidi rapidement pour former des nanoparticules d'aluminium. Ces nanoparticules sont ensuite séparées des particules micrométriques via plusieurs cyclones, l'aluminium nanométrique étant finalement collecté via un filtre à manches. L'argon, débarrassé des nanoparticules, est rejeté à l'extérieur des installations.

Afin de définir les zones ATEX au niveau de l'unité de production, il est nécessaire d'identifier dans un premier temps les différentes phases de fonctionnement du procédé :

- ❖ L'alimentation du procédé par des poudres micrométriques.
- ❖ Le fonctionnement du procédé proprement dit
- ❖ La vidange du procédé et la récupération des nanopoudres.
- ❖ Le nettoyage du procédé.

Lors du fonctionnement du procédé, les opérateurs ne sont pas présents. Cette phase ne fera donc pas l'objet d'une analyse de risque ATEX mais doit être l'objet d'une analyse de risque procédé, analyse qui n'est pas présentée dans le cadre de ce rapport. Nous présenterons néanmoins quelques recommandations dans le paragraphe § 1.3.

1.2.2. Analyse du risque ATEX lors de l'alimentation du procédé

L'opérateur verse de l'aluminium micrométrique dans la trémie d'alimentation. Lors de cette opération, un nuage d'aluminium peut se former. En l'absence de système d'extraction, un nuage de poussières d'aluminium peut se former au-delà de la trémie. En situation dégradée, nous pouvons envisager qu'un sac puisse être transpercé, provoquant la formation d'un nuage d'aluminium.

Dans ces conditions, une zone ATEX de type 21 peut être assignée à la zone entourant l'ouverture de la trémie. L'intérieur de la trémie peut être classée en zone 20 en raison de la présence permanente d'une atmosphère explosible. Ces atmosphères explosibles sont susceptibles d'être enflammées par des décharges électrostatiques ou des étincelles mécaniques. Compte tenu de l'équipement de l'opérateur, nous pouvons attribuer un score de 2 au risque d'inflammation de l'atmosphère explosible. La probabilité d'occurrence d'explosion est alors considérée égale à 4.

La quantité de poudre manipulée n'est que de quelques kilogrammes. Le score de quantité équivalent TNT oscille entre 3 et 4. Un score majorant de 4 sera alors attribué. La violence d'explosion d'un nuage de poussières d'aluminium micrométrique est généralement classé St2 ou St3. Dans ces conditions, nous attribuerons un score de 12 à la gravité d'explosion.

Enfin, compte tenu du fait que les barrières de sécurité ont été largement validées dans le cas de poudres micrométriques, nous pouvons considérer que leur niveau de confiance est élevée (score de niveau 4).

Compte tenu de ces divers éléments, le score de criticité attribué au risque d'explosion lors de l'alimentation du procédé par de l'aluminium micrométrique est de 12.

Les données pertinentes ont été rassemblées dans le tableau 42 et l'évaluation du risque d'explosion à ce poste et résumée dans le tableau 43.

Opérateur	Equipé de protections (gants, combinaison, chaussures) antistatiques reliés à la terre. Pas d'outils étincelants ni isolants.
Quantité d'aluminium manipulée	Quelques kilogrammes
Diamètre des particules d'aluminium	Aluminium micrométrique
Description du système d'alimentation	Trémie d'alimentation ne présentant pas de système d'extraction
Description de l'opération	Chargement du procédé

Tableau 42 : Données propres au poste de travail-Alimentation du procédé

Trémie d'alimentation chargée par un opérateur						
	Masse TNT	Sévérité d'explosion	Zone ATEX	Source d'inflammation	Niveau de confiance de la barrière	Risque d'explosion
Données	0,5-5 kg	St ₂ to St ₃	Zone 21	Dysfonctionnement rare	Elevé	
Score	4	3	2	2	4	12

Tableau 43 : Evaluation du risque ATEX lors de l'alimentation du procédé

1.2.3. Analyse du risque ATEX lors de la collecte des nanopoudres

Après avoir fixé au préalable un sac antistatique autour d'une vanne de sécurité, actionnable seulement lorsqu'un sac y est fixé, l'opérateur collecte les nanopoudres déposées en partie basse du cyclone (figure 85).

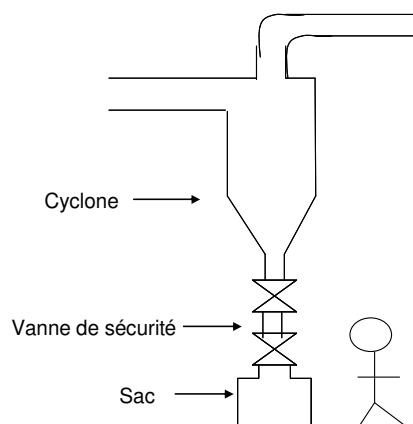


Figure 85 : Opération de collecte des nanopoudres

Les nanopoudres d'aluminium récupérées sont sèches et très pulvérulentes. En situation normale, il n'y a pas de formation de nuage d'aluminium nanométrique. En cas de dysfonctionnements, nous pouvons envisager que la vanne est activée malgré le système de protection ou encore le sac mis en place présente un grave défaut d'étanchéité voir soit percé. Ces deux situations pourraient mener à la formation d'un nuage d'aluminium nanométrique.

En conséquence, la zone de récupération des nanopoudres doit être classée en zone 22 (score 1). Ces atmosphères explosibles sont susceptibles d'être enflammées par des décharges électrostatiques ou par des étincelles mécaniques. Compte tenu de l'équipement de l'opérateur, nous attribuerons un score de 2 au risque d'inflammation de cette atmosphère explosible. La probabilité d'occurrence d'explosion est donc fixée à 2.

La quantité de nanopoudre manipulée est de quelques centaines de grammes. Le score de quantité équivalent TNT est donc de 2. La violence d'explosion d'un nuage de poussières d'aluminium nanométrique est fixé à St3 à minima et ce quelle que soit la nature des résultats expérimentaux obtenus en sphère de 20 L. Dans ces conditions, nous attribuons un score de 6 à la gravité d'explosion.

Les conditions de collecte des nanopoudres sont contrôlées et la probabilité de formation d'un nuage explosible est minimisée. Cependant, compte tenu du fait que les barrières de sécurité n'ont pas été validées dans le cas de nanopoudres très réactives, on considérera que le niveau de confiance des barrières n'est que moyen (Score 3).

Compte tenu de ces divers éléments, le score de criticité attribué au risque d'explosion lors de la collecte des nanopoudres depuis le procédé est de 4.

Les données pertinentes ont été rassemblées dans le tableau 44. L'évaluation du risque d'explosion à ce poste et résumée dans le tableau 45.

Opérateur	Equipé de protections (gants, combinaison, chaussures) antistatiques reliés à la terre. Pas d'outils étincelants ni isolants.
Quantité d'aluminium manipulée	Plusieurs centaines de grammes
Diamètre des particules d'aluminium	Aluminium nanométrique
Description du système de récupération	Vanne de sécurité accolée au cyclone, ne pouvant s'ouvrir que si un sac de récupération est fixé autour
Description de l'opération	Collecte des nanopoudres en partie basse du cyclone.

Tableau 44 : Données propres au poste de travail-Collecte des nanopoudres au niveau du cyclone

Collecte des nanopoudres au niveau du cyclone						
	Masse TNT	Sévérité d'explosion	Zone ATEX	Source d'inflammation	Niveau de confiance de la barrière	Risque d'explosion
Données	0,05-0,5 kg	St ₃	Zone 22	Dysfonctionnement rare	Moyen	
Score	2	3	1	2	3	4

Tableau 45 : Evaluation du risque ATEX lors de la collecte des nanopoudres

1.2.4. Analyse du risque ATEX lors du nettoyage du procédé

Les industriels misent beaucoup sur la flexibilité des procédés qui ont généralement été adaptés afin de pouvoir produire différents types de nanopoudres. Il est par conséquent essentiel de réaliser un nettoyage approfondi du procédé lors du changement du type de production. Les points suivants doivent alors être considérés :

- ❖ Dans un premier temps, le système doit être purgé avec de l'argon contenant une certaine quantité d'oxygène afin d'oxyder lentement l'aluminium pyrophorique nanométrique présent sur les parois du procédé. La température et la pression au sein du réacteur sont contrôlées au cours de l'opération. Lorsque ces derniers paramètres n'évoluent plus, on peut considérer que l'aluminium présent a été suffisamment oxydé. De l'air est alors introduit progressivement dans le réacteur, la température et la pression étant toujours contrôlée,
- ❖ Dans un second temps, on procède à l'ouverture du réacteur et l'on réalise le nettoyage des parois du réacteur à l'aide d'une brosse cylindrique en laiton, mise à la terre. L'opération est réalisée sous un mélange d'argon/oxygène (à une concentration inférieure à la LOC) afin d'éviter des réactions thermiques trop violentes dans le cas où des mottes d'aluminium seraient rencontrées. Les particules d'alumine peuvent alors être récupérées via les trémies des cyclones et des filtres à manche.
- ❖ Dans un troisième temps, l'aspirateur industriel est branché sur le procédé afin d'aspirer les nanoparticules d'aluminium restantes,
- ❖ Les différents éléments du réacteur sont enfin démontés et transportés dans la cabine à flux laminaire afin d'y être nettoyés en profondeur.

En situation normale, il n'y a pas de formation de nuage d'aluminium nanométrique, tout l'aluminium ayant été oxydé. En situation anormale, lorsque la phase de passivation n'est pas complète, une atmosphère explosive pourrait se former lors de l'ouverture du réacteur, du désassemblage des pièces du réacteur (instrumentation, capteurs, vannes...) et enfin lors de l'aspiration des nanoparticules : le haut débit d'air est en effet susceptible de provoquer des réactions thermiques violentes si des mottes d'aluminium sont encore présentes.

Par conséquent, lorsque les procédures ci-dessus sont suivies, la zone de nettoyage du procédé peut être classée en zone 22 (score 1). Ces atmosphères explosibles sont susceptibles d'être enflammées par des décharges électrostatiques par des étincelles mécaniques ou lors d'une réaction chimique. Compte tenu de l'équipement de l'opérateur, le risque d'inflammation par décharges électrostatiques ou étincelles mécaniques est peu probable. Enfin, les parois des réacteurs industriels sont généralement en acier inoxydable : tout risque de réaction thermitique entre l'aluminium en poudre et éventuellement des oxydes de fer, déclenchée par exemple suite à un choc pendant la phase de nettoyage semble par conséquent peu probable. Un score de 2 est donc attribué au risque d'inflammation de l'atmosphère explosible. La probabilité d'occurrence d'explosion est donc de 2.

La quantité de nanopoudre manipulée est de quelques centaines de grammes dans le cas le plus pessimiste et nulle lorsque les procédures de passivation fonctionnent normalement. Toutefois, en pratique, compte tenu du manque de retour d'expérience, il est probable que quelques incidents seront rapportés par les industriels. En conséquence, un score de masse équivalente TNT de 2 est attribué. Comme précédemment, la sévérité d'explosion d'un nuage de poussières d'aluminium nanométrique est fixée à St3 à minima. Dans ces conditions, on peut attribuer un score de 6 à la gravité d'explosion.

Les conditions de nettoyage du procédé sont bien contrôlées et la probabilité de formation d'un nuage explosible est minimisée. Cependant, compte tenu du fait que les barrières de sécurité n'ont pas été validées dans le cas de nanopoudres très réactives, on considérera que le niveau de confiance des barrières n'est comme précédemment que moyen (Score 3).

Compte tenu de ces divers éléments, le score de criticité attribué au risque d'explosion lors des opérations de nettoyage du procédé est fixé à 4.

Les données pertinentes ont été rassemblées dans le tableau 46. L'évaluation du risque d'explosion à ce poste est résumée dans le tableau 47.

Opérateur	Equipé de protections (gants, combinaison, chaussures) antistatiques reliés à la terre. Pas d'outils étincelants ni isolants
Quantité d'aluminium manipulée	Plusieurs centaines de grammes (maxima)
Diamètre des particules d'aluminium	Aluminium nanométrique
Description de l'opération	Nettoyage du procédé selon procédure précise.

Tableau 46 : Données propres au poste de travail-Nettoyage du procédé de production

Nettoyage du procédé de production						
	Masse TNT	Sévérité d'explosion	Zone ATEX	Source d'inflammation	Niveau de confiance de la barrière	Risque d'explosion
Données	0,05-0,5 kg	St3	Zone 22	Dysfonctionnement rare	Moyen	
Score	2	3	1	2	3	4

Tableau 47 : Evaluation du risque ATEX lors de la phase de nettoyage du procédé

1.2.5. Analyse du risque ATEX au sein de la cabine à flux laminaire

Ce type de cabine permet de manipuler des nanopoudres dans un environnement semi-clos, réduisant fortement le risque de dispersion de nanoparticules dans le reste de l'installation. Ce type de cabine peut être dimensionné en respectant les points suivants :

- ❖ L'extraction de l'air de la cabine doit être réalisée vers le bas afin de limiter le contact entre les voies respiratoires de l'opérateur et les nanoparticules,
- ❖ L'air aspiré doit être filtré via des filtres HEPA/ULPA avant d'être rejeté dans l'environnement externe.
- ❖ L'évolution de la perte de charge des filtres au cours du temps doit faire l'objet d'une attention particulière car l'augmentation de la perte de charge favorise en effet l'échauffement des nanopoudres collectées et par suite leur potentielle inflammation,
- ❖ La cabine doit être dimensionnée afin de faciliter son nettoyage afin d'éviter l'accumulation de poussières et chaque élément de la cabine (table, mur, sol, etc.) doit être relié à la terre. Tous les éléments présents dans la cabine doivent être bien évidemment conducteurs et anti-étincelants et nous devons nous assurer de la bonne qualité de la terre,
- ❖ Pour augmenter la protection des opérateurs, les tables de manipulation peuvent être équipées d'un vitrage/visière en polycarbonate (blindage),
- ❖ Toute accumulation de poussières doit être retirée à l'aide d'une brosse en laiton reliée à la terre, voire éventuellement dans le cas de nanopoudres moins sensibles à l'explosion, par une brosse en crin de soie de porc (risque de décharge électrostatique en aigrette). L'opération de nettoyage est ensuite finalisée à l'aide de l'aspirateur,
- ❖ Lors de la manipulation de nanopoudres très sensibles comme l'aluminium nanométrique, on veille à réaliser les opérations de transvasement à l'aide d'une spatule non étincelante conductrice et reliée à la terre. Toute opération de versement devra être prohibée afin de minimiser le risque de formation d'une atmosphère explosible de nanoparticules,
- ❖ Les opérateurs devront être équipés de combinaison et de chaussures antistatiques.
- ❖ Afin de prévenir toute défaillance de la cabine à flux laminaire descendant, on pourra également procéder à la mesure en continu des concentrations de nanoparticules dans l'air. En cas d'alerte, le poste de travail doit être évacué.

En condition normale, une cabine à flux laminaire bien dimensionnée prévient toute formation d'atmosphère explosible. Le retour d'expérience montre qu'en utilisation normale, la concentration en particules reste toujours inférieure à la concentration minimale d'explosion de l'aluminium nanométrique tel que mesuré en sphère de 20 L (Shakesheff 2004). En condition anormale, une atmosphère ATEX peut potentiellement se former lors des dysfonctionnements tels qu'une mauvaise manipulation de l'opérateur (lors du versement de la poudre, utilisation d'outils non adaptés...), une défaillance de la cabine de flux laminaire ou une défaillance ou une non-adaptation des appareils de mesure de concentration des nanopoudres

Par conséquent, lorsque les procédures établies sont suivies, la cabine à flux laminaire peut être classée en zone 22 (score 1). Les potentielles atmosphères explosibles sont susceptibles d'être enflammées par des décharges électrostatiques ou des étincelles mécaniques ou par réaction chimique. Compte tenu de l'équipement de l'opérateur et de la manipulation précautionneuse de la nanopoudre, le risque d'inflammation par décharges électrostatiques et par étincelles mécaniques, est peu probable. Enfin, la cabine est nettoyée avec précaution après chaque manipulation. Le risque de contact entre de l'aluminium et un oxydant est peu probable. Un score de 2 est donc attribué au risque d'inflammation de l'atmosphère explosible. La probabilité d'occurrence d'explosion est donc de 2.

La quantité de nanopoudre manipulée varie de quelques grammes (opérations de nettoyage à plusieurs kilogrammes lors des opérations de transfert d'un conteneur vers un sac. Nous considérons qu'une quantité maximale de dix kilogrammes peut être présente dans la cabine à flux laminaire lors des opérations de transfert et de pesée. Un score de masse équivalente TNT de 5 est attribué. Comme précédemment, la sévérité d'explosion d'un nuage de poussières d'aluminium nanométrique est fixée à St3 à minima. Dans ces conditions, on peut attribuer un score de 15 à la gravité d'explosion.

Les conditions de manipulation dans la cabine à flux laminaire sont très encadrées et de nombreuses mesures de sécurité prises. Comme précédemment, compte tenu des incertitudes entourant l'efficacité des barrières de sécurité, on considérera que le niveau de confiance des barrières dans la cabine est moyen (Score 3).

Compte tenu de ces divers éléments, le score de criticité attribué au risque d'explosion au sein de la cabine à flux laminaire est fixé à 10.

Les données pertinentes ont été rassemblées dans le tableau 48. L'évaluation du risque d'explosion à ce poste et résumée dans le tableau 49.

Opérateur	Equipé de protections (gants, combinaison, chaussures) antistatiques reliés à la terre. Pas d'outils étincelants ni isolants
Quantité d'aluminium manipulée	10 kg (maxima)
Diamètre des particules d'aluminium	Aluminium nanométrique
Description de l'opération	Pesée, transfert et nettoyage.

Tableau 48 : Données propres au poste de travail-Cabine sous flux laminaire

Cabine sous flux laminaire						
	Masse TNT	Sévérité d'explosion	Zone ATEX	Source d'inflammation	Niveau de confiance de la barrière	Risque d'explosion
Données	> 5 kg	St3	Zone 22	Dysfonctionnement rare	Moyen	
Score	5	3	1	2	3	10

Tableau 49 : Evaluation du risque ATEX au sein de la cabine sous flux laminaire

1.2.6. Analyse du risque ATEX de la zone de stockage

Le stockage de nanopoudres réactives comme l'aluminium nanométrique est réalisé suivant la procédure suivante :

- ❖ Elles sont stockées dans des sacs antistatiques purgés à l'argon sec, placés dans des conteneurs métalliques de type ONU (résistant au feu et à la chaleur) dont la capacité peut varier de quelques kilogrammes à quelques dizaines de kilogrammes.
- ❖ Ces conteneurs sont ensuite placés sur des rayonnages reliés à la terre, dans un endroit frais et sec. L'humidité et la température de la zone de stockage devront être contrôlées en continu.
- ❖ Chaque rayonnage ne contient qu'un seul type de nanopoudre afin d'éviter toute interaction dangereuse.

- ❖ Les conteneurs sont protégés de tout dommage et ne sont pas une source d'inflammation: ils ne sont placés en hauteur et les rayonnages sont équipés de barrières afin d'empêcher toute chute des conteneurs.
- ❖ Les conteneurs sont équipés d'une soupape de sécurité en cas de montée en pression du conteneur.
- ❖ Afin de prévenir tout risque d'auto-échauffement, la température des conteneurs est surveillée en plaçant des thermocouples en dessous des conteneurs.
- ❖ La zone de stockage est équipée d'extincteurs spécifiques pour feux métalliques ainsi que d'une alimentation en argon afin d'exclure l'oxygène dans le cas d'un incendie. La concentration en oxygène est contrôlée à l'aide de capteurs à oxygène régulièrement et correctement calibrés (NB : il faudra porter une attention particulière au risque d'anoxie).
- ❖ Compte tenu des difficultés à circonscrire un feu de nanopoudre, la formation des opérateurs est constamment renforcée afin qu'ils puissent au jour le jour réduire le risque d'incendie, d'explosion et de dispersion.
- ❖ Les opérateurs circulant dans la zone de stockage sont équipés de protections individuelles (gants, combinaison, chaussures) antistatiques reliées à la terre et ne transportent pas d'outils étincelants ni isolants. Ils veillent à la propreté des lieux.

En condition normale, la zone de stockage permet de minimiser très fortement les risques de formation d'une atmosphère explosible. En condition anormale, une atmosphère ATEX peut potentiellement se former lors des dysfonctionnements suivants :

- ❖ Lorsque des dépôts de nanopoudres n'ont pas été éliminés sur les conteneurs soit lors de la phase de transfert dans la cabine à flux laminaire ou lors du stockage des conteneurs.
- ❖ Un conteneur défaillant se rompt en chutant sur le sol malgré les barrières de sécurité mises en place.
- ❖ Un conteneur chauffé par une source extérieure (incendie dans le bâtiment de stockage) voit sa pression interne augmenter jusqu'à son éclatement en raison d'une défaillance de la soupape de sécurité.

Par conséquent, la zone de stockage peut être classée en zone 22 (score 1). Les potentielles atmosphères explosibles sont susceptibles d'être enflammées par des décharges électrostatiques, par des étincelles mécaniques ou par réaction chimique. Compte tenu de l'équipement de l'opérateur, le risque d'inflammation par décharges électrostatiques ou étincelles mécaniques est peu probable. Le risque d'inflammation par incompatibilité chimique entre produits ou bien par étincelles mécaniques est également réduit : les conteneurs de stockage ne sont pas une source d'inflammation et chaque rayonnage ne contient qu'un seul type de nanopoudre. Un score de 2 est donc attribué au risque d'inflammation de l'atmosphère explosible. La probabilité d'occurrence d'explosion en zone de stockage est donc fixée à 2.

La quantité de nanopoudre présente est de quelques dizaines de kilogrammes. Un score de masse équivalente TNT de 5 est donc attribué. Comme précédemment, la sévérité d'explosion d'un nuage de poussières d'aluminium nanométrique est fixée à St3 à minima. Dans ces conditions, on peut attribuer un score de 15 à la gravité d'explosion.

Les conditions de manipulation de stockage permettent ici de minimiser fortement le risque d'explosion. Toutefois, le niveau de confiance des barrières dans la zone de stockage est considéré comme moyen (Score 3) bien que dans ce cas, attribuer un score de 4 semble également raisonnable compte tenu du fait que les nanopoudres sont ici totalement isolées de l'environnement extérieur.

Compte tenu de ces divers éléments, le score de criticité attribué au risque d'explosion au sein de la zone de stockage est de 10.

Les données pertinentes ont été rassemblées dans le tableau 50. L'évaluation du risque d'explosion à ce poste et résumée dans le tableau 51.

Opérateur	Equipé de protections (gants, combinaison, chaussures) antistatiques reliés à la terre. Pas d'outils étincelants ni isolants
Quantité d'aluminium manipulée	Quelques dizaines de kg (maxima)
Diamètre des particules d'aluminium	Aluminium nanométrique
Description de l'opération	Stockage selon procédure spécifique

Tableau 50 : Données propres au poste de travail-Zone de stockage des nanopoudres

	Zone de stockage					
	Masse TNT	Sévérité d'explosion	Zone ATEX	Source d'inflammation	Niveau de confiance de la barrière	Risque d'explosion
Données	> 5 kg	St3	Zone 22	Dysfonctionnement rare	Moyen	
Score	5	3	1	2	3	10

Tableau 51 : Evaluation du risque ATEX au sein de la zone de stockage des nanopoudres

1.2.7. Hiérarchisation des risques d'explosion

L'ensemble des scores de criticité déterminés précédemment est résumé dans le tableau 52 et la figure 86 : globalement le risque d'explosion des postes de travail au sein de l'installation proposée est faible. Dans l'exemple donné, le risque d'explosion est le plus élevé pendant la phase de chargement du procédé. En installant un système d'extraction au niveau de la trémie d'alimentation, on peut cependant déclasser la zone 21 en zone 22 et la zone 20 en zone 21. En ce qui concerne les autres postes de travail, le risque d'explosion peut être diminué en améliorant la fréquence et les procédures de nettoyages, tout en formant en continu le personnel. Enfin le risque d'explosion pourra certainement être encore diminué lorsque les barrières de prévention et de protection auront été validées et qu'un retour d'expérience positif sera disponible.

	Postes de travail				
	Collecte des nanopoudres	Nettoyage du procédé	Cabine sous flux laminaire	Stockage des nanopoudres	Chargement du procédé avec des micropoudres
Score de criticité	4	4	10	10	12

Tableau 52 : Score de criticité du risque d'explosion selon le poste de travail

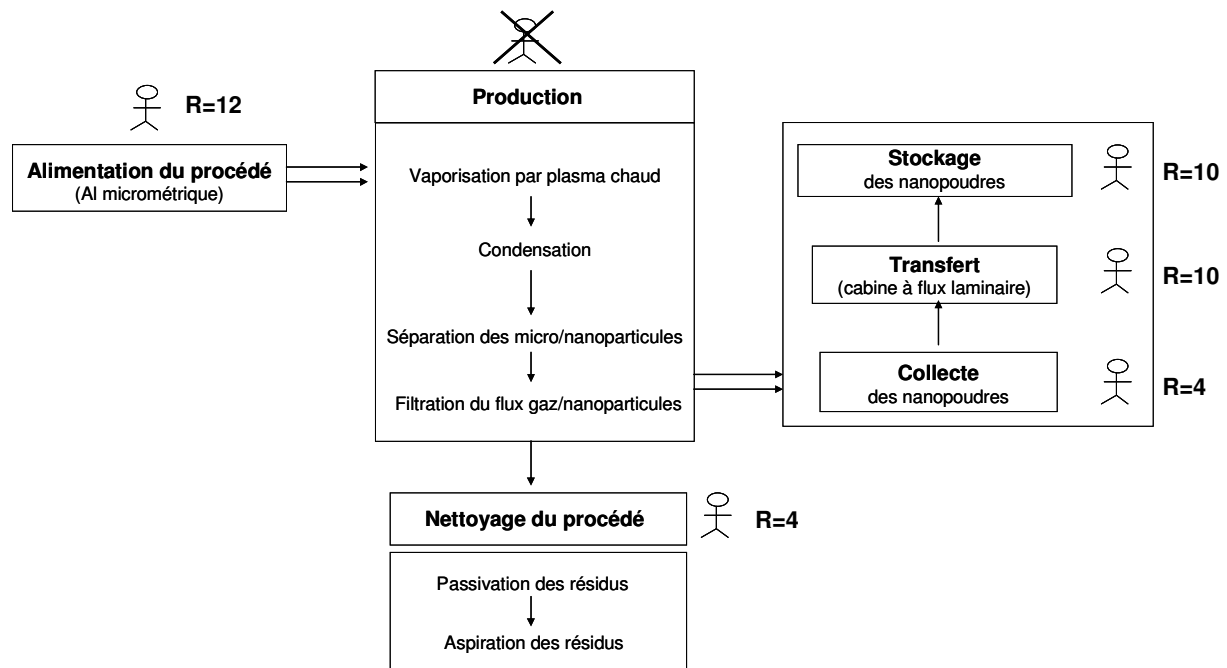


Figure 86 : Score de criticité (« R = ») du risque d'explosion selon le poste de travail

1.3. Quelques exemples de bonnes pratiques à mettre en œuvre

Dans cette partie, nous allons présenter brièvement quelques bonnes pratiques à mettre en œuvre afin de produire et manipuler dans de bonnes conditions des nanopoudres d'aluminium. Ces enseignements, tirés de l'analyse des risques d'incendie et d'explosion menée sur les installations de l'entreprise QinetiQ, n'ont pas pour but d'être exhaustifs mais visent plutôt à mettre en avant certains éléments de bonne pratique. Plus particulièrement, on s'intéresse ici à l'unité de production et à l'aspirateur industriel, qui n'étaient pas concernés par l'analyse de risques ATEX.

1.3.1. Unité de production de nanopoudres d'aluminium

Afin d'assurer le fonctionnement optimal de ce type d'installation et de minimiser le risque d'explosion, il convient de s'assurer des points suivants :

- ❖ Compte tenu de la nature très réactive des nanopoudres d'aluminium ainsi que de leur pyrophoricité en l'absence de couche de passivation, il convient d'inertiser l'unité de production sous un flux constant de gaz inerte tel que l'argon.
- ❖ Afin d'éviter la formation d'un nuage de nanoparticules, voire la formation de dépôt pulvérulent en dehors de l'unité de production, il est nécessaire de tester que les installations sont intrinsèquement très étanches (mesures du débit de fuite) entre plusieurs opérations batch. Un nettoyage fréquent et minutieux des abords de l'installation sera également réalisé.
- ❖ Contrôler régulièrement l'intégrité des manches filtrantes car la température régnant au sein du procédé, la fatigue naturelle des filtres et les décolmatages réguliers tendent en effet à user ces manches qui sont alors potentiellement susceptibles de se percer voire de se déchirer, favorisant alors la formation d'une atmosphère explosible à l'extérieur du procédé. Il est ainsi nécessaire de contrôler en continu le débit d'argon afin d'éviter la fatigue mécanique des filtres ainsi que les flux lors des opérations de décolmatage.

- ❖ Contrôler en continu la teneur en oxygène au sein du procédé afin de s'assurer que celle-ci demeure inférieure à la LOC minorée d'une marge de sécurité. Dans le cas de l'aluminium 100 nm, la LOC a été déterminée à 3% (Vignes et al. 2006). La teneur en oxygène au sein du procédé doit donc restée inférieure à 1%.
- ❖ Coupler le système de mesure d'oxygène à un système d'alerte qui va dans un premier temps tenter de réguler le taux d'oxygène voire mettre le procédé en arrêt automatiquement.
- ❖ S'assurer de la redondance des différents capteurs.
- ❖ Le procédé va fonctionner à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique afin d'éviter la pénétration d'oxygène à l'intérieur du procédé.
- ❖ S'assurer régulièrement de l'intégrité des parois du procédé au niveau de la torche à plasma chaud et contrôler également les électrodes (longueur, positionnement, qualité, courant de fuite...). Le cas échéant, les parois du réacteur peuvent être endommagées et permettre la formation d'une atmosphère explosible.
- ❖ Le procédé sera de préférence dimensionné de telle sorte qu'il pourra supporter une pression maximale supérieure à la pression maximale d'explosion de la nanopoudre et bien évidemment capable de résister aux fortes températures du procédé sur le long terme.

Afin de minimiser le risque d'explosion lors de la phase de nettoyage, il convient également de considérer les points suivants :

- ❖ La surface des matériaux de construction utilisés doit avoir une très bonne finition et être relativement lisse afin d'éviter l'accumulation de nanopoudres sur les parois du réacteur.
- ❖ On minimisera la présence d'angles au niveau des jonctions entre les différentes entités du procédé de production, afin d'éviter l'accumulation des nanopoudres en certains points du procédé.
- ❖ Le nettoyage des cyclones doit être réalisé de manière très prudente, compte tenu de l'accumulation possible de nanopoudres dans la partie basse du cyclone formant un angle.

1.3.2. Utilisation d'un aspirateur industriel

Le nettoyage méticuleux d'installations produisant des nanopoudres est absolument nécessaire afin de réduire le risque formation d'ATEX et de manière plus générale toute exposition des travailleurs aux nanoparticules produites. Certains industriels optent par exemple pour l'utilisation d'un aspirateur industriel fixe. On rappelle ici quelques recommandations de base pour l'utilisation sûre de ce type d'appareillage.

- ❖ Le ventilateur doit être situé du côté de l'air propre et doit être protégé contre les impacts de corps étrangers afin de prévenir toute formation d'étincelles ou tout perçage du filtre. Le ventilateur doit être en matériaux anti-étincelants catégorie 3d.
- ❖ On privilégiera l'utilisation de filtres haute performance (HEPA/ULPA) antistatiques afin de s'assurer que l'air propre rejeté contient un minimum de nanoparticules. L'efficacité de ces filtres est toutefois soumise à plusieurs interrogations (Bazin 2007)
- ❖ Le moteur électrique ou à air comprimé ainsi que l'ensemble des composants électriques de l'aspirateur doivent respecter des normes propres afin de permettre leur utilisation dans des zones empoussiérées. On privilégiera par exemple l'utilisation d'un moteur électrique inductif afin de limiter et réduire la formation d'étincelles électriques. Ce dernier devra également être protégé contre les courts-circuits et le surchauffage.
- ❖ L'air propre sortant de l'aspirateur ne doit pas être orienté de telle sorte à ne pas mettre en suspension d'éventuels dépôts de poussières combustibles.

- ❖ Chaque élément conducteur de l'aspirateur doit être mis à la terre et équipotentiel.
- ❖ Les divers éléments de l'aspirateur doivent être non-inflammables et ne pas interagir avec les nanopoudres aspirées. L'utilisation d'acier inoxydable peut par exemple être envisagée lors du nettoyage d'aluminium nanométrique.
- ❖ Prévoir une signalisation spécifique afin de rappeler aux opérateurs l'absolue nécessité de ne pas aspirer d'oxydes métalliques (possibilité de thermites en présence d'aluminium) ou de sources d'inflammation.
- ❖ A la fin de chaque opération de nettoyage, il est nécessaire de vider l'aspirateur afin d'éviter d'éventuelles interactions entre les différents batch du procédé (formation de thermites par exemple).
- ❖ Le stockage de nanopoudre dans l'aspirateur doit être limité en quantité afin de réduire la gravité de l'explosion d'une atmosphère explosible.
- ❖ Il est absolument nécessaire d'assurer le nettoyage régulier des installations afin d'éviter toute accumulation de poussières. Cela permet de réduire le risque de formation d'atmosphères explosibles dans l'unité de production mais permet également de réduire le risque d'explosions secondaires qui pourraient être provoquées par une explosion à l'intérieur de l'aspirateur, se propageant vers l'embout d'aspiration de l'aspirateur.
- ❖ L'aspirateur pourra être équipé à minima d'un évent d'explosion. Compte tenu de la potentielle toxicité des nanopoudres, on pourra préférer le dimensionnement d'un aspirateur pouvant résister à la surpression d'explosion.

2. Evaluation du risque de dispersion de nanoparticules : Etude du cas de la sphère d'explosion de 20L

Dans la section précédente, nous avons vu comment analyser le risque incendie/explosion lié à l'utilisation et à la production de nanopoudres. L'apparition de ces risques est toutefois soumise à une condition : la dispersion des nanopoudres qui elle s'accompagne également de risques toxiques qu'il convient d'évaluer. De manière plus générale, le travail que nous présentons ici, vise à identifier, évaluer, maîtriser, et gérer les dysfonctionnements du système laboratoire qui pourraient mener à la dispersion de nanoparticules.

Nous avons dans ce but adopté une démarche de modélisation systémique ; le système « laboratoire de sécurité des procédés » a été décomposé en quatre sous-systèmes : les appareils de mesure (sous-système 1), les opérateurs (sous-système 2), l'environnement actif (sous-système 3) et l'ensemble des fournitures (sous-système 4). Le sous-système 1 est composé respectivement des appareillages classiques utilisés dans un laboratoire de sécurité des procédés travaillant sur la thématique des explosions de poussières. Le sous-système 2 comprend respectivement les stagiaires et les chercheurs formés et autorisés à manipuler sur les appareils de mesure. L'environnement actif regroupe les agents d'entretien, les visiteurs ainsi que les chercheurs non habilités à travailler sur les appareils de mesure ; enfin le sous-système 4 comprend le mobilier, les sorbonnes, les paillasses, tout ce qui est utile au fonctionnement de base du laboratoire.

Dans cette section, nous ne développerons que le travail effectué sur la « sphère de 20 litres » et nous nous limiterons à l'étude des interactions entre le système sphère et les deux sous-systèmes cibles « environnement actif » et « opérateur ». Nous étudierons l'événement principal « émission d'un flux de nanoparticules lors de l'utilisation de la sphère d'explosion » au travers d'un arbre de défaillance puis nous détaillerons la mise en place des barrières de sécurité que nous avons été amenés à mettre en place pour garantir la sécurité des opérateurs ainsi que l'intégrité de l'environnement actif lors de l'utilisation de la sphère d'explosion.

2.1. Que sait-on de la toxicité des nanoparticules ?

Si l'on se base sur un rapport récent (Ostiguy et al. 2006) qui résume les grandes conclusions sur la toxicité des particules ultrafines, particules dont les propriétés granulométriques sont semblables aux nanoparticules industrielles, on peut en conclure qu'elles auront des effets toxiques de natures diverses, sur de nombreux organes, même s'ils sont absorbés essentiellement par voie pulmonaire (figure 87).

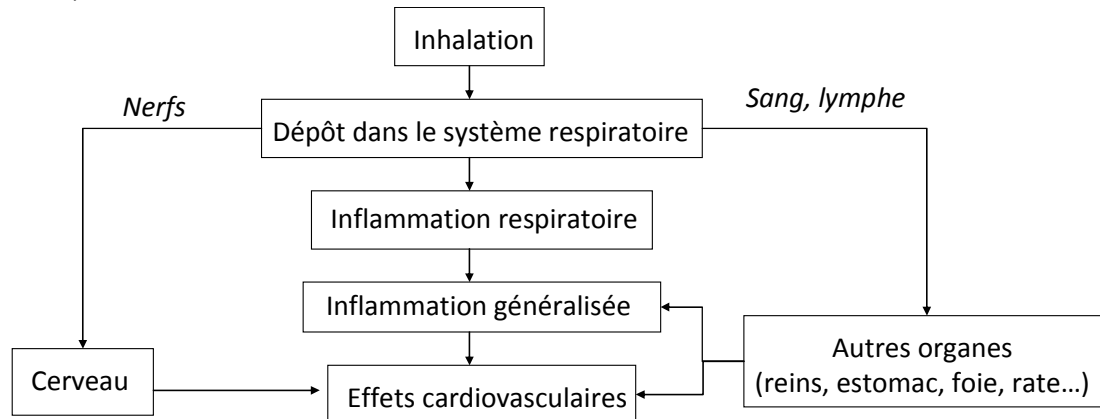


Figure 87 : Effets potentiels des nanoparticules inhalés⁵

Les propriétés toxicologiques relatives aux nanoparticules ont néanmoins fait l'objet de plusieurs études. (Oberdörster et al. 2002 ; Murr et al. 2004 ; Bazin 2007). Quoique celles-ci demeurent fragmentaires en ce qui concerne les divers aspects toxicologiques et la diversité des nanomatériaux qui ont été évalués, de nombreux effets délétères ont été mesurés, notamment chez l'animal. Ces nanoparticules inhalées, ingérées ou absorbées par voie transcutanée, peuvent se retrouver dans le sang en ayant franchi tous les mécanismes de protection du corps humain et se distribuer ainsi dans les différents organes avant de s'accumuler sur certains sites spécifiques. Une autre particularité des nanoparticules réside dans le fait que la toxicité semble liée à leur surface. Il s'agit ici d'une différence majeure par rapport aux situations usuelles où la toxicité est normalement liée à la masse de produit. Or, puisque les particules sont très petites, de faibles quantités, exprimées en masse, pourraient avoir des effets toxiques importants, compte tenu de leur importante surface. Les propriétés des nanoparticules changent parfois radicalement par rapport aux matériaux micrométriques : c'est ainsi que le dioxyde de titane, reconnu comme non toxique, montre une importante toxicité pulmonaire lorsqu'il est de dimension nanométrique.

Compte tenu des nombreuses inconnues liées aux nanoparticules, à leurs effets potentiels sur la santé et aux risques documentés de toxicité des particules ultrafines chez l'homme, l'instauration de procédures strictes de prévention et de protection demeure la seule façon de prévenir tout risque de développement de maladies professionnelles. Ainsi, les travailleurs potentiellement exposés aux nanoparticules doivent être prudents et appliquer des mesures de sécurité, de contrôle de l'exposition et de protection collective et individuelle lorsqu'ils utilisent ces produits.

⁵<http://www.inrs.fr/dossiers/nanomateriaux.html>

2.2. Impacts du flux de danger sur les cibles

2.2.1. Impact potentiel du flux de danger sur un opérateur formé

Un opérateur manipulant des nanopoudres est essentiellement exposé à des risques chimiques ou physico-chimiques chroniques. Les nanoparticules, de par leurs propriétés chimiques peuvent induire une toxicité chimique (Cf. § 2.1) qui se manifesterait sur le long terme (pneumoconioses, bioaccumulation, allergies...). Pouvant passer aisément dans le corps, les nanoparticules peuvent également modifier les propriétés physiques des fluides sanguins (Jung et al. 2006), ce qui pourrait entraîner de la fatigue cardiaque sur le long terme. A ce risque chronique, s'ajoute un risque accidentel : le risque chimique. Un contact accidentel avec des nanopoudres pourra entraîner des brûlures chimiques (peau, yeux, etc.) voire avoir un impact physiologique soudain (empoisonnement rapide au contact de nanoparticules pharmaceutiques très réactives par exemple).

2.2.2. Impact potentiel du flux de danger sur l'environnement actif

On peut considérer que l'utilisation des nanoparticules représentera un risque chronique mais également un risque accidentel. De par la nature ponctuelle de la présence des visiteurs et chercheurs externes à l'unité nous considérons que ces personnes seront principalement exposées à un risque accidentel ponctuel. Par contre, les éventuels agents d'entretien, seront eux au contraire soumis aux deux typologies de flux (chronique et accidentel) de par la nature répétitive, voire journalière, de leur présence dans le laboratoire.

Connaissant la nature des nanoparticules ainsi que l'impact potentiel d'un flux de nanoparticules, nous disposons des éléments nécessaires à l'analyse des événements initiaux et initiateurs à l'origine du flux de nanoparticules qui nous permettront de positionner les barrières de prévention et de protection. Nous avons pour cela réalisé un arbre de défaillance sur la sphère de 20 litres.

2.3. Présentation de l'arbre de défaillance

La construction de cet arbre de défaillance repose sur l'étude des événements reliés à l'événement principal « flux de nanoparticules lors de l'utilisation de la sphère de 20 litres ». Il faut ensuite successivement en partant de l'événement principal sélectionné en allant vers les événements élémentaires analyser en spécifiant précisément ce qu'il représente et dans quel contexte il peut apparaître. Il faut ensuite représenter graphiquement les relations de cause à effet par des portes logiques (ET, OU) qui permettent de spécifier le type de combinaison entre les événements intermédiaires qui conduisent à l'événement analysé. La représentation se termine par des événements élémentaires.

Pour pouvoir réaliser une étude de ce type, il est absolument nécessaire de vérifier que le système a un fonctionnement cohérent, de connaître la décomposition fonctionnelle du système, de définir les limites du système (le degré de finesse de notre étude dépend des objectifs) et de connaître les modes de défaillance des composants, c'est par exemple en s'appuyant sur une analyse de type AMDEC (Analyse des Modes de Défaillances, de leurs Effets et de leur Criticité) que les branches de l'arbre peuvent être construites.

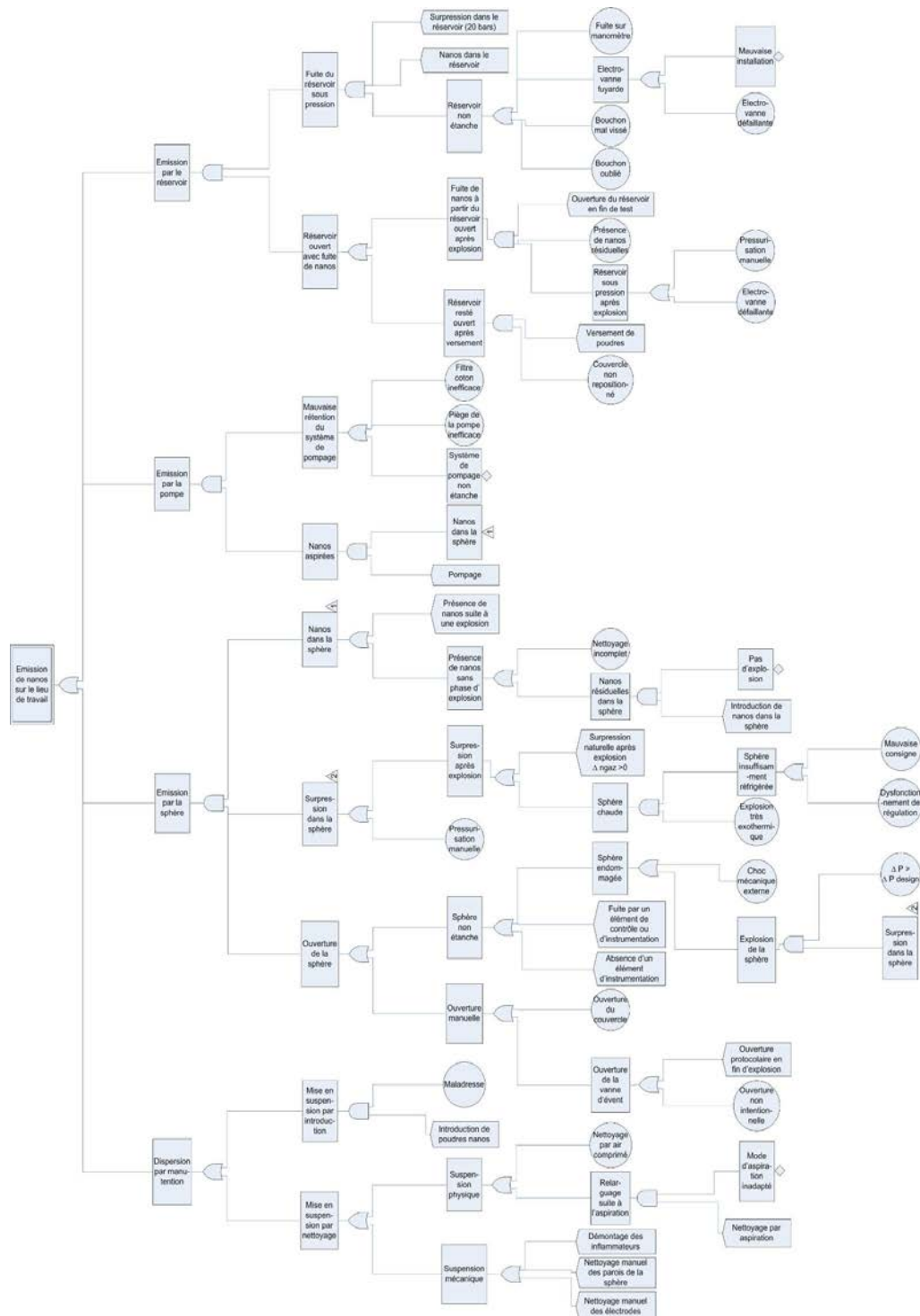


Figure 88 : Arbre de défaillance du scénario « flux de nanoparticules lors de l'utilisation de la sphère de 20 litres »

L'arbre présenté (figure 88) se décompose au final en 21 événements élémentaires et 22 événements qui ne sont pas considérés comme élémentaires mais dont les causes ne sont pas toutes développées dans cette étude. L'écriture de cet arbre fut réalisée lors de séances de travail qui faisaient suite à des travaux individuels réalisés aussi bien par des utilisateurs expérimentés que par des personnes extérieures au groupe de recherche et n'ayant jamais travaillé sur une sphère d'explosivité. Cet arbre est le résultat d'un travail collectif qui intégra également le retour d'expérience partagé avec d'autres utilisateurs européens (universitaires, industriels et

institutionnels) de sphères de 20 litres. Nous avons également 11 portes ET, 22 portes OU qui encadrent 31 événements intermédiaires. L'analyse comporte aussi bien l'étude des scénarios lors de la phase normale et nominale d'utilisation de la sphère que lors des différentes phases de maintenance et de marches dégradées identifiées.

2.4. Positionnements des barrières de sécurité

Après avoir présenté l'arbre de défaillance (figure 88) nous allons maintenant aborder la description des différents types de barrières envisagées pour tenter d'empêcher cet événement principal de se manifester.

Le terme barrière de sécurité est très utilisé depuis le début des années 80 (Sklet 2006). Il définit la fonction ou l'objet capable d'éliminer ou de réduire l'évolution d'un événement, et sa propagation dans une chaîne d'événements non souhaités.

En tentant de privilégier une sécurité intrinsèque (Kletz 2003) tout en gardant les spécificités et la certification de la sphère vis-à-vis de son utilisation avec des particules microscopiques, nous avons décidé d'identifier, de positionner et de formaliser l'utilisation de 50 barrières de sécurité pour lutter contre l'apparition de l'événement principal (barrière de prévention) ainsi que de 11 barrières supplémentaires (barrières de protection et de mitigation) destinées à protéger les personnes, l'environnement et les autres appareils dans le cas où un flux de nanoparticules serait néanmoins émis lors de l'utilisation de la sphère d'explosion. Les différents types de barrières sont présentés dans le tableau 53 et nous pouvons voir leur positionnement sous la forme d'un nœud papillon (Delvosalle et al. 2004) dans la figure 89.

Type de barrière	Définition	Exemples	Nombre
Humain : procédure active	Barrière avec détection/ diagnostic/action réalisés par un opérateur	Législation, procédures, évacuation, actions coordonnées	29
Symbolique : avertissement actif	Barrière avec une détection instrumentée ou un diagnostic et une action opérateur	Alertes de sécurité, affichage, etc.	2
Active: activation manuelle	Barrière avec un système de détection, diagnostic et action opérateur	Arrêt ou ajustement manuel en réponse à une détection ou une alarme	5
Passive : active permanente	Barrière actionnée par un mécanisme. Nécessite un diagnostic et une activation par un autre procédé ou un opérateur	Ventilation, système d'inertage	5
Passive : passive temporaire	Barrière actionnée par un mécanisme ou déclenché par un opérateur	Equipements de protection individuelle, inhibiteurs	5
Passive : intrinsèque	Propriété des équipements	Epaisseur d'un équipement, caractéristiques, compatibilité, etc.	15
Passive : ajout	Barrière actionnée par un mécanisme, ajout sur un appareil principal	Système de captage ou de confinement secondaire, système de drainage, mise à la terre, etc.	2

Tableau 53 : Les différents types de barrières utilisées

Ces 63 barrières de sécurité sont nécessaires pour nous permettre d'assumer l'utilisation de nanoparticules dans la sphère d'explosion et de gérer l'événement principal présenté dans cette étude. En aucun cas elles ne peuvent être considérées comme suffisantes si l'on considère le laboratoire de l'équipe sécurité des procédés. Cette étude doit être répétée pour tous les événements redoutés ainsi que pour tous les appareils présents et pouvant être en contact avec des nanoparticules.

Il faut ensuite réaliser des liens entre tous les appareils (sous-systèmes) pour tenter de mettre en évidence d'éventuels scénarios d'accident.

Au final l'étude réalisée sur la totalité du laboratoire de sécurité des procédés permet de mettre au point une véritable stratégie de management de la sécurité liée à l'utilisation de nanoparticules, aussi bien en marche normale, qu'en fonctionnement dégradé et de préparer une gestion a priori des accidents potentiels.

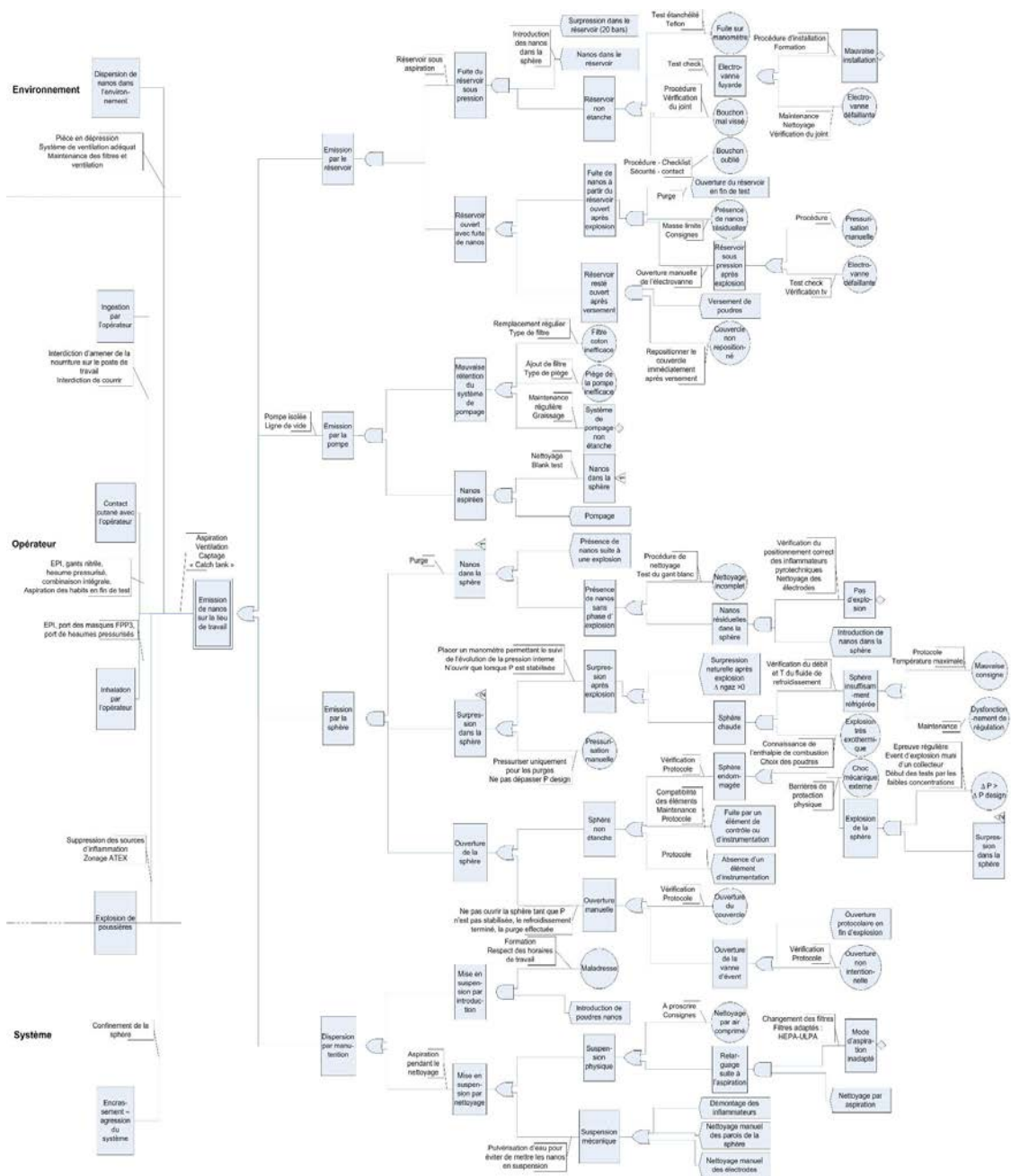


Figure 89 : Arbre de défaillance du scénario « flux de nanoparticules lors de l'utilisation de la sphère de 20 litres », positionnement des barrières de sécurité.

Tous les deux ans, le fabricant de la sphère propose une certification de cet appareillage selon un test CaRo (Calibration Round Robin) conformément à la norme ISO 9000 demandant le calibrage de tout appareil de mesure par rapport à un standard. Ce test s'effectue en répétabilité et reproductibilité sur une poudre envoyée par le constructeur à une cinquantaine de laboratoires détenant une sphère d'explosion à travers le monde (Kühner 2005). Le LSGC réalisa (et a obtenu) les

certifications CaRo des années 1998, 2001 et 2003 avec la sphère avant la mise en place des barrières de sécurité liées aux nanoproduits. Le test de calibration de 2005 et 2007 fut réalisé au LSGC sur une sphère sécurisée par les 63 barrières identifiées. Ces barrières de sécurité ne nuisent donc pas à la répétabilité et à la reproductibilité des mesures.

2.5. Conclusion

La réflexion menée permet de décrire, d'évaluer et de modéliser les dangers et les risques liés à l'utilisation de nanopoudres dans un laboratoire. Cette démarche a pu être menée à bien grâce à l'utilisation du modèle MADS pour modéliser de façon systémique les flux de danger auxquels nous pouvons être exposés. Menée sur la totalité des appareils présents dans le laboratoire elle nous permet l'identification et la modélisation de scénarios pouvant avoir un impact sur la santé et la sécurité. Cette étude permet la mise en place d'actions permettant de réduire les risques et les impacts des flux de dangers potentiels relatifs aux nanoparticules via la définition des barrières de prévention, de protection et mitigation.

L'étape suivante est la qualification des barrières de sécurité. Cette étape peut (pour simplifier) être assimilée à un positionnement de barrières sur les barrières de sécurité afin de s'assurer de leur bon fonctionnement et de leur pérennité. Elle fut réalisée au sein du LSGC avec une analyse multicritères prenant en compte entre autre l'efficacité, la disponibilité, la robustesse et la fiabilité de chacune des barrières. Au final, une étude de ce type permet de montrer aux responsables du laboratoire que nous avons positionné des barrières qui vont de la formation des opérateurs à l'identification des dangers liés aux nanoproduits au management global de la sécurité au sein du laboratoire. Elles sont essentiellement des barrières de prévention positionnées en amont de l'événement principal pour rendre le procédé intrinsèquement plus propre et plus sûr, mais également des barrières de prévention, de protection et de mitigation dans le cas où les événements redoutés pourraient impacter les différentes cibles. Il ne faut pas non plus oublier d'être toujours extrêmement vigilant car aucune méthode d'analyse de risques n'est exhaustive et ne permet de garantir que toutes les situations, causes et effets ont été examinées. De plus nous préconisons un suivi médical préventif spécifique pour toute personne manipulant des nanoparticules afin de pouvoir appréhender au mieux les éventuels aspects chroniques.

3. Références

- Afsset (2008). Les nanomatériaux-Sécurité au Travail-Avis, Afsset.
- Bazin, B. H. (2007). Un enjeu majeur pour la santé au travail ?, Editions de la Physique Sciences.
- Delvosalle, C., C. Fiévez, et al. (2004). Methodology for identification of major accidents hazards and methodology for the identification of reference accidents scenarios. Deliverable D1C in WP 1. P. Aramis. Mons, Belgique.
- Kletz, T. A. (2003). "Inherently Safer Design - Its Scope and Future." Trans IChemE. 81(B): 401-405.
- Kühner, A. (2005). Final Report Calibration-Round-Robin CaRo 05, online reports. Birsfelden, Switzerland.
- Laurent, A. (2003). Sécurité des Procédés Chimiques - connaissances de base et méthodes d'analyse de risques. , Tec&Doc, Paris.
- Murr, L. E., E. V. Esquivel, et al. (2004). " Characterization of nanostructure phenomena in airborne particulate aggregates and their potential for respiratory health effects. ." Journal of Materials Science: Materials in Medecine 15 237-247.
- Oberdörster, G., Z. Sharp, et al. (2002). "Extrapulmonary translocation of ultrafine carbon particles following whole-body inhalation exposure of rats." Journal of Toxicological Environmental Health 65(20): 1531- 43.
- Ostiguy, C., G. Lapointe, et al. (2006). Les nanoparticules : État des connaissances sur les risques en santé et sécurité du travail. Montréal, IRSST.
- Shakesheff, A. J. (2004). Problems and solutions of current manufacture of nanoparticles. Nanomaterials-A risk to health at work-First International Symposium on Occupational Health Implications of Nanomaterials, Buxton.
- Sklet, S. (2006). "Safety barriers: Definition, classification, and performance." Journal of Loss Prevention in the Process Industries 19(5): 494-506.
- TM5-1300 (1990). Structures to Resist the Effects of Accidental Explosions. NAVFAC P-397, AFR 88-22, Department of Defense, USA.
- Vignes, A., J. Bouillard, et al. (2006). Preliminary Report on Safety Parameters and Characterisation Techniques for nanoparticles. D. D.1.5.2, NANOSAFE 2: 131.
- Vincent, R., F. Bonthoux, et al., Eds. (2005). Méthodologie d'évaluation simplifiée du risque chimique: un outil d'aide à la décision. Cahier de Notes Documentaire, INRS-CNPP.

CONCLUSION

Lors de la conférence internationale NANO 2004 (Wiesbaden, juin 2004), un séminaire présentait les résultats du premier projet européen NANOSAFE. Ces résultats furent publiés par le VDI (organisation professionnelle des ingénieurs allemands) et permettaient de présenter l'état de l'art complet des différents domaines qui devaient concourir à une production et un usage sécurisé des nanomatériaux. L'un des constats importants de ce projet a été la mise en évidence d'un réel manque de données dans le domaine de la sécurité et plus particulièrement dans le domaine des risques chroniques et accidentels. C'est à partir de ce constat que le Commissariat à l'Energie Atomique a décidé de proposer une approche intégrée globale, en associant les principaux partenaires du premier projet NANOSAFE avec de grands industriels européens : le projet intégré NANOSAFE2 était né. C'est dans ce contexte que nous avons réalisé ce travail qui visait plus particulièrement à évaluer les risques d'explosion et d'inflammation de nanopoudres issues des différents industriels partenaires.

Nous devons nous rappeler qu'il y a trois ans, en 2005, nous nous trouvions aux portes d'une terra (quasi) incognita, car aucune donnée publique n'était disponible concernant les risques accidentels liés à l'utilisation et à la production de nanopoudres. Il existait bien quelques données de base permettant de tenter d'apprécier la réactivité de ce type de produit, mais il n'existait en revanche qu'un seul test d'inflammabilité et d'explosivité propre à ce type de produit, réalisé sur de l'aluminium nanométrique (Kwok 2004 ; HSL 2004) ; l'analyse brute de ces seules données semblait montrer que la sensibilité et la sévérité d'explosion de l'aluminium nanométrique ne différaient guère de celles de poudres micrométriques alors même que les connaissances dont on disposait jusqu'alors sur les poudres micrométriques laissaient supposer que l'inflammabilité et l'explosivité d'une poudre augmenteraient fortement avec la diminution de la taille des particules.

Face à ce constat inattendu et au cruel manque de données, il devenait tout simplement impossible de conclure aisément quant aux probabilités et aux conséquences d'une inflammation et/ou d'une explosion de nanopoudres en comparaison d'une « classique » explosion de poussières.

Au niveau industriel, la volonté de minimiser les risques accidentels de dispersion liés à la fabrication, la distribution, l'utilisation des produits nanostructurés, la stratégie développée consiste à utiliser des systèmes de confinement. Néanmoins, l'intégrité de ces systèmes de confinement peut à juste titre être remise en cause en cas d'incendie et/ou d'explosion de nanomatériaux. Par conséquent, il était particulièrement urgent de chercher à évaluer les risques d'inflammation et d'explosion des nanopoudres combustibles, dont la production ne cesse d'augmenter. Mais cette recherche devait être menée en appliquant de nombreuses mesures de prévention et de protection car rien n'était vraiment clair dès lors que l'on se penchait sur la sécurité au poste de travail, nous avons donc dû réaliser l'une des premières études d'analyse de risques liés à l'utilisation et à la production de nanopoudres au niveau industriel mais également à l'échelle d'un laboratoire universitaire.

Afin de mener à bien cette étude, nous disposions certes d'outils analytiques et méthodologiques servant à évaluer les risques d'inflammation et d'explosion de poussières micrométriques (Eckhoff 2003 ; Laurent 2003 ; Proust 2004) mais plusieurs interrogations demeuraient alors, notamment sur la manière de caractériser les nanopoudres étudiées et d'évaluer les effets accidentels (incendie, explosion). Enfin, la sélection des paramètres importants à étudier ainsi que les limitations des techniques de mesure des paramètres de sécurité propres aux nanopoudres étaient mal cernés.

Dans un premier temps, des nanopoudres « représentatives » : des nanotubes de carbone, des noirs de carbone ainsi que de l'aluminium nanométrique, ont été sélectionnées et caractérisées d'un point de vue physico-chimique afin de déterminer si elles étaient sous forme primaire à l'état dispersé ou sous forme d'agglomérats et ainsi tenter d'appréhender de manière qualitative leur mécanisme de dispersion dans l'air ambiant.

La mise en lumière des éventuelles spécificités des poussières nanométriques vis-à-vis des risques industriels devait être réalisée à l'aide des appareillages standard habituels. Ces tests utilisent très fréquemment des systèmes de mises en suspension des particules... dans des appareils qui nécessitent la présence relativement rapprochée d'un ou de plusieurs opérateurs.

Nous avons ainsi revalidé les appareillages existant mais également la totalité des locaux sécurité des procédés du LSGC afin d'assurer la sécurité des personnes se trouvant à l'intérieur et à l'extérieur du laboratoire. La modélisation de ce système complexe fut réalisée à l'aide de la méthodologie MADS et l'analyse de risques avec la méthode MOSAR. Cette analyse, dont une partie est présentée dans ce manuscrit au travers de l'événement « émission d'un flux de nanoparticules dans le laboratoire lors de l'utilisation d'une sphère de 20 litres » nous a permis de positionner plus de soixante barrières de sécurité permettant d'assurer la sécurité des personnes et des biens vis-à-vis de cet événement redouté.

Nos études liées aux risques incendie et explosion lors de l'utilisation et de la production des nanomatériaux ont montré que la diminution de la taille des particules pouvait impliquer une modification de la réactivité des nanomatériaux par rapport aux matériaux microstructurés. Ainsi les particules de noir de carbone non poreuses voient leur capacité à être oxydées, diminuer avec l'augmentation de surface spécifique alors que les particules d'aluminium tendent à s'oxyder plus aisément avec une diminution de la taille des particules. Par ailleurs, nous nous attendions à une augmentation de la réactivité du nuage de poussières avec la diminution de la taille des particules et, en particulier, de la sensibilité à l'inflammation par étincelle (Glor 1988). Dans le cas de nanopoudres peu réactives comme les nanotubes de carbone ou le noir de carbone, de tels phénomènes ne sont pas perceptibles ; mais au contraire, de telles tendances furent identifiées pour des nanopoudres très réactives comme l'aluminium nanométrique pour lequel des énergies minimales d'inflammation inférieures au millijoule ont été obtenues, ce qui rend le risque d'inflammation des nanopoudres supérieur à celui de poudres micrométriques et nécessite des procédures de manipulation adaptées.

Nous avons également montré que les phénomènes d'agglomération des nanoparticules pouvaient conduire à une sous-évaluation des risques d'explosion. Les tests et méthodes standardisées classiquement utilisés de par le monde pourraient donc ne pas être représentatifs du comportement des nanoparticules non-agglomérées et parfaitement dispersées et entraîner une possible sous-évaluation des paramètres de sécurité.

Il était également admis au début du projet NANOSAFE 2 que l'agglomération tendait à diminuer la sévérité d'explosion de la poudre par rapport à une poudre désagglomérée, cet avis se basait essentiellement sur les résultats présentés par Eckhoff (Eckhoff and Mathisen, 1977/1978, in Eckhoff, 2003), qui a étudié la sévérité d'explosion d'une poudre agglomérée d'amidon *micrométrique*.

Les premières mesures de sévérité d'explosion réalisées sur des nanopoudres agglomérées ont montré que la sévérité d'une nanopoudre *semblait* confirmer ce premier point. Cependant, comme le rappelle le physicien M. Wautelet⁶, « l'expérience des scientifiques et ingénieurs [...] n'est plus adéquate pour l'étude et la conception de nanosystèmes ». Une étude approfondie a ainsi permis d'aboutir à la conclusion que l'agglomération tendait plutôt à diminuer la température d'inflammation (Trunov et al. 2006), les échanges thermiques entre le gaz et les particules étant diminués. Si on considère qu'au moment de l'inflammation de l'agglomérat, ce dernier se désagrège, la sévérité d'explosion des nanopoudres pourrait être plus importante dans le cas de particules agglomérées. Cependant, l'agglomération tend également à diminuer les échanges de matière entre le gaz et les particules, ce qui peut diminuer la violence d'explosion : la combustion d'un agglomérat est alors moins rapide que celle d'une particule isolée. L'agglomération tendrait alors à réduire la vitesse de flamme. L'évolution de l'état d'agglomération des particules au cours de leur combustion, très certainement spécifique à chaque type de nanopoudres, agira alors de façon complexe sur l'évolution temporelle de la vitesse de flamme, de la turbulence du milieu et sur la radiation émise. A minima, on peut considérer que le risque d'explosion d'un stockage de nanopoudre ou de nanopoudres issues d'opérations de nettoyage, peut être évalué au moyen de la sphère de 20 litres.

⁶M. Wautelet, Les nanotechnologies : du fondamental aux applications, RE19, Les Techniques de l'Ingénieur, 2004.

Et l'impact de l'agglomération des particules sur la sévérité d'explosion va donc fortement dépendre de la dynamique du nuage de particules avant et pendant l'explosion. S'il y a désagglomération d'un agglomérat de particules lors de l'inflammation, alors la sévérité d'explosion pourra être plus importante. Dans le cas contraire, la sévérité d'explosion pourrait être moindre. La dynamique d'agglomération et de désagglomération sera fonction de la turbulence, de la dynamique du nuage, de la structure des nanoparticules, de leur énergie de cohésion, des conditions du procédé, etc. A l'heure actuelle, cette problématique demeure complexe et pourrait faire l'objet de recherches complémentaires.

Nous avons également montré que la diminution de la taille des particules induisait une modification du mécanisme de propagation d'une explosion. Les risques de détonation par radiation avec les nanoparticules métalliques sont ainsi possibles. Compte tenu de la taille des nanopoudres, nous nous attendions en théorie à ce que la propagation du front de flamme soit susceptible d'être régie par la radiation, notamment lorsque l'agglomération des particules est faible. Nous avons ainsi pu montrer que lorsque la taille des particules diminuait, la propagation du front de flamme n'était plus sous l'influence principale de la conduction, comme dans le cas de particules micrométriques, mais que la radiation tendait à jouer un rôle de plus en plus important. En théorie, lorsque la radiation devient prépondérante devant la conduction, on peut alors passer en régime de détonation. Expérimentalement, Proust (Proust 2006) a montré, dans le cas de l'aluminium, que la radiation jouait un rôle important dans la propagation de la flamme qui va s'accélérer très rapidement au fur et à mesure que la radiation devient importante devant la conduction. Ces résultats sont en contradiction apparente avec ceux qui sont réalisés dans les appareils standards tels que la sphère de 20 litres. Cette sphère pourrait ainsi, de part sa taille réduite et en raison des effets de parois, empêcher le mode de propagation rapide de la flamme. L'agglomération joue certainement un rôle quant à la diminution de la sévérité d'explosion mais les modèles, en bon accord avec les résultats expérimentaux, semblent plutôt montrer que la diminution apparente de la sévérité d'explosion mesurée en sphère de 20 litres est principalement due aux effets de parois.

Il se dégage de ce travail qu'il est absolument essentiel de mieux comprendre le comportement dynamique d'un aérosol de nanoparticules si l'on veut pouvoir être à même de proposer des moyens de prévention et de protection adaptés à la production et à l'utilisation des nanomatériaux. Dans ce cadre il sera nécessaire de réaliser des études visant à mieux comprendre les processus d'émission des nanoparticules, les mécanismes de dispersion des nanoparticules ainsi que la cinétique et la thermodynamique des processus d'agglomération et de désagglomération. En attendant les résultats des recherches futures, le principe de précaution reste néanmoins applicable : ce travail a certes permis de mieux appréhender certains risques liés à l'utilisation et à la production de nanopoudres mais il reste de nombreuses facettes à explorer...

1. Méthodologie, appareillages et procédures

1.1. Présentation de la microscopie électronique

La microscopie électronique par balayage ou MEB est apte à produire des images à hautes résolutions de la surface d'un échantillon. En raison de la méthode avec laquelle l'image est générée, les images ainsi obtenues permettent d'observer la structure des particules en trois dimensions.

Un faisceau d'électrons dont l'énergie est généralement comprise entre quelques électronvolts et 50 keV peut être focalisé en un point de 1 à 5 nm. Lorsque les électrons viennent frapper la surface cristalline du matériau à analyser, ils sont diffusés par les atomes. Des électrons sont alors réémis et permettent de reconstituer une image tridimensionnelle de l'échantillon à analyser. Des rayons X sont également émis qui peuvent être détectés par les appareillages spécialement conçus pour la spectroscopie à diffraction électronique. Enfin, les électrons rétro-diffusés permettent de dessiner une carte chimique de l'échantillon : des zones de contraste, fonction de la composition chimique, peuvent alors être observées.

La microscopie électronique à transmission utilise un faisceau d'électrons à haute énergie (typiquement de l'ordre de 200 keV) dirigé vers un échantillon à analyser afin d'obtenir une image dont la résolution est proche de l'échelle atomique. On peut également obtenir une analyse chimique de l'échantillon. Contrairement au MEB, les électrons ne sont plus diffusés mais diffractés par la structure cristalline du matériau analysé. L'intensité du faisceau transmis est affectée par le volume et la densité du matériau analysé. Bien que ce type d'analyse soit bien adapté à la caractérisation des nanoparticules, il n'en demeure pas moins que ce type d'analyse présente quelques inconvénients. Ainsi, la préparation des échantillons doit pouvoir rendre le matériau analysé transparent aux électrons, ce qui rend les analyses MET particulièrement consommatrices de temps. Plus généralement, les échantillons analysés par microscopie électronique, en raison de leur taille, peuvent ne pas être représentatifs du matériau. Enfin, il existe potentiellement le risque que l'échantillon analysé soit endommagé par le faisceau électronique, particulièrement dans le cas de matériaux organiques/biologiques. Compte tenu de ce qui vient d'être dit, le MEB sera utilisé de façon prépondérante et le MET de façon plus ponctuelle afin de renforcer éventuellement les analyses réalisées au MEB.

1.2. Présentation de la méthode de mesure de surface spécifique BET

La méthode dite BET (Brunauer et al. 1938) est l'une des méthodes les plus répandues pour mesurer les surfaces spécifiques d'une poudre. Cette méthode consiste à déterminer le volume maximal d'azote adsorbé par un échantillon de masse définie et sur une gamme de pression afin d'établir l'isotherme d'adsorption du matériau étudié. En supposant que l'azote s'adsorbe selon un modèle de type Langmuir, on peut relier le volume adsorbé de gaz à sa pression selon la relation :

$$V_{ads} = \frac{V_{max} \cdot C \cdot \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \left(1 + (C-1) \frac{P}{P_0}\right)} \quad Eq. 102$$

Où V_{ads} est le volume de gaz adsorbé par unité de masse à la pression relative $x=P/P_0$. C est un paramètre caractéristique du mécanisme d'adsorption. Le réarrangement de l'expression Eq.2 permet d'obtenir l'équation linéaire :

$$\frac{x}{V_{ads}(1-x)} = \frac{1}{V_{max} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{max} \cdot C} \cdot x \quad Eq. 103$$

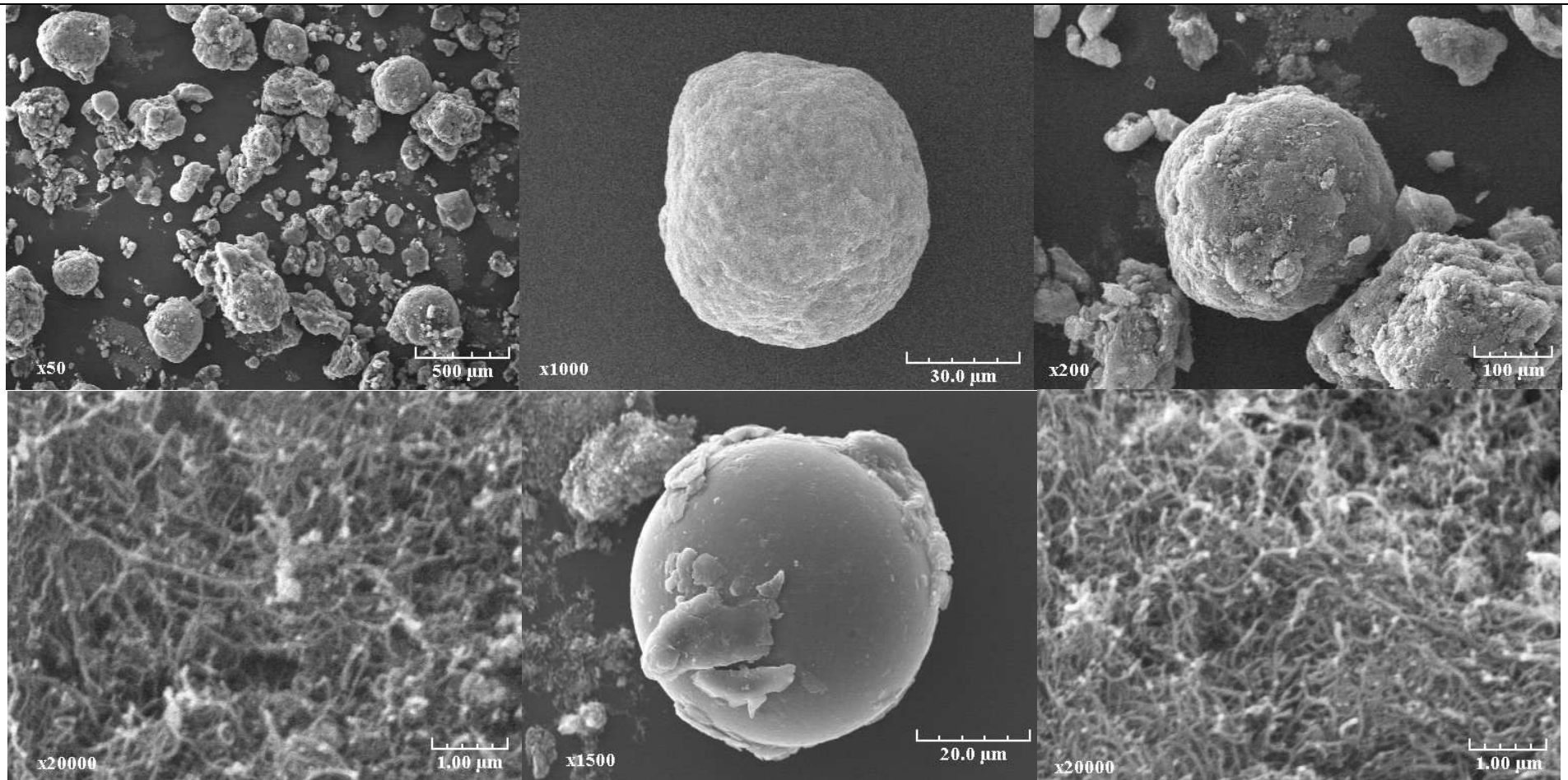
Le tracé du volume adsorbé en fonction de la pression partielle permet par conséquent de déterminer la quantité maximale $V_{\max}$ qui peut être adsorbée. Connaissant l'encombrement surfacique d'une molécule adsorbée σ ($16,2 \text{ \AA}^2$ dans le cas de l'azote), en utilisant le nombre d'Avogadro N_a , on parvient à déterminer la surface spécifique du matériau étudié :

$$S_{BET} = V_{\max} \cdot N_a \cdot \sigma \quad \text{Eq. 104}$$

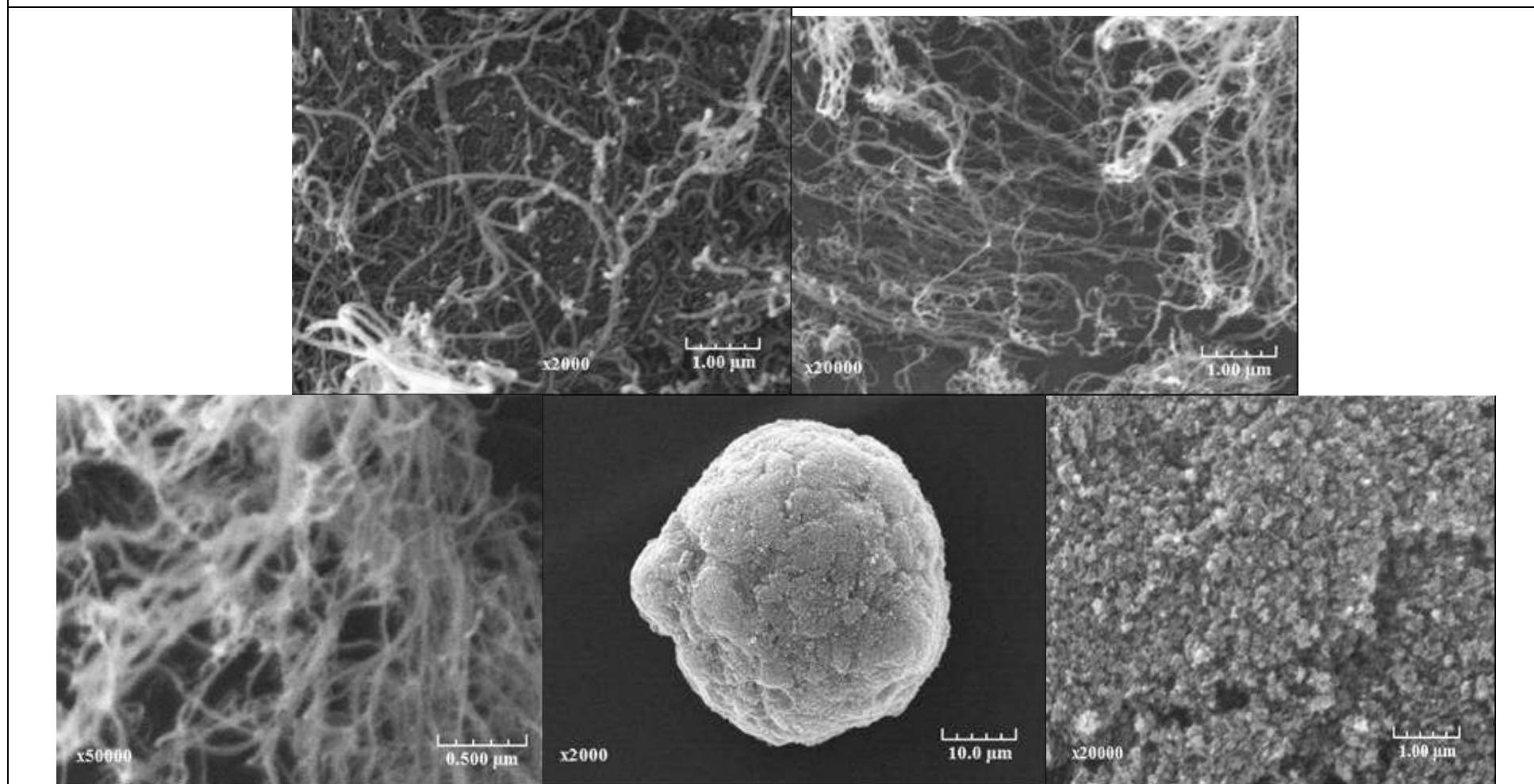
La théorie BET n'est valide que pour des pressions partielles comprises entre 0,05 bar et 0,35 bar.

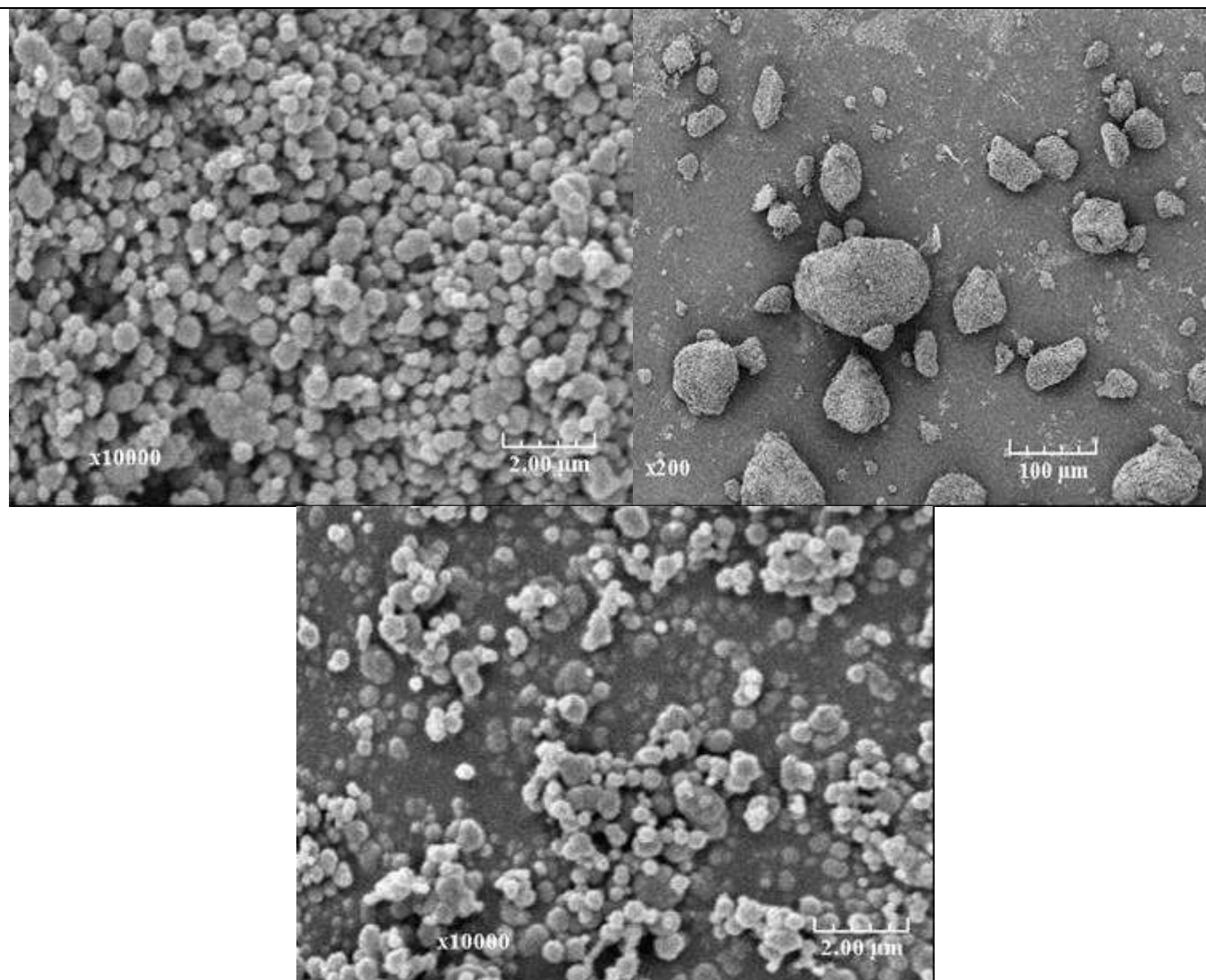
1. La microscopie électronique

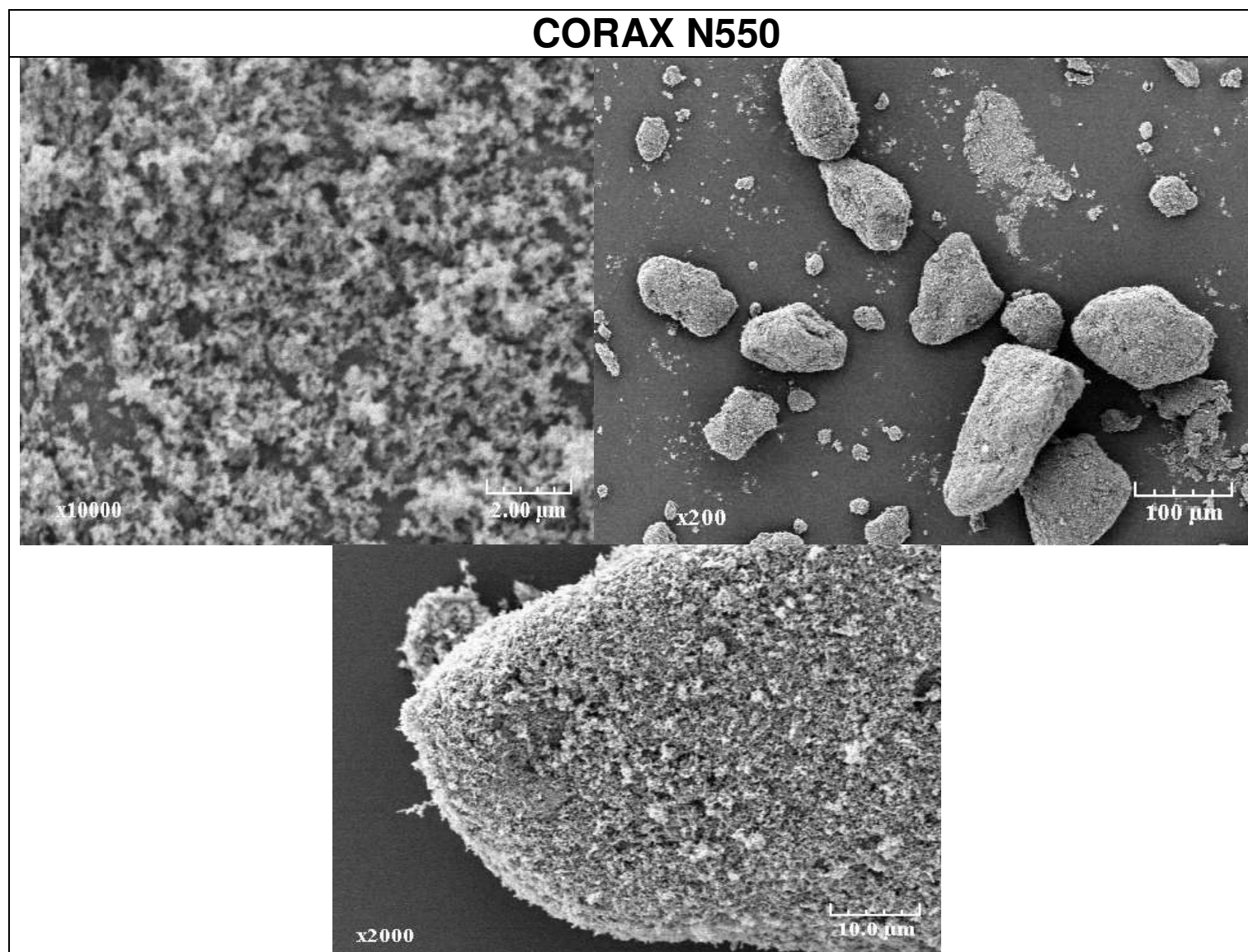
NANOTUBES DE CARBONE MWNTS

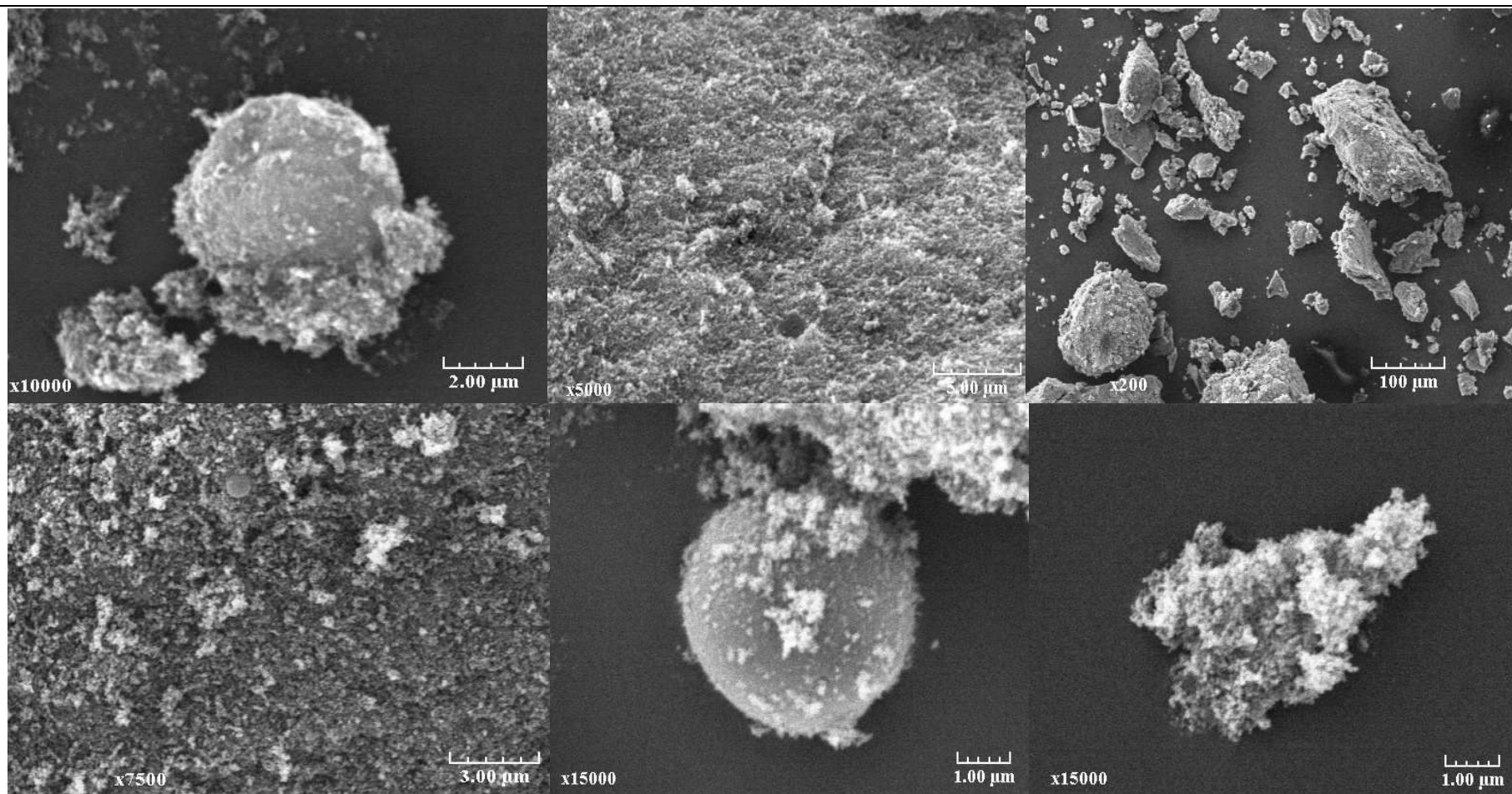


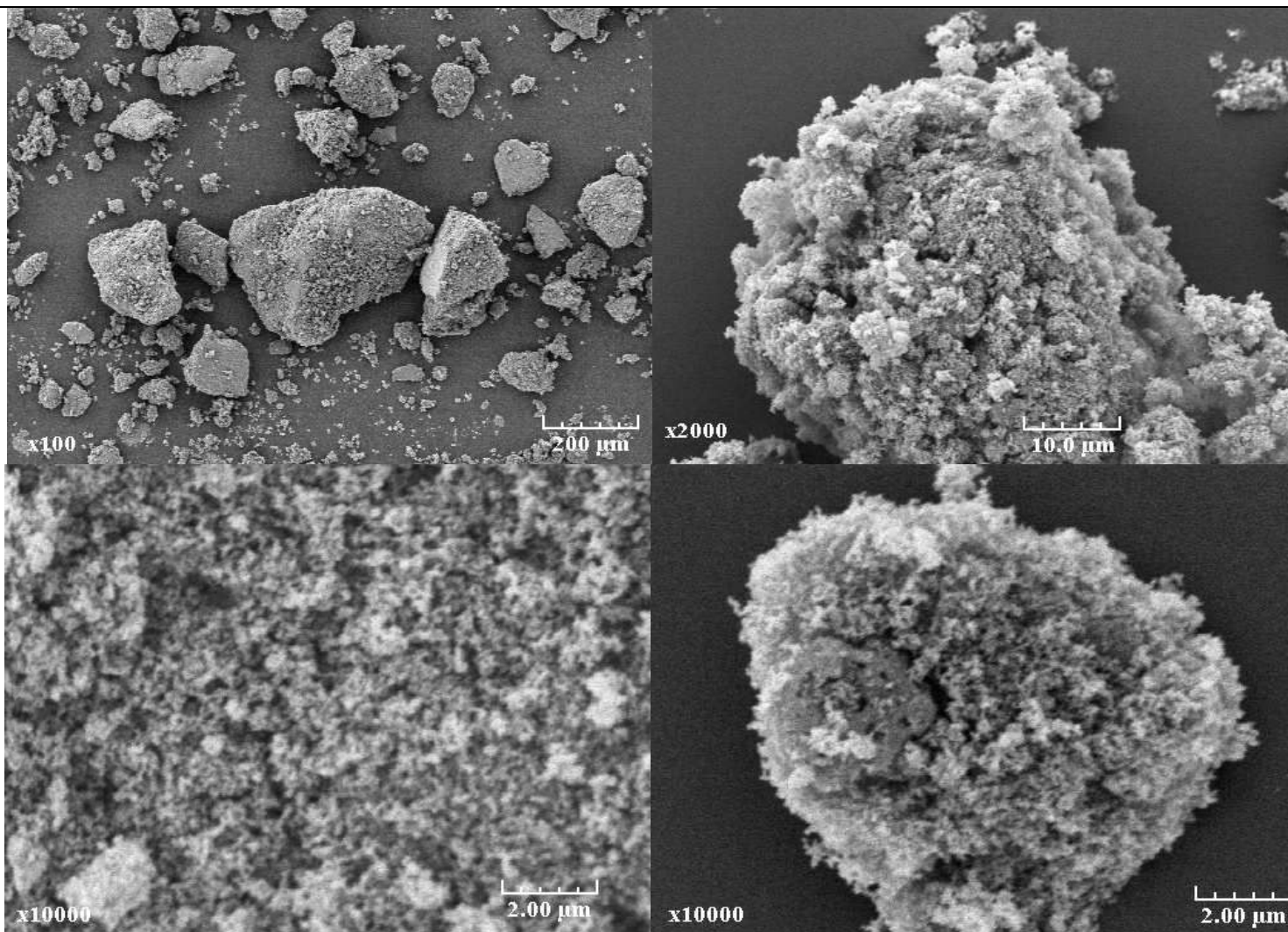
NANOTUBES DE CARBONE MWNTs

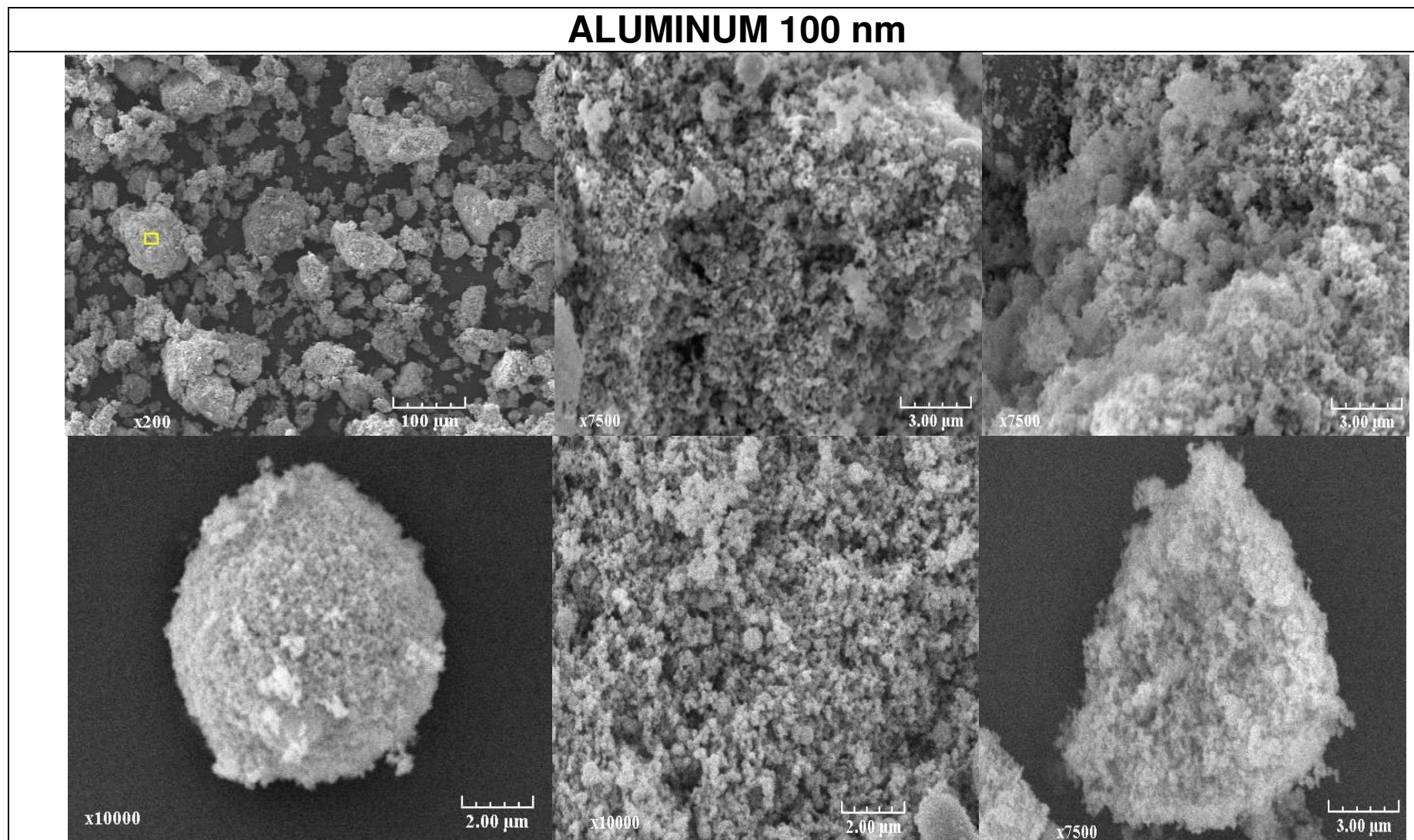


THERMAL BLACK N990

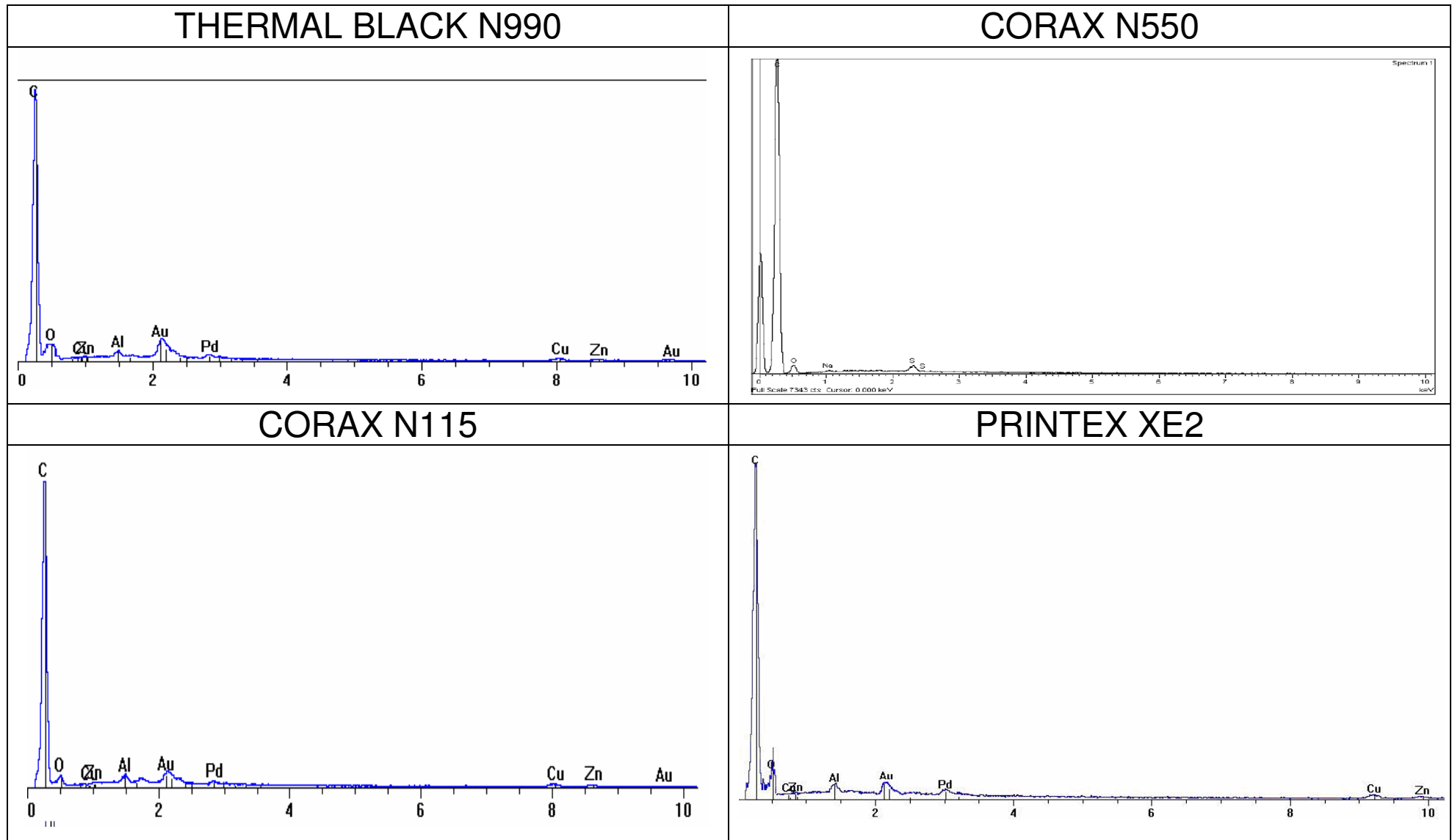


CORAX N115

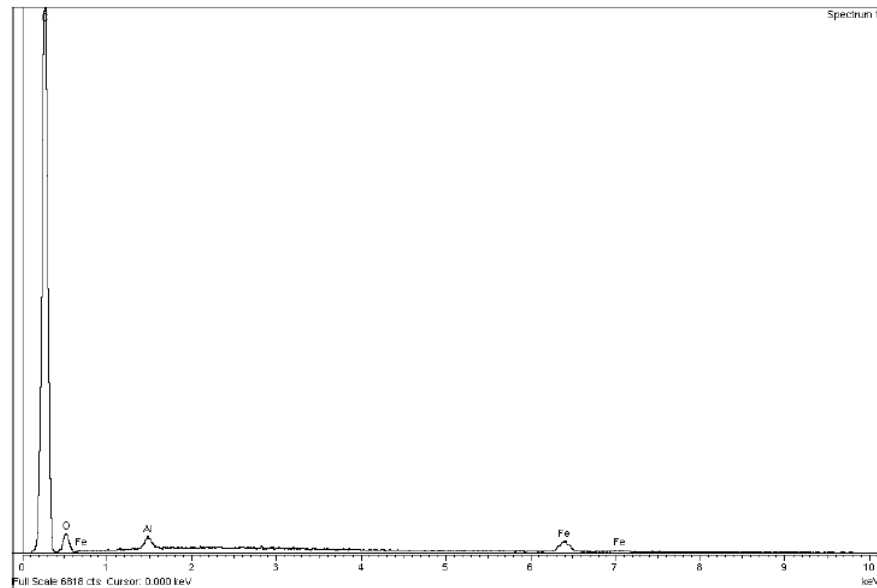
PRINTEX XE2

ALUMINUM 100 nm

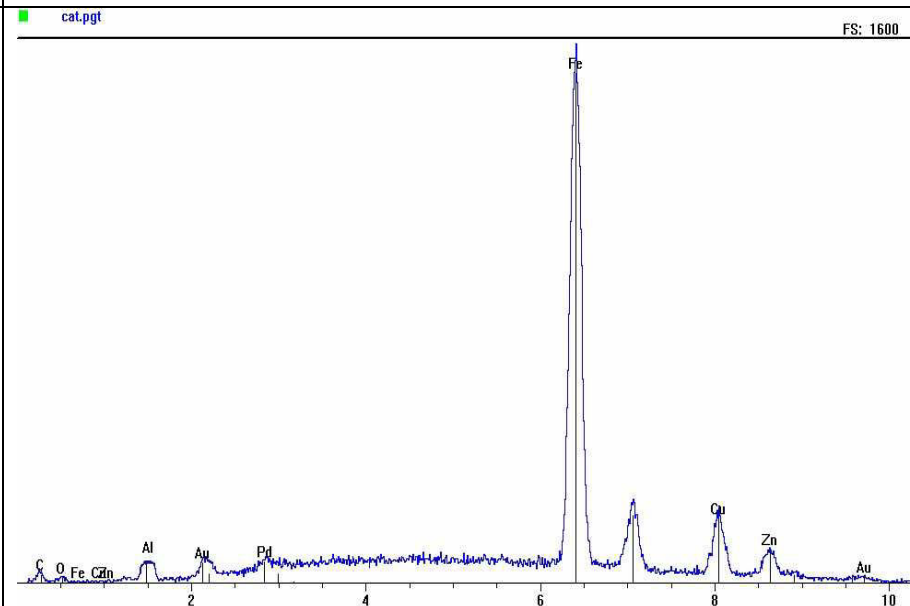
2. La microanalyse X



NANOTUBES DE CARBONE MWNTS



CATALYSEUR/SUBSTRAT MWNTS



ALUMINIUM 100 NM (QNL)

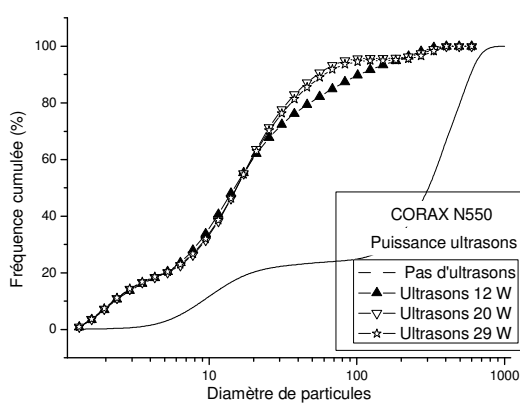
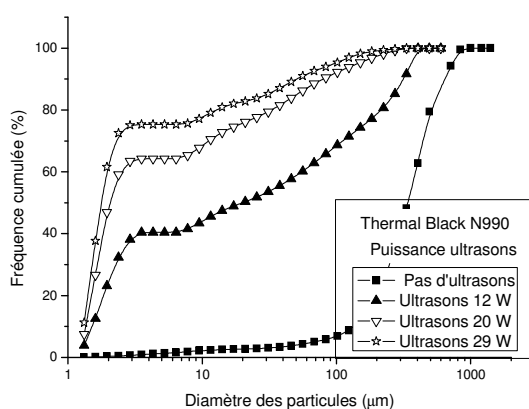
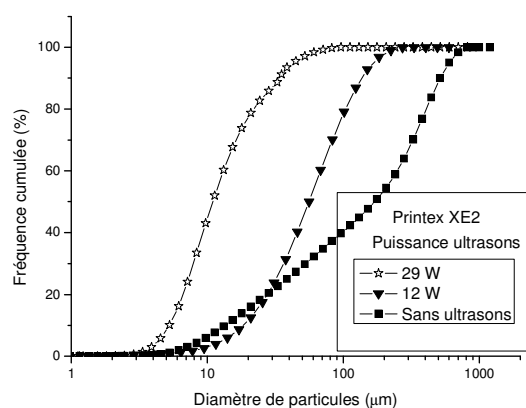
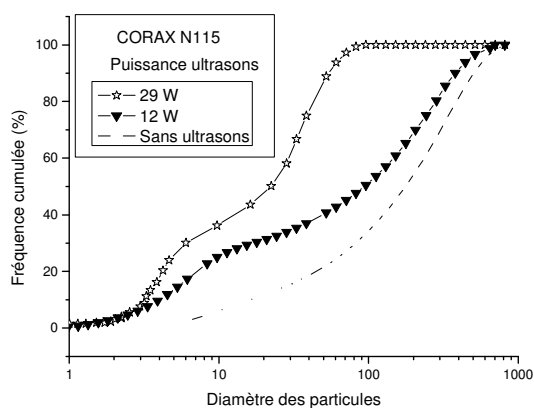
% Al	% O ₂	% C	Autres éléments Ti, B, Fe, Si, Cu, Mn, Zn, Mg, Pb, Sn, Cr Si,
88-96	3,6-11,4	< 0,05	< 0,01 % pour chacun

ALUMINIUM 200 NM (QNL)

% Al	% O ₂	% C	Autres éléments Ti, B, Fe, Si, Cu, Mn, Zn, Mg, Pb, Sn, Cr Si,
91,5-95	4,5-8,4	< 0,05	< 0,01 % pour chacun

3. La granulométrie laser

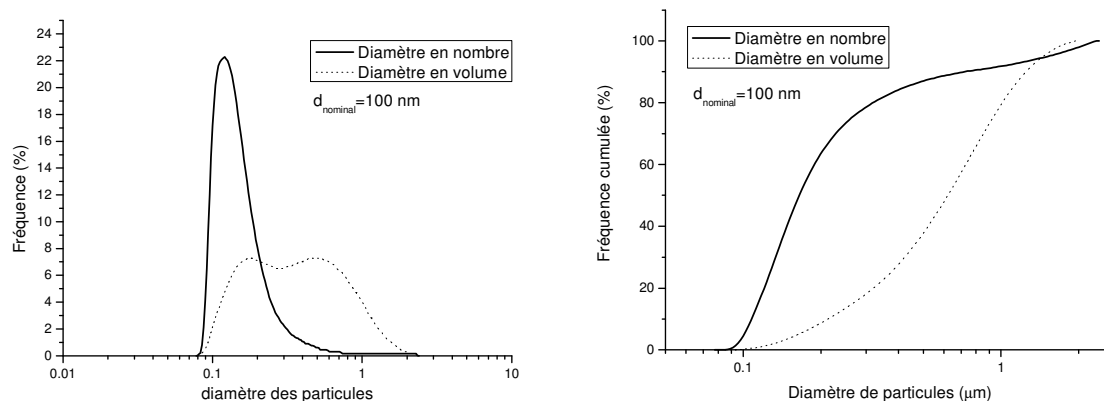
3.1. Noirs de carbone



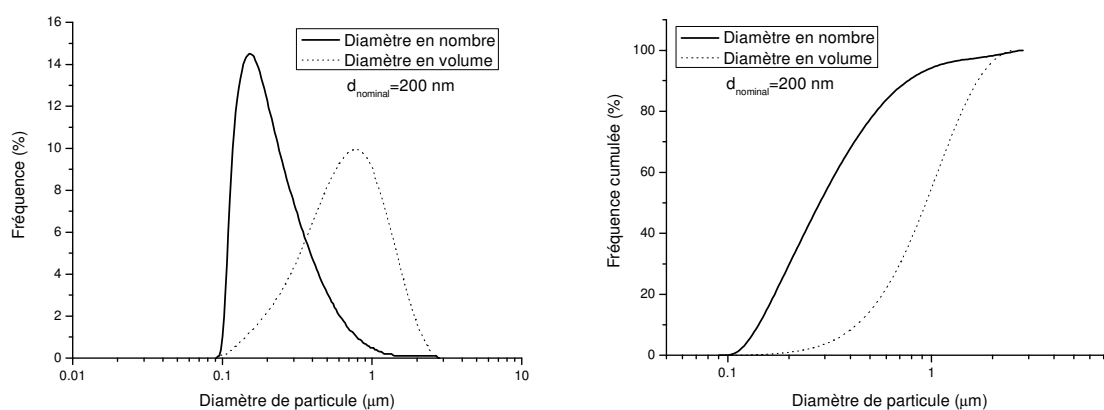
	Procédure expérimentale	Milieu dispersant	Eau + Nonidet P40			
		Puissance de sonication (W)	0	12	20	29
		Temps de sonication	5 minutes			
THERMAL BLACK N990	Taille de particules (mm)	d ₁₀	136	1,5	1,4	1,3
		d ₅₀	340	20	2	1,8
		d ₉₀	547	320	79	50
CORAX N550		d ₁₀	10	2,3	2,25	2,23
		d ₅₀	302	14,83	15,35	15,36
		d ₉₀	590	104	54	58
CORAX N115		d ₁₀	15	4	-	3
		d ₅₀	172	98	-	23
		d ₉₀	500	386	-	54
PRINTEX XE2		d ₁₀	10	20	-	5
		d ₅₀	178	55	-	10
		d ₉₀	518	140	-	35

3.2. L'aluminium

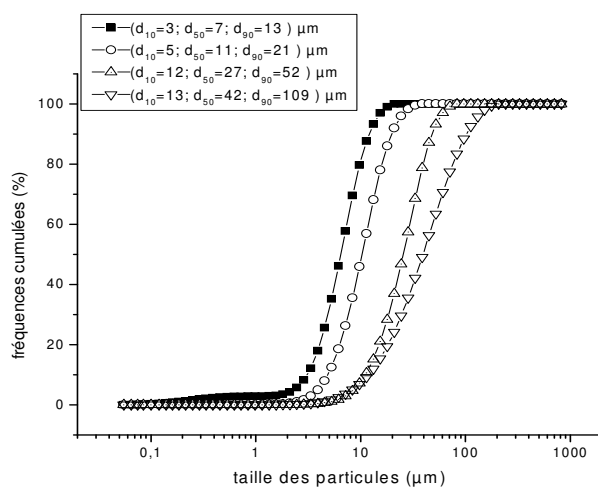
3.2.1. Aluminium 100 nm



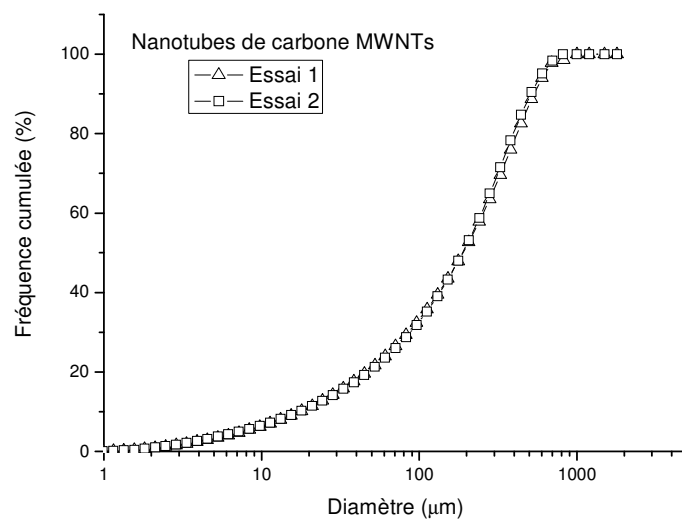
3.2.2. Aluminium 200 nm



3.2.3. Aluminium micrométrique

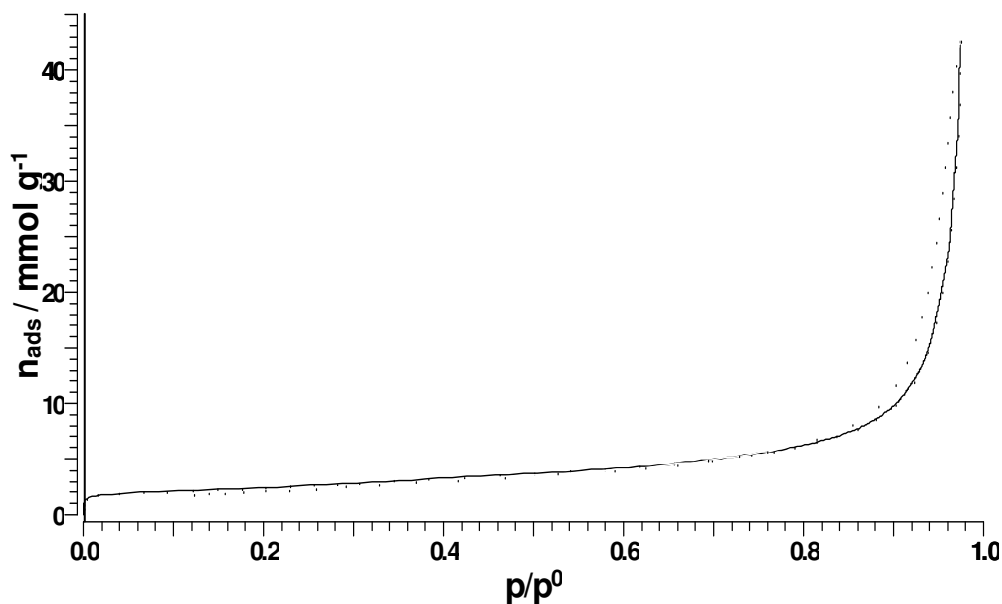


3.3. Les nanotubes de carbone



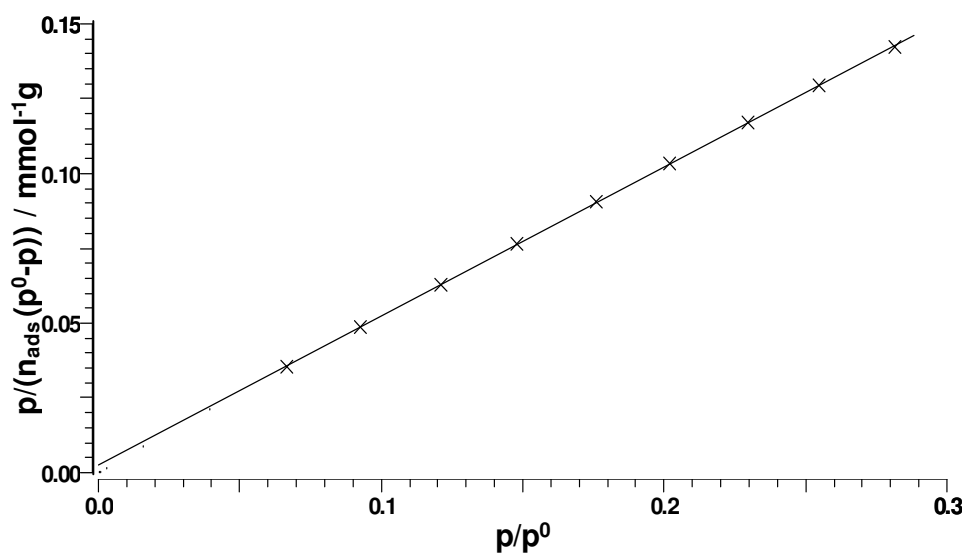
4. Mesure de la surface BET des nanotubes de carbone

4.1. Isotherme d'adsorption et de désorption des nanotubes de carbones



4.2. Détermination de la surface spécifique des nanotubes de carbone

Le traitement des données obtenues par BET permettent, classiquement de tracer la figure suivante :



La régression linéaire des points expérimentaux permet alors de déterminer la surface BET de la poudre testée. En considérant la surface de recouvrement d'une molécule d'azote ($16,2 \text{ \AA}^2$), on détermine alors que la surface spécifique des nanotubes de carbone est de **195 m²/g.**

5. Modèles à cœur rétrécissant cylindriques

Les nanotubes de carbone peuvent être considérés comme de petits cylindres. En considérant que les MWNTs peuvent s'oxyder selon une vitesse d'oxydation radiale r_v et une vitesse horizontale r_h , on peut déterminer des modèles thermocinétiques de combustion des MWNTs. Cette même démarche, appliquée à une particule de forme sphérique permettrait de redémontrer les modèles géométriques classiques de combustion (Levenspiel 1989 ; Villiermaux 1993)

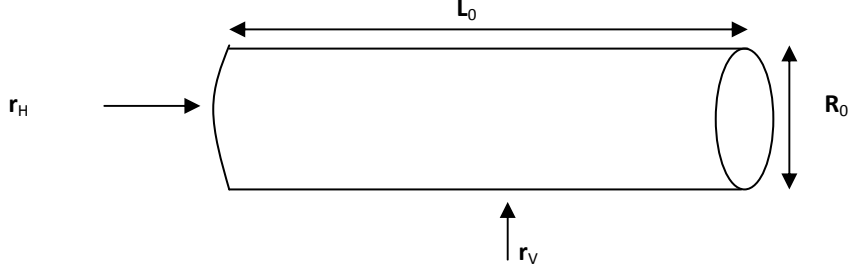


Figure 90 : Représentation schématique d'un nanotube de carbone de longueur L_0 et de rayon R_0

En considérant une vitesse réactionnelle surfacique de premier ordre, on peut exprimer la vitesse de consommation de l'oxygène (mol/s) selon :

$$F_{O_2} = r \cdot V_p = k_s \cdot C_{O_2} \cdot S_p \quad \text{Eq. 105}$$

Où S_p est la surface de la particule, k_s la constante cinétique réactionnelle, C_{O_2} la concentration molaire en oxygène. Le bilan de matière réalisé sur un nanotube de carbone s'exprime alors selon :

$$-r \cdot V_p = \frac{dn_c}{dt} \quad \text{Eq. 106}$$

avec

$$n_c = n_{C(0)} \cdot (1 - X)$$

$$n_{C(0)} = \frac{m_{C(0)}}{M_C} = \frac{\rho_C \cdot V_{P(0)}}{M_C}$$

En réarrangeant les équations Eq. 106 et Eq. 107, on peut finalement exprimer la vitesse de combustion volumique de la particule selon :

$$r = \frac{\rho_C}{M_C} \cdot \frac{V_{P(0)}}{V_P} \frac{dX}{dt} \quad \text{Eq. 107}$$

La vitesse de combustion de l'oxygène s'exprime alors comme :

$$F_{O_2} = r \cdot V_p = \frac{\rho_C}{M_C} \cdot V_{P(0)} \frac{dX}{dt} \quad \text{Eq. 108}$$

Afin d'être en mesure de déterminer correctement les divers modèles de conversion des nanotubes de carbone, on s'appuie par conséquent sur :

$$\begin{cases} k \cdot C_{O_2} \cdot S_p = \frac{\rho_C}{M_C} \cdot V_{P(0)} \frac{dX}{dt} \\ X = \frac{V_P - V_{P(0)}}{V_{P(0)}} \end{cases} \quad \text{Eq. 109}$$

Cas 1 : Vitesse de combustion horizontale très inférieure à la vitesse de combustion radiale : $r_H \ll r_V$

$$\begin{cases} S_p = 2\pi R L_0 \\ V_{p0} = \pi R_0^2 L_0 \end{cases}$$

$$X = \frac{V_{p0} - V_p}{V_{p0}} = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2$$

$$k_s \cdot C_{O_2} S_p = \frac{\rho_c}{M_c} \cdot V_{p(0)} \frac{dX}{dt}$$

Ce qui implique que :

$$k_s \cdot C_{O_2} \cdot 2\pi R \cdot L_0 = -\frac{\rho_c}{M_c} \pi R_0^2 L_0 \cdot \frac{2R}{R_0^2} \cdot \frac{dR}{dt}$$

$$\frac{k_s \cdot C_{O_2} \cdot M_c}{\rho_c \cdot R_0} t = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 = 1 - (1 - X)^2$$

On en déduit finalement que :

$$\begin{cases} \frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^2 \\ \tau = \frac{\rho_c \cdot R_0}{k_s \cdot C_{O_2} \cdot M_c} \end{cases} \quad Eq. 110$$

Cas 2 : Vitesse de combustion horizontale très supérieure à la vitesse de combustion radiale : $r_H \gg r_V$

$$\begin{cases} S_p = \pi R_0^2 \\ V_{p0} = \pi R_0^2 L_0 \end{cases}$$

$$X = \frac{V_{p0} - V_p}{V_{p0}} = 1 - \frac{L}{L_0}$$

On en déduit finalement que :

$$\begin{cases} \frac{t}{\tau} = X \\ \tau = \frac{\rho_c \cdot L_0}{k_s \cdot C_{O_2} \cdot M_c} \end{cases} \quad Eq. 111$$

Cas 3 : Vitesse de combustion horizontale équivalente à la vitesse de combustion radiale : $r_H \gg r_V$:

La vitesse combustion totale peut s'exprimer selon :

$$r.V_p = k_h.C_{O_2}.2.\pi.R.L + k_v.C_{O_2}.\pi.R^2$$

En considérant que vitesse radiale et vitesse horizontale sont équivalentes, on en déduit que

$$R = \alpha.L \text{ où } \alpha = 2 \frac{k_h}{k_v}$$

Le taux de conversion X peut alors s'exprimer selon :

$$X = \frac{V_{p0} - V_p}{V_{p0}} = 1 - \left[\left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \cdot \frac{L}{L_0} \right] = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^3$$

On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} 2.(k_h.C_{O_2}.2.\pi.R.L) &= -\frac{\rho_c}{M_c}.\pi.R_0^2.L_0.\frac{1}{R_0^2.L_0}.\frac{dR^2.L}{dt} \\ \frac{4.\pi.k_h.C_{O_2}.R^2}{\alpha} &= -\frac{\rho_c}{M_c.\alpha}.\pi.3.R^2.\frac{dR}{dt} \\ \frac{4}{3}.k_h.C_{O_2}.\frac{M_c}{\rho_c}t &= R_0.\left(1 - \frac{R}{R_0}\right) \end{aligned}$$

Ce qui permet de conclure que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \\ \tau = \frac{3.\rho_c.R_0}{4.k_h.C_{O_2}.M_c} \end{array} \right. \quad \text{Eq. 112}$$

De la même manière, les différentes expressions de la vitesse de combustion d'un nanotube de carbone sous contrôle diffusionnel peuvent être développées.

6. Résultats des régressions mathématiques menées sur les courbes ATG des nanotubes de carbone

6.1. Résultats des régressions à 500°C

Température (°C)	Modèle		Paramètres	R ²	Erreur au sens des moindres carrés	Intervalle de taux de conversion
500	(1)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}}$	t=26326 ±5,14	0,9993	25317	0<X<0,96
	(2)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$	t=34205 ±23	0,9915	320260	
	(3)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}}$	t=22452 ±14	0,9929	267667	
	(4)	$t = t_1 X + t_2 \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}} \right]$	t ₁ =177,9±33,7 t ₂ =26078±47	0,9993	25165	
	(5)	$t = t_1 \cdot \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}} \right] + t_2 \cdot \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right]$	t ₁ =25945±114 t ₂ =495,6±148	0,9993	25259	
	(6)	$t = t_1 \cdot \left[1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}} \right] + t_2 \cdot \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right]$	t ₁ =11787±46 t ₂ =16310±70	0,9995	20284	

6.2. Résultats des régressions à 550°C

Température (°C)	Modèle		Paramètres	R ²	Erreur au sens des moindres carrés	Intervalle de taux de conversion
550	(1)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}}$	t=6354,7 ±5	0,9951	10247	0<X<0,95
	(2)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$	t=8266,01 ±12.7	0,9824	37063	
	(3)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}}$	t=5416 ±4,7	0,9944	11789	
	(4)	$t = t_1 X + t_2 \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}} \right]$	t ₁ =818,13±28,86 t ₂ =5210±40	0,9966	7158	
	(5)	$t = t_1 \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}} \right] + t_2 \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right]$	t ₁ =6254 t ₂ =0	-	-	
	(6)	$t = t_1 \left[1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}} \right] + t_2 \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right]$	t ₁ =3909±45 t ₂ =2311±68	0,9965	7344	

6.3. Résultats des régressions à 600°C

Température (°C)	Modèle		Paramètres	R ²	Erreur au sens des moindres carrés	Intervalle de taux de conversion
600	(1)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}}$	t=1613±2,3	0,9981	157,4	0.025<X<0,90
	(2)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$	t=2174,7 ±6,8	0,9917	770	
	(3)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}}$	t=1336 ±2,25	0,9976	225,6	
	(4)	$t = t_1 X + t_2 \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}} \right]$	t ₁ =160±14,6 t ₂ =1371±22	0,9989	101,2	
	(5)	$t = t_1 \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}} \right] + t_2 \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right]$	t ₁ =1613 t ₂ =0	-	-	
	(6)	$t = t_1 \left[1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}} \right] + t_2 \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right]$	t ₁ =935,2±25 t ₂ =654,6±40	0,9989	102,6	

6.4. Erreurs au sens des moindres carrés à 550°C, sur des intervalles de taux de conversion élargis

Modèle	Taux de conversion 0<X<0,95	Taux de conversion 0<X<0,985
$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}}$	10247	10305
$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}}$	11789	21360
$t = t_1 \cdot X + t_2 \left[(1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}}) \right] \dots$	7158	17663 Rq: $t_1 \rightarrow 0$
$t = t_1 \cdot \left[(1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}}) \right] + t_2 \cdot \left[(1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}) \right] \dots$	7344	13564

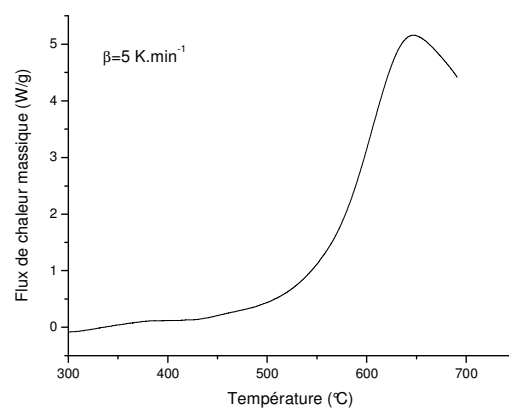
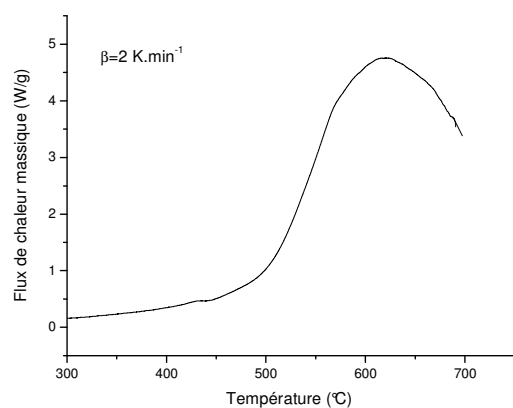
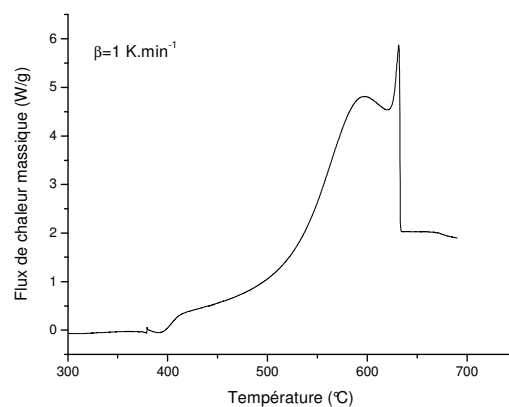
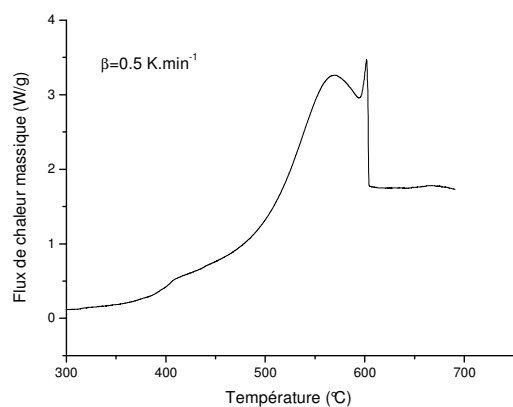
6.5. Erreurs au sens des moindres carrés à 600°C, sur des intervalles de taux de conversion élargis

Model	Conversion rate 0,025<X<0,90	Conversion rate 0,025<X<0,96
$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}}$	157	2475
$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$	770	1053
$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}}$	225	6358
$t = t_1 \cdot X + t_2 \left[(1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}}) \right] \dots$	101	- Rq : $t_1 \rightarrow 0$
$t = t_1 \cdot \left[(1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}}) \right] + t_2 \cdot \left[(1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}) \right] \dots$	102	1041

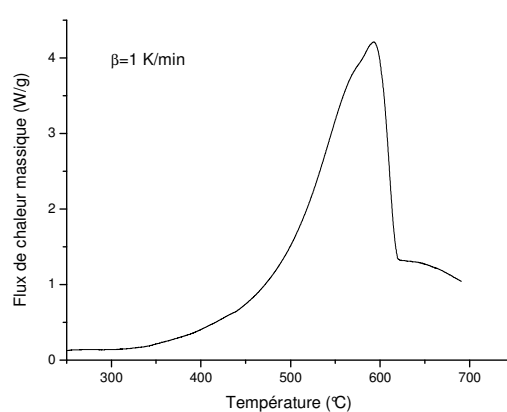
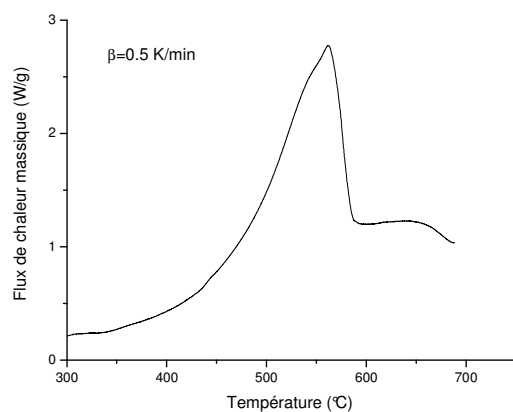
7. Analyse calorimétrique différentielle

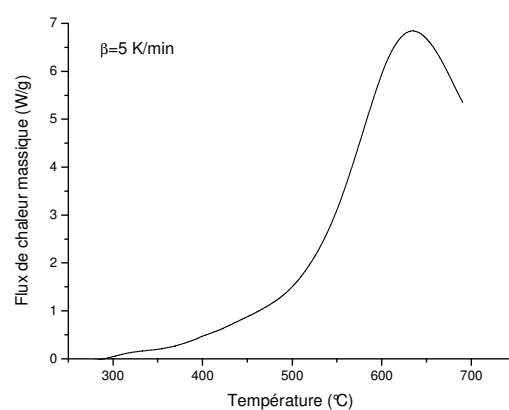
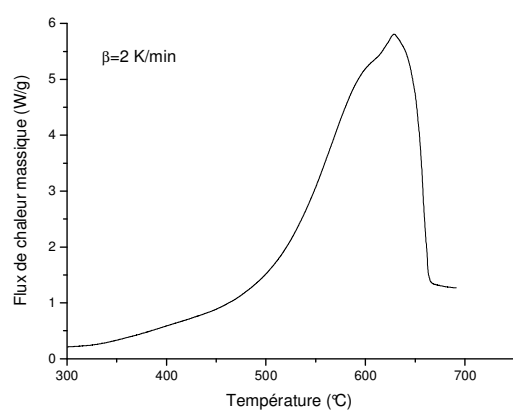
7.1. Noirs de carbone

7.1.1. Thermal Black N990

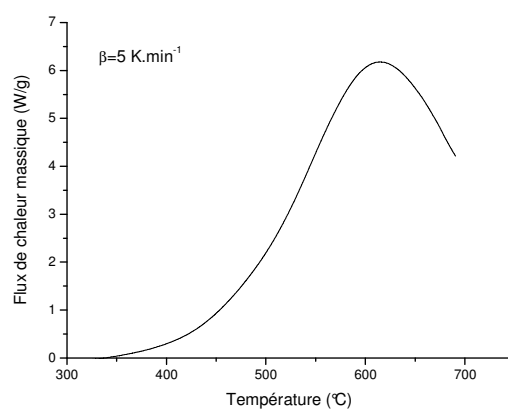
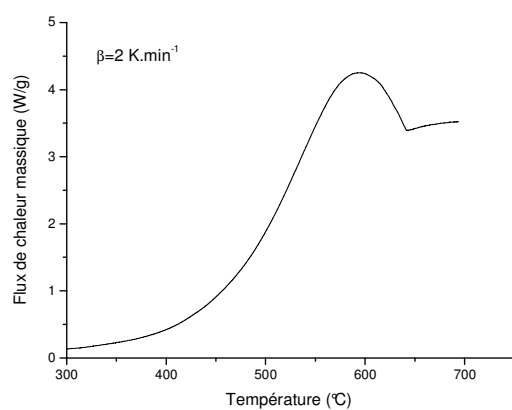
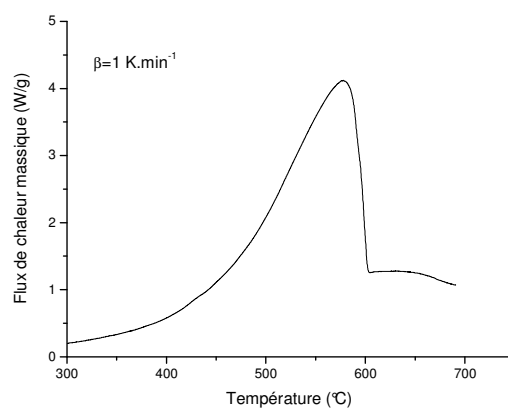
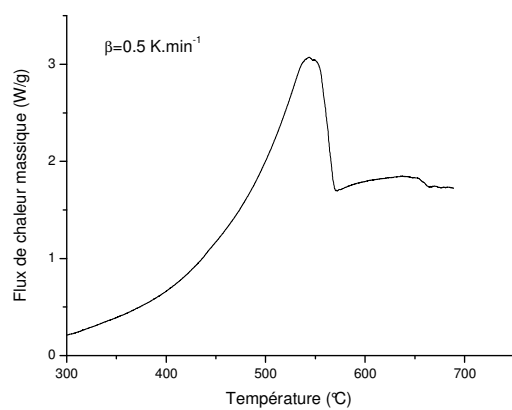


7.1.2. Corax N550

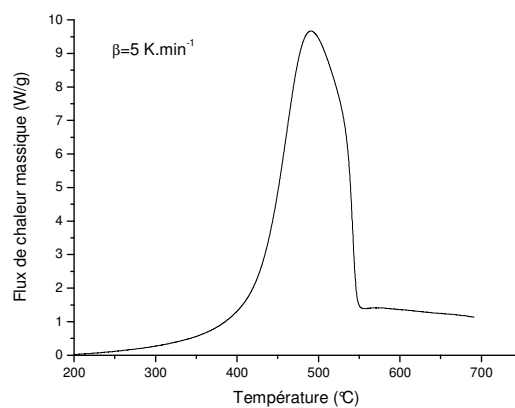
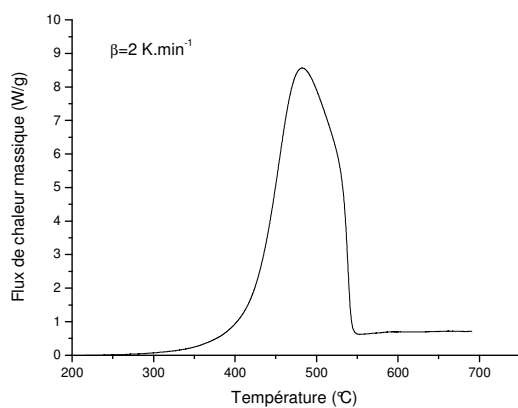
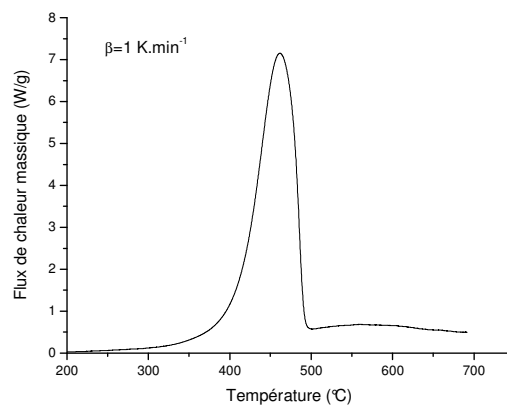
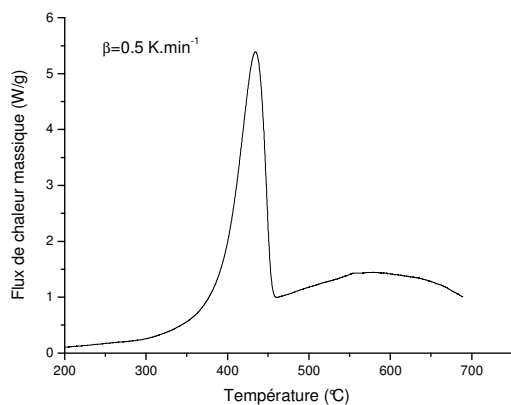




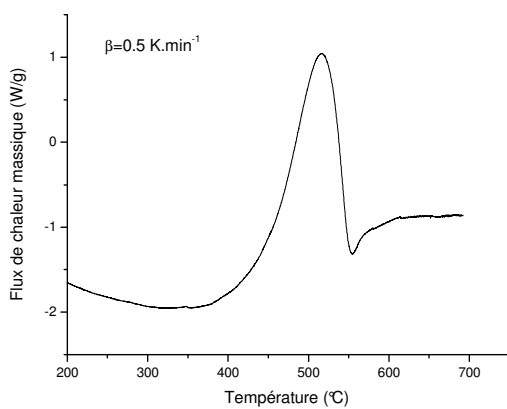
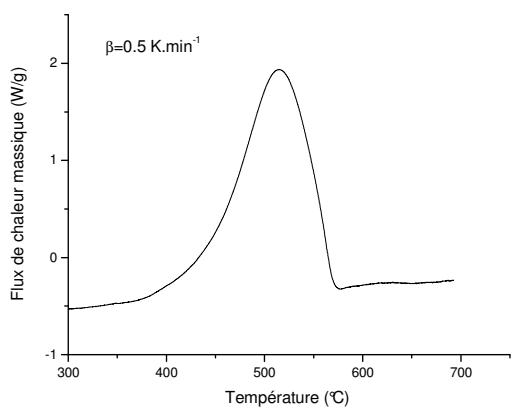
7.1.3. Corax N115

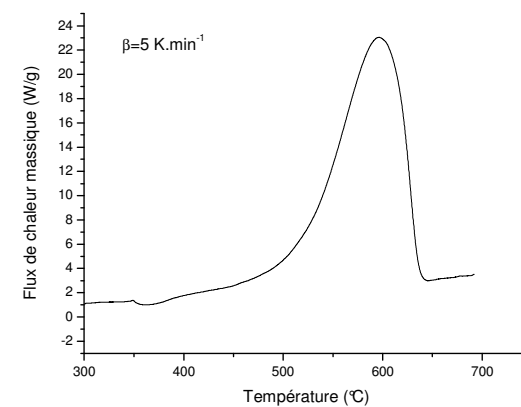
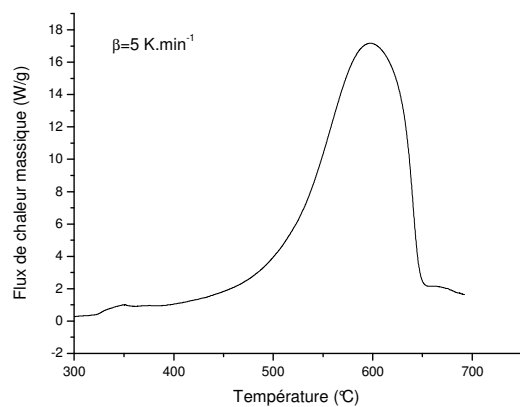
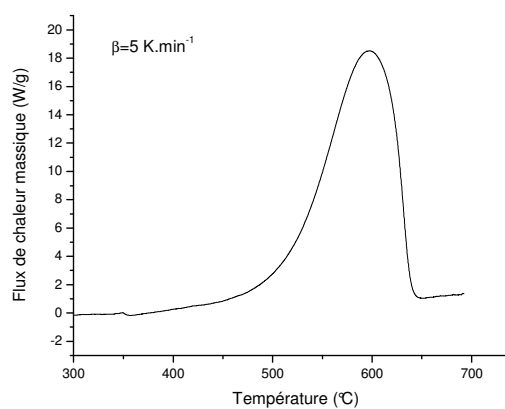
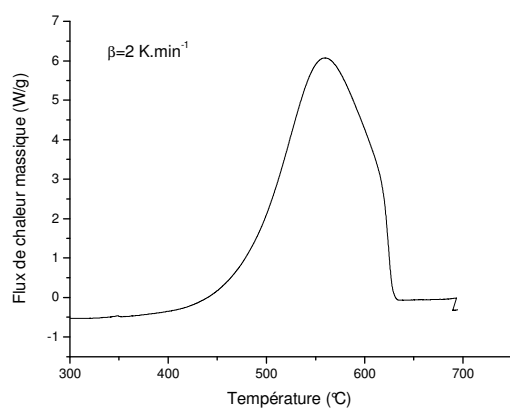
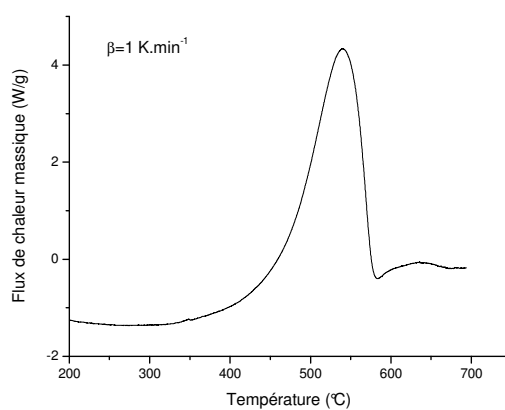
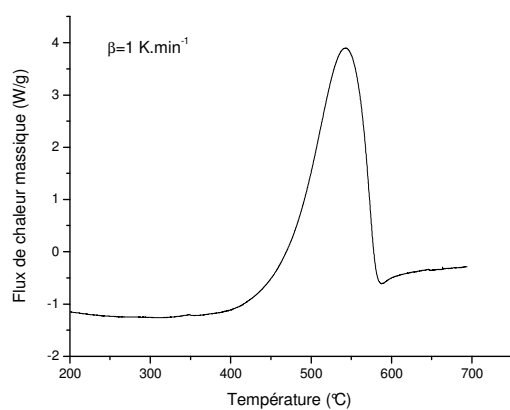


7.1.4. Printex XE2

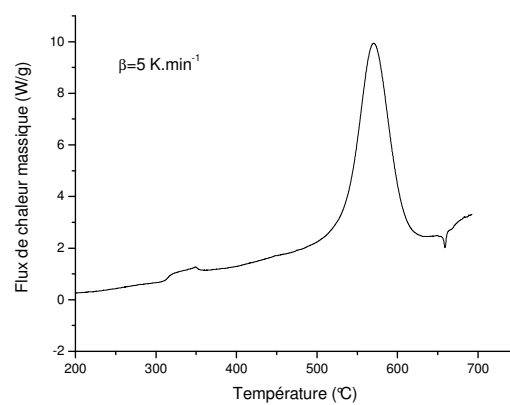
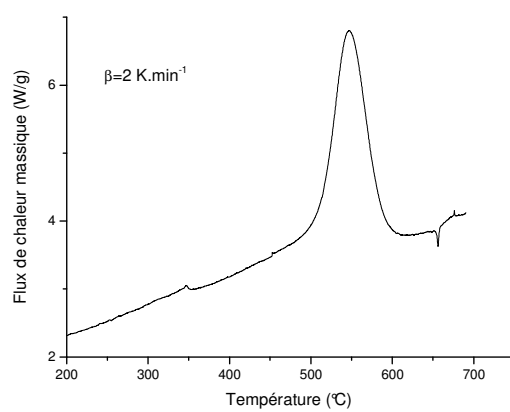
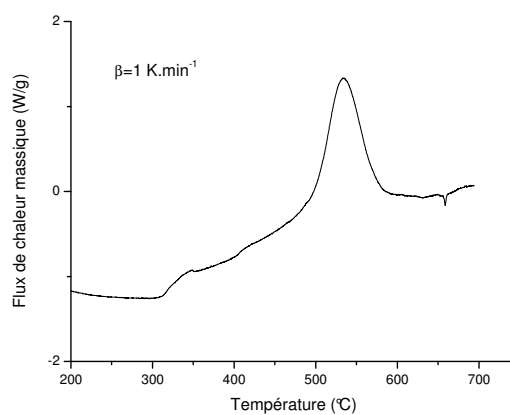
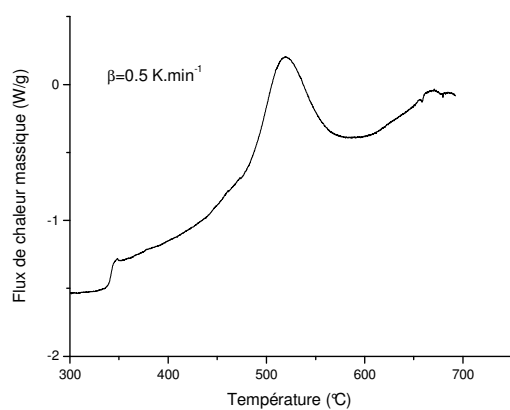


7.2. Les nanotubes de carbone



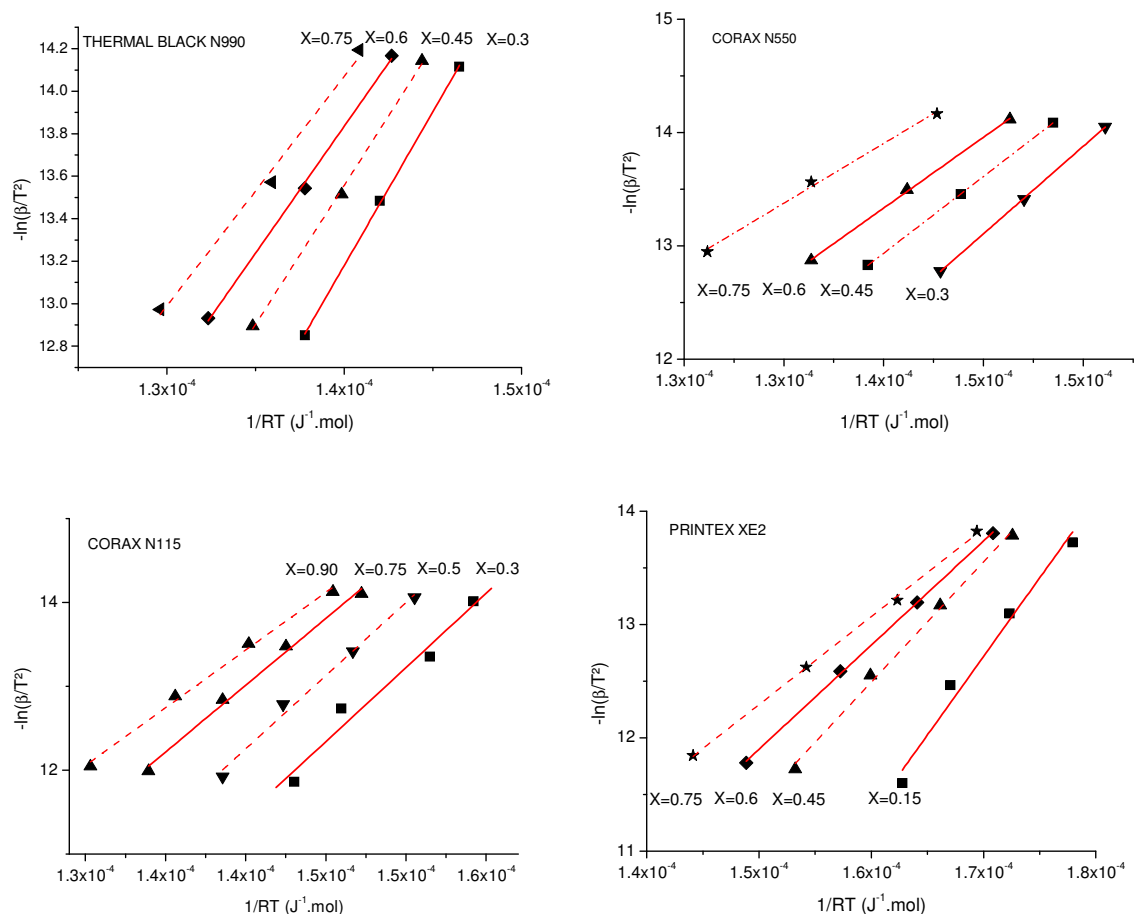


7.3. L'aluminium 100 nm

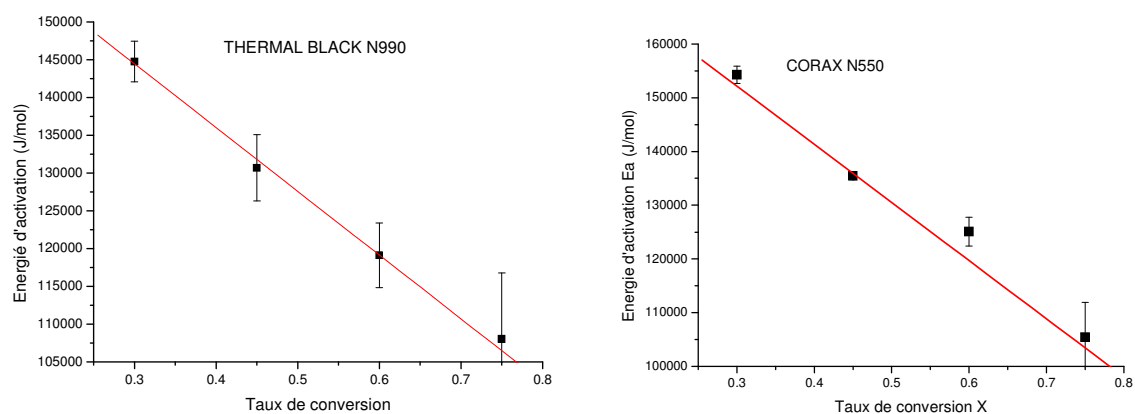


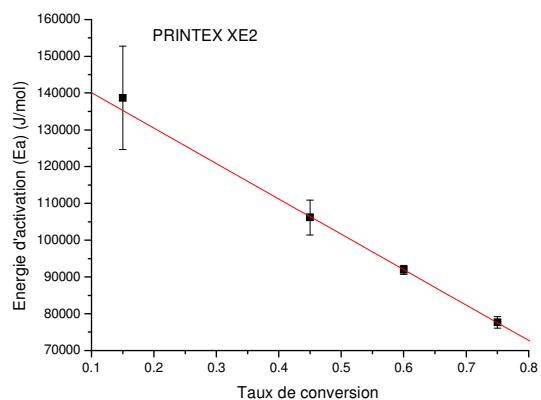
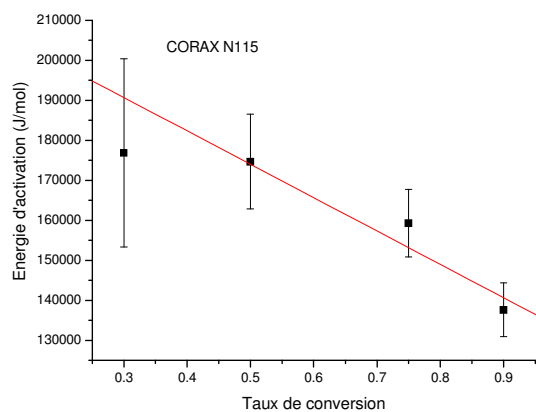
8. Evolution de l'énergie d'activation des noirs de carbone en fonction de leur taux de conversion

8.1. Tracés isoconversionnels réalisés pour chaque type de noir de carbone



8.2. Evolution de l'énergie d'activation avec le taux de conversion



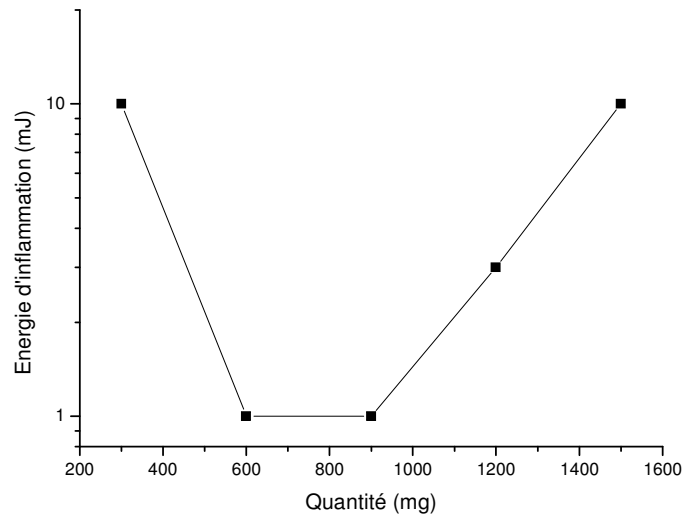


Energie d'activation (kJ/mol)	Taux de conversion X				
	0	0,3	0,45	0,6	0,75
Thermal Black N990	170	145	131	119	109
Corax N550	184	154	135	125	105
Corax N115	215	176	174	159	137
Printex E2	150	120	106	92	78

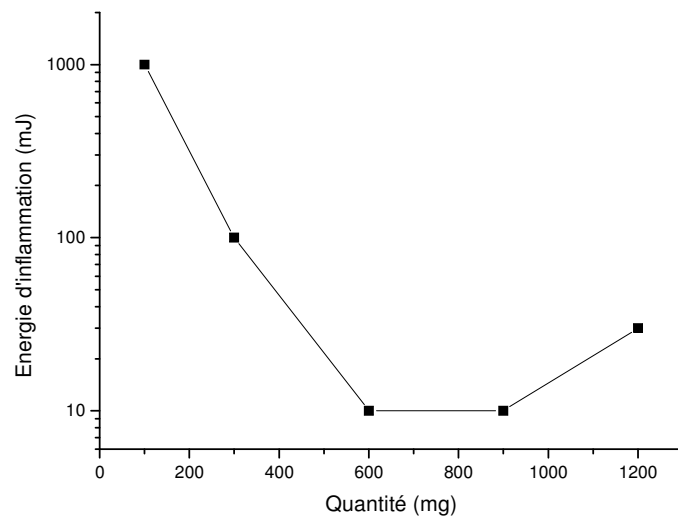
Tableau 54 : Récapitulatif des valeurs d'énergie d'activation en fonction du taux de conversion

9. Evolution de l'énergie d'inflammation en fonction de la quantité de produit dispersé dans le Mike 3

9.1. Aluminium 100 nm



9.2. Aluminium 200 nm



10. Résultats bruts des tests réalisés en sphère de 20 L

10.1. Thermal Black N990

THERMAL BLACK			
Conditions opératoires : T _{extérieure} = 22°C / Humidité relative : 35%			
Concentration	t ₁	P _m	(dP/dt) _m
g/m ³	ms	(barg)	bar/s
30	-	0	0
60	111	3,7	61
125	69	6,2	172
250	67	6,7	219
500	47	6,2	240
750	51	5,4	200
1000	47	4,7	192
1250	50	4,4	171

10.2. Corax N550

CORAX N550			
Conditions opératoires : T _{extérieure} = 26°C / Humidité relative : 46%			
Concentration	t ₁	P _m	(dP/dt) _m
g/m ³	ms	(barg)	bar/s
30	87	0,3	0
60	63	4,2	95
125	36	7,2	393
175	31	7,5	503
250	42	6,9	336
250	28	6,9	375
500	38	5,9	312
750	47	4,9	174

10.3. Corax N115

CORAX N115			
Conditions opératoires : T _{extérieure} = 24°C / Humidité relative : 48%			
Concentration	t ₁	P _m	(dP/dt) _m
g/m ³	ms	(barg)	bar/s
30	-	0	0
60	55	5,1	125
125	49	7,7	326
250	47	7,2	295
500	46	5,8	252
750	70	4,4	123
1000	83	3,8	102

10.4. Printex XE2

PRINTEX XE2			
Conditions opératoires : $T_{\text{extérieure}} = 25^{\circ}\text{C}$ / Humidité relative : 60%			
Concentration	t_1	P_m	$(dP/dt)_m$
g/m^3	ms	(barg)	bar/s
30	-	0	0
60	57	5,4	162
125	50	7,1	231
175	39	7,2	343
250	40	6,3	285
500	41	5,3	201
750	66	4,6	124

10.5. Nanotubes de carbone

NANOTUBES MWNTS			
Conditions opératoires : $T_{\text{extérieure}} = 23^{\circ}\text{C}$ / Humidité relative : 50%			
Concentration	t_1	P_m	$(dP/dt)_m$
g/m^3	ms	(barg)	bar/s
30	61	0	0
45	142	1,6	34
60	133	3,5	60
125	79	6,1	183
200	55	6,6	221
250	58	6,6	227
375	57	6,4	209
500	57	5,7	156
750	63	4,9	129

10.6. Aluminium nanométrie

10.6.1. Aluminium 100 nm

ALUMINIUM QNL 100 nm			
Concentration	t_1	P_m	$(dP/dt)_m$
g/m^3	ms	(barg)	bar/s
30	0	0	0
60	63	0,6	57
125	48	3,9	162
250	28	6,3	499
500	22	7,2	721
750	22	7,2	832
1000	19	7,9	987
1250	19	8	1335
1500	23	8,2	976

10.6.2. Aluminium 200 nm

ALUMINIUM QNL 200 nm			
Concentration	t_1	P_m	$(dP/dt)_m$
g/m^3	ms	(barg)	bar/s
30	-	0	0
60	61	0,7	45
125	94	1,9	65
250	30	6,2	427
500	26	7,4	635
750	20	8,2	987
1000	16	9,5	2417
1250	21	9,2	1360
1000	17	9,5	2478
1250	22	8,7	1139

10.7. Aluminium micrométrique (Traoré 2007)

10.7.1. Aluminium $d_{32}=3 \mu m$

ALUMINIUM 3 μm			
Concentration	t_1	P_m	$(dP/dt)_m$
g/m^3	ms	(barg)	bar/s
30	-	0,2	0
60	36	1,6	110
125	43	5,6	287
250	28	7,5	713
500	26	8,7	900
750	32	6,8	410
1000	17	9,8	2093
1250	20	8,7	1530
1500	14	8,3	2008
2000	16	7,3	1965
3000	14	6,8	1882

10.7.2. Aluminium $d_{32}=9 \mu m$

ALUMINIUM 9 μm			
Concentration	t_1	P_m	$(dP/dt)_m$
g/m^3	ms	(barg)	bar/s
30	-	0,1	0
60	56	1,8	68
125	67	4,7	151
250	36	6,9	446
500	23	8,4	914
750	24	9,1	990
1000	18	8,6	1329
1250	20	8,2	1144
1500	21	7,5	1074
2000	19	7,4	1155
3000	16	6,4	1456

10.7.3. Aluminium $d_{32}=21\ \mu\text{m}$

ALUMINIUM 21 μm			
Concentration	t_1	P_m	$(dP/dt)_m$
g/m^3	ms	(barg)	bar/s
45	-	0	0
60	120	0,9	20
125	134	3,4	59
250	88	5,9	146
500	73	6,2	171
750	63	7	224
1000	54	7	258
1250	42	7,5	380
1500	45	7,2	367
1750	37	7,1	370
2000	41	7	403
2500	40	6,9	392
3000	37	6,5	396

10.7.4. Aluminium $d_{32}=27\ \mu\text{m}$

ALUMINIUM 27 μm			
Concentration	t_1	P_m	$(dP/dt)_m$
g/m^3	ms	(barg)	bar/s
60	-	0	0
100	-	0	0
125	209	2,5	21
250	138	4,6	60
500	93	6,3	145
750	72	7,1	175
1000	69	7,2	159
1250	46	6,9	288
1500	53	7,2	292
1750	43	7,2	350
2000	39	7,1	345
2500	39	6,5	362
3000	39	6,3	358

11. Principales caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité des nanopoudres testées

11.1. Thermal Black N990

Produit Paramètres de sécurité	THERMAL BACK N990
Energie minimale d'inflammation EMI (mJ)	>1J
Température minimale d'inflammation en nuage-TMI (°C)	>900
Température minimale d'inflammation en couche (°C)	-
Concentration minimale d'explosion CME (g/m ³)	60
Pression maximale d'explosion P_{max} (barg)	6,7
Vitesse maximale de montée en pression (dP/dt)_{max} (bar/s)	240
Kst (m.bar/s)	65
Classe d'explosivité (St 0 à St 3)	St1

11.2. Corax N550

Paramètres de sécurité Produit	CORAX N550
Energie minimale d'inflammation EMI (mJ)	>1J
Température minimale d'inflammation en nuage-TMI (°C)	>900
Température minimale d'inflammation en couche (°C)	-
Concentration minimale d'explosion CME (g/m ³)	60
Pression maximale d'explosion P_{max} (barg)	7,5
Vitesse maximale de montée en pression (dP/dt)_{max} (bar/s)	503
Kst (m.bar/s)	136
Classe d'explosivité (St 0 à St 3)	St1

11.3. Corax N115

Paramètres de sécurité Produit	CORAX N115
Energie minimale d'inflammation EMI (mJ)	>1J
Température minimale d'inflammation en nuage-TMI (°C)	780
Température minimale d'inflammation en couche (°C)	-
Concentration minimale d'explosion CME (g/m ³)	60
Pression maximale d'explosion P_{max} (barg)	7,7
Vitesse maximale de montée en pression (dP/dt)_{max} (bar/s)	326
Kst (m.bar/s)	88
Classe d'explosivité (St 0 à St 3)	St1

11.4. Printex XE2

Paramètres de sécurité Produit	PRINTEX XE2
Energie minimale d'inflammation EMI (mJ)	>1J
Température minimale d'inflammation en nuage-TMI (°C)	810
Température minimale d'inflammation en couche (°C)	-
Concentration minimale d'explosion CME (g/m ³)	60
Pression maximale d'explosion P_{max} (barg)	7,2
Vitesse maximale de montée en pression (dP/dt)_{max} (bar/s)	343
Kst (m.bar/s)	93
Classe d'explosivité (St 0 à St 3)	St1

11.5. Nanotubes de carbone

Paramètres de sécurité	Produit	NANOTUBES DE CARBONE
Energie minimale d'inflammation EMI (mJ)		>1J
Température minimale d'inflammation en nuage-TMI (°C)		-
Température minimale d'inflammation en couche (°C)		>400
Concentration minimale d'explosion CME (g/m ³)		45
Pression maximale d'explosion P_{max} (barg)		6,6
Vitesse maximale de montée en pression (dP/dt)_{max} (bar/s)		227
Kst (m.bar/s)		62
Classe d'explosivité (St 0 à St 3)		St1

11.6. Aluminium 100 nm

Paramètres de sécurité \ Produit	ALUMINIUM 100 NM
Energie minimale d'inflammation EMI (mJ)	<1
Température minimale d'inflammation en nuage-TMI (°C)	-
Température minimale d'inflammation en couche (°C)	-
Concentration minimale d'explosion CME (g/m ³)	30
Concentration minimale d'oxygène LOC (% _{vol}) (NANOSAFE 2)	3
Pression maximale d'explosion P_{max} (barg)	8,2
Vitesse maximale de montée en pression (dP/dt)_{max} (bar/s)	1340
Kst (m.bar/s)	365
Classe d'explosivité (St 0 à St 3)	St3

11.7. Aluminium 200 nm

Produit Paramètres de sécurité	ALUMINIUM 200 NM
Energie minimale d'inflammation EMI (mJ)	7
Température minimale d'inflammation en nuage-TMI (°C)	-
Température minimale d'inflammation en couche (°C)	-
Concentration minimale d'explosion CME (g/m ³)	30
Pression maximale d'explosion P_{max} (barg)	9,5
Vitesse maximale de montée en pression (dP/dt)_{max} (bar/s)	2480
Kst (m.bar/s)	675
Classe d'explosivité (St 0 à St 3)	St3

12. Evaluation du risque électrostatique

12.1. Introduction

Il existe un risque d'explosion dû à l'électricité électrostatique lorsque :

- ❖ Il y a présence d'une atmosphère explosible
- ❖ Les particules peuvent se charger par effet corona ou encore par effet triboélectrique
- ❖ Les particules acquièrent suffisamment de charges électriques, ce qui rend possible une décharge électrostatique.
- ❖ L'énergie des décharges électrostatiques est suffisamment puissante pour enflammer l'atmosphère ATEX.

Le taux de charge observé dépend de leur vitesse d'accumulation et de leur vitesse de dissipation. Par conséquent, le risque électrostatique peut être étudié à partir de mesures de résistivité (volumique et/ou surfacique), de chargeabilité et de temps de décharge (ou temps de diminution de charge). Dans le cadre de ce travail, nous n'avons réalisé que des mesures de résistivité volumique et de temps de décharge.

12.2. Techniques d'évaluation du risque électrostatique

12.2.1. Mesure de la résistivité volumique

La résistivité volumique (ρ) est une mesure de la résistance électrique d'un matériau par unité de volume. Elle représente la capacité d'une poudre à transférer des charges à travers son volume. La résistivité volumique d'un matériau permet de classer en tant que conducteur ou isolant. Les matériaux isolants peuvent être à l'origine de décharges électrostatiques lorsqu'ils sont mis en présence d'objets ou d'opérateurs reliés à la terre.

La résistivité volumique est mesurée en ohmmètres ($\Omega.m$). Les valeurs typiquement rencontrées sont :

- ❖ Plus de $10^9 \Omega.m$: le matériau est considéré comme isolant.
- ❖ Moins de $10^6 \Omega.m$: le matériau conducteur en ce qui concerne l'électricité statique
- ❖ Entre $10^6 \Omega.m$ et $10^9 \Omega.m$, on considère que le matériau est semi-conducteur.

La méthode permettant de mesurer la résistivité volumique consiste à placer un échantillon de poudre dans une cellule, entre deux électrodes. Une tension constante est appliquée à la poudre et le courant traversant la poudre est alors mesuré. La résistivité volumique est calculée par détermination de la résistance R de la poudre, obtenue par la mesure du courant et la connaissance de la constante de cellule c , la géométrie de la cellule étant fixée.

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{Eq. 113}$$

$$\rho = R.c \quad \text{Eq. 114}$$

Afin de mesurer la résistivité volumique de la poudre, une cellule fournie par Chilworth Technology Ltd, a été utilisée. La constante de la cellule utilisée est de 0,4m. Cette cellule peut être soumise à un voltage compris entre 0 to 10 kV. L'électrode en position basse de la cellule, est connectée à un microvoltmètre Solartron, Schlumberger. Pour chaque essai, la température et l'humidité sont contrôlées, via l'utilisation d'une boîte à gants. Les mesures de résistivité volumique sont réalisées en accord avec la norme internationale CEI 1241-2-2, 1993-Méthode pour la détermination de la

résistivité électrique d'une couche de poussières), en respectant les conseils mis en avant par (Perrin et al. 2006)

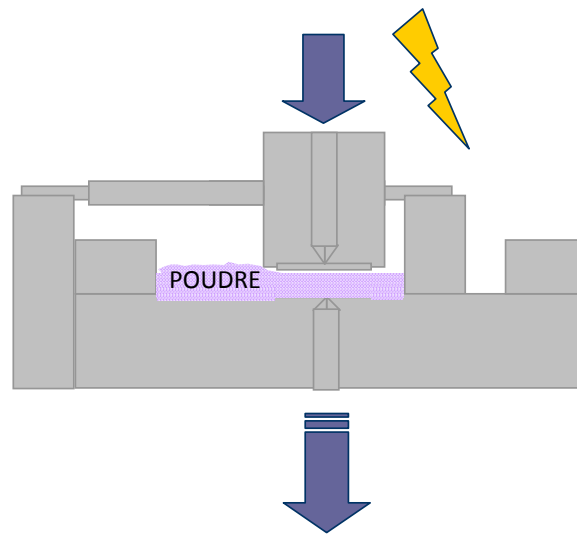


Figure 91 : Mesure du courant traversant la cellule de résistivité volumique

12.2.2. Mesure du temps de décharge

La vitesse à laquelle une poudre se décharge fournit une indication supplémentaire sur le caractère isolant ou conducteur de la poudre et sa propension à générer des décharges électrostatiques. Mesurer le temps de décharge d'une poudre consiste à placer un échantillon de poudre dans une cellule d'essai et à charger la poudre par effet corona. La cellule est ensuite mise à la terre et le temps requis pour décharger la poudre d'environ 37% ($1/e$) est mesurée en utilisant un chronomètre ainsi qu'un moulin à champs. Le temps ainsi mesuré, assimilable dans le cas d'une courbe de décroissance exponentielle à la constante de temps de la courbe, est caractéristique du temps de décharge de la poudre. On remarquera d'ailleurs qu'une courbe de décroissance exponentielle n'est obtenue que dans le cas de matériau ohmique.

Afin de mesurer les caractéristiques de temps de décharges des poudres, un moulin à champ est utilisé (JCI 140 John Chubb Instrumentation) : La surface de la poudre est chargée au moyen d'une décharge corona de très haute tension. La diminution de la charge de la poudre est par la suite enregistrée au moyen du moulin à champ. Des temps de décharge inférieurs à 50 ms à des temps supérieurs à plusieurs jours peuvent être enregistrés pour des tensions de surface comprises entre 50 V to about 3 kV. La mesure du temps de décharge est effectuée en accord avec la norme britannique BS7506. Typiquement, on considère que des temps de décharge inférieurs à 0,1 s sont des temps de décharge rapides et que des temps de décharge supérieurs à 100 s sont des temps de décharge lents dans la plupart des cas.

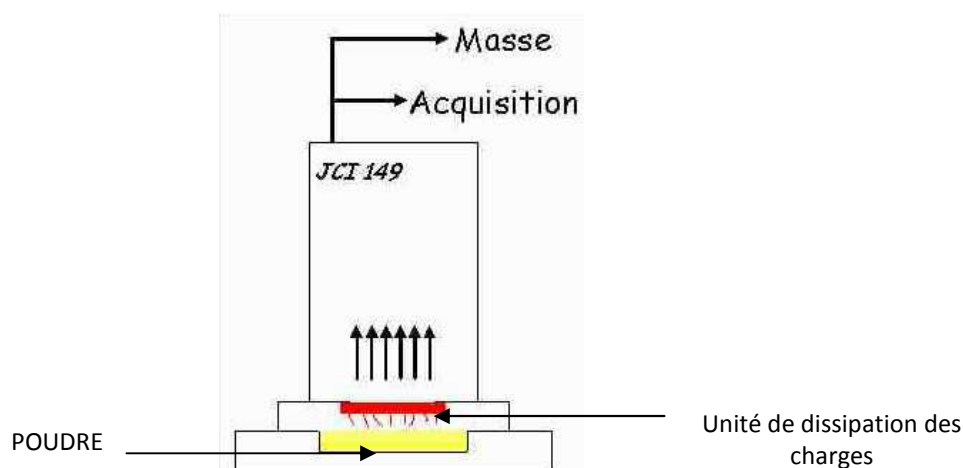


Figure 92 : Moulin à champ utilisé pour la mesure du temps de charge

12.3. Résultats expérimentaux

Produit	Température (°C)	Humidité relative (%)	Résistivité mesurée pour un voltage de 500V ($\Omega.m$)	Résistivité mesurée pour un voltage de 1000V ($\Omega.m$)
Thermal Black	16	13	$1,54 \times 10^{10}$	-
Corax N550	14,7	14	$8,81 \times 10^8$	$1,80 \times 10^9$
Corax N115	14	14,5	-	-
Printex XE2	15,4	15	$1,86 \times 10^9$	$4,98 \times 10^9$
Nanotubes	15,8	14,5	$1,53 \times 10^9$	$3,06 \times 10^9$

Tableau 55 : Mesure de la résistivité volumique des particules carbonées

Nous remarquons que le doublement de la tension appliquée à la poudre de nanotubes de carbone s'accompagne d'un doublement de la résistivité volumique, ce qui laisse penser que les nanotubes de carbone testés sont des conducteurs ohmiques. La mesure du temps de décharge des nanotubes de carbone vient confirmer cette hypothèse comme en atteste la figure 93 : les nanotubes de carbone tendent à se décharger selon une loi exponentielle décroissante ; leur temps de décharge est d'environ 25 s.

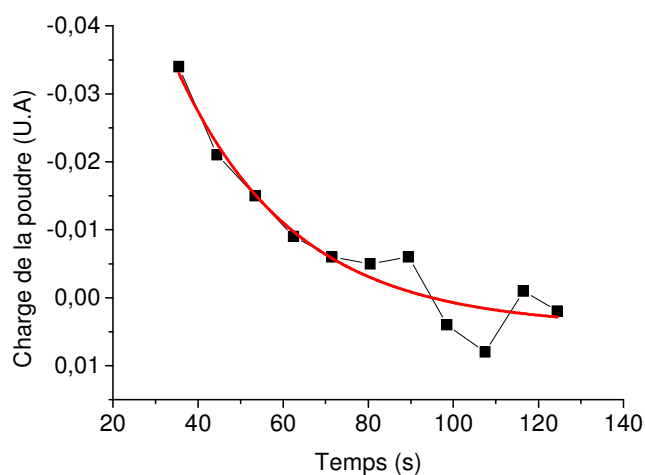


Figure 93 : Mesure du temps de décharge des nanotubes de carbone

13. La désagglomération des nanoparticules

Le but de cette annexe est de suggérer une démarche préliminaire simple, permettant d'étudier de manière qualitative la désagglomération de nanoparticules cohésives, plongées dans un milieu turbulent dont on connaît les principales caractéristiques, i.e. au moins la vitesse turbulente. La démarche adoptée s'inspire de celle suivie par Hinze-Kolmogorov (Kolmogorov 1949 ; Hinze 1955), qui ont établi les bases théoriques permettant de prédire la rupture de gouttelettes sous l'action d'une vitesse de cisaillement.

Jusqu'à présent, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la désagglomération de floccs de microparticules en milieux liquides (Allen et al. 2001 ; Coufort 2004). De façon générale, on peut considérer que la taille maximale d'un floc soumis à une vitesse de cisaillement donnée, suit une loi empirique du type (cas d'un réacteur agité) (Bache 2004) :

$$d_{\max} = C \cdot \dot{\gamma}_t^{-m} \quad \text{Eq. 115}$$

Cependant, plus récemment, (Wengeler et al. 2007) a montré que les théories classiques permettant de prédire la désagglomération des floccs peinent à prévoir l'état réel de désagglomération de nanoparticules plongées dans un milieu liquide. A ces problématiques, s'ajoute le fait que peu d'études ont été consacré à la désagglomération des nanoparticules cohésives et à fortiori dans l'air : (Wengeler et Nirschl 2007) a étudié la désagglomération de nanoparticules dans l'eau distillée, (Fanelli et al. 2006) propose une approche par modélisation numérique et seul (Froeschke et al. 2003) semble avoir étudié la fragmentation dans l'air de nanoparticules agglomérées. Ces derniers travaux viennent d'ailleurs confirmer la difficulté à prévoir la désagglomération des nanoparticules, en raison de la présence de forces cohésives chimiques, propres à chaque type de poudre testée.

Compte tenu du manque de données, on se propose ici d'établir quelques relations simples, permettant non pas de prédire la désagglomération des nanoparticules, mais visant plutôt à donner quelques pistes de réflexions qualitatives.

13.1. La turbulence en quelques mots

Dans un écoulement turbulent, les agglomérats de nanoparticules peuvent être soit soumis à des forces visqueuses soit soumis à des forces inertielles. Tout dépend en réalité de la taille des agglomérats par rapport à l'échelle spatiale de l'écoulement visqueux qui est déterminée par l'échelle de Kolmogorov l_k

$$l_k = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad \text{Eq. 116}$$

où ν est la viscosité cinématique de la phase continue (air) et ε , la puissance mécanique dissipée par la turbulence par unité de masse.

Si la taille de l'agglomérat est inférieure à l'échelle de Kolmogorov alors l'agglomérat est soumis à des forces visqueuses. Si le diamètre de l'agglomérat est compris entre l'échelle de Kolmogorov et l'échelle Λ des plus gros tourbillons alors l'agglomérat est soumis à des forces hydrodynamiques inertielles.

En résumé, dans le cas des agglomérats de nanoparticules, on peut considérer que :

- ❖ Si $d_{agg} < l_k$ alors l'agglomérat est soumis à des forces visqueuses
- ❖ Si $l_k < d_{agg} < \Lambda$ alors l'agglomérat est soumis à des forces inertielles.

13.2. Réflexions préliminaires

Afin de pouvoir obtenir quelques éléments tangibles quant au phénomène de désagglomération des nanoparticules, il convient de réaliser un bilan des forces agissant sur un agglomérat de nanoparticules plongées dans une phase continue (ici de l'air). La stabilité d'un agglomérat de nanoparticules dépend du rapport entre forces de déformation (qui tendent à casser l'agglomérat) et force de stabilisation. Deux types de contraintes peuvent s'exercer sur un agglomérat :

1. Une contrainte hydrodynamique, qui va tendre à fragmenter l'agglomérat : elle varie en fonction du temps et de la position de l'agglomérat (cas typique de la turbulence). Cette contrainte est soit une contrainte visqueuse (cas laminaire) soit une pression dynamique exercée par la phase continue sur l'agglomérat (contrainte de déformation inertielle, nombre de Reynolds élevé)
2. Une contrainte qui tend à stabiliser l'agglomérat. Par analogie avec les approches habituelles qui étudient la rupture de gouttes, on peut exprimer cette contrainte de cohésion par une tension de surface virtuelle ϕ (Wengeler et Nirschl 2007) selon :

$$\tau_{cohésion} = \frac{\phi}{d_{agg}} \quad Eq. 117$$

avec d_{agg} le diamètre de l'agglomérat, $\tau_{cohésion}$ la contrainte de cohésion en N/m², ϕ tension de surface virtuelle de l'agglomérat qui s'exprime comme le rapport de la force de cohésion avec le diamètre de la particule primaire. Ce rapport est modulé par la fonction S qui rend compte de la porosité φ de l'agglomérat (Rumpf 1962). On a alors

$$\phi = \frac{F_B}{d_p} \cdot S \quad \text{avec} \quad S = \frac{1 - \varphi}{\varphi}$$

NB : Il existe d'autres modèles comme celui de Kendall (Hansen et al. 1998), celui de (Rumpf 1962) ne prenant pas en compte la nature fractale d'un agglomérat.

Dans le cas des nanoparticules, F_b est la somme des forces de Van der Waals (prépondérantes) et des forces de liaisons fortes entre agrégats qui sont également importantes dans les agglomérats de nanoparticules (Froeshke, 2002). Dans la suite du rapport, du moins dans un premier temps, on considérera que les forces de Van der Waals contribuent majoritairement à la cohésion de l'agglomérat.

Ces deux contraintes contrôlent la déformation et la rupture de l'agglomérat et permettent de définir deux nombres adimensionnels basés sur le rapport adimensionnel suivant :

$$\frac{F_{hydrodynamiques}}{F_{cohésion}}$$

Lorsque l'écoulement dans lequel est plongé l'agglomérat est un écoulement turbulent à fort Reynolds, c'est-à-dire lorsque la force déstabilisante hydrodynamique est une force inertielle, on peut définir une sorte de « nombre de Weber agglomérat » qu'on notera We_{agg} :

$$We_{agg} = \frac{\tau_{inertiel} \cdot d_{agg}}{\phi}$$

On peut également définir un nombre de fragmentations (Hansen et al. 1998 ; Fanelli et al. 2006) analogue au nombre capillaire Ca en milieu liquide qu'on notera Fa selon :

$$Fa = \frac{\tau_{visqueux} \cdot d_{agg}}{\phi}$$

Un agglomérat deviendra instable et pourra se fragmenter lorsque les forces hydrodynamiques deviendront prépondérantes par rapport aux forces de cohésion. On peut donc considérer qu'un agglomérat est susceptible de se désagréger pour un nombre de Weber ou un Fa critique supérieur ou égal à 1 :

$$\frac{\tau_{inertielle} \cdot d_{agg}}{\phi} \geq 1 \text{ ou } \frac{\mu_c \cdot \dot{\gamma} \cdot d_{agg}}{\phi} \geq 1$$

Enfin, on considère que les forces visqueuses sont prédominantes devant les forces inertielles si le Reynolds de l'agglomérat est au moins inférieur à 1 (Wengeler, 2007) :

$$Re_{agg} = \frac{u'_t \cdot d_{agg}}{\nu}$$

Lorsque l'écoulement est laminaire ($Re_{agg} < 1$, d_{aggl} inférieure à l'échelle de Kolmogorov), c'est-à-dire quand l'agglomérat va être soumis à des forces hydrodynamiques visqueuses, la contrainte hydrodynamique s'exprime alors selon (relation dit de Newton) :

$$\tau_{visqueux} = \mu_c \cdot \dot{\gamma}$$

$\dot{\gamma}$ est le gradient de vitesse de l'écoulement. μ_c est la viscosité du milieu continu.

Lorsque l'écoulement est turbulent autour de l'agglomérat ($Re_{agg} > 1$, d_{aggl} comprise entre échelle de Kolmogorov et échelle des plus grands tourbillons), l'agglomérat est soumis à des forces inertielles, les tourbillons créent des forces de pression de l'ordre de $\rho_c \cdot u_t'^2$ et la contrainte inertielles s'exprime selon :

$$\tau_{inertielle} = \rho_c \cdot u_t'^2$$

13.3. Quelques pistes concernant la désagglomération des nanoparticules

13.3.1. Diamètre de l'agglomérat inférieur à l'échelle de Kolmogorov

L'agglomérat, de diamètre inférieur à l'échelle de Kolmogorov, est soumis dans ce cas à des forces déstabilisantes visqueuses. On va chercher ici à exprimer la taille maximale de l'agglomérat en fonction du diamètre des particules primaires.

❖ Conditions de rupture de l'agglomérat :

L'agglomérat devient instable si le nombre de fragmentation atteint une valeur critique Fa_{crit} . On peut alors écrire la relation suivante :

$$Fa_{crit} \cdot \phi = \mu_c \cdot \dot{\gamma} \cdot d_{agg}$$

❖ Expression de la vitesse de cisaillement :

D'après Townsend (Bird et al. 2002), on a : $\varepsilon = \frac{1}{2} \nu \left\langle \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)^2 \right\rangle$

avec u_i la composante fluctuante de la vitesse turbulente.

Le gradient de vitesse turbulente peut alors s'exprimer selon :

$$\dot{\gamma}_t = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}$$

❖ Expression du diamètre maximal en fonction de la vitesse de cisaillement :

Pour des agglomérats de taille inférieure à l'échelle de Kolmogorov, on peut donc considérer que le diamètre maximal de l'agglomérat s'exprime selon :

$$d_{max} = C_1 \cdot \phi \cdot \sqrt{\frac{1}{\rho_c \cdot \mu_c \cdot \varepsilon}}$$

avec C_1 une constante.

13.3.2. Diamètre de l'agglomérat supérieur à l'échelle de Kolmogorov

Dans le cas où les forces d'inertie agiraient, les tourbillons créent des forces de pression de l'ordre de $\rho_c \cdot u_t'^2$ qui si elles sont supérieures aux forces de cohésion peuvent entraîner la rupture de l'agglomérat. Le nombre de Weber de l'agglomérat s'écrit alors :

$$We_{agg} = \frac{\rho_c \cdot u_t'^2 \cdot d_{agg}}{\phi}$$

u_t' est la vitesse quadratique des composantes fluctuantes de fluctuation turbulente.

En considérant la théorie de Taylor et la relation expérimentale de Brodkey (Midoux 1993), on peut écrire :

$$u_t' = C \cdot (\varepsilon \cdot L)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. 118}$$

L étant l'échelle caractéristique du système qui a créé les agrégats primaires de turbulence (les plus gros tourbillons).

Lorsque les forces déstabilisantes sont suffisamment grandes par rapport aux forces de cohésion, l'agglomérat est déstabilisé. On considère que cette condition est remplie pour un nombre de Weber agglomérat critique We_c qu'on assimilera à une constante. On considère que la taille maximale de l'agglomérat est au mieux celle de l'échelle caractéristique du système qui a généré la turbulence (ex : diamètre de jet, ouverture de maille de grille) Cette hypothèse, utilisée dans le cas des études sur la rupture des gouttes est cohérente pour des agglomérats si on considère un agglomérat à peu près sphérique (et non allongé par exemple)

$$We_{aggcrit} = \frac{\rho_c \cdot C \cdot (\epsilon \cdot d_{aggmax})^{\frac{2}{3}} \cdot d_{aggmax}}{\phi}$$

Pour des agglomérats de diamètre tel que $l_k < d_{max} < \Lambda$ (Λ est l'échelle caractéristique des plus gros tourbillons), on peut exprimer la taille maximale de l'agglomérat selon la relation :

$$d_{max} = A \cdot \left(\frac{\phi}{\rho_c} \right)^{\frac{3}{5}} \cdot \epsilon^{-\frac{2}{5}} \quad Eq. 119$$

14. Les barrières de prévention et de protection contre le risque ATEX

14.1. Mesures de prévention

Les mesures de prévention consistent à supprimer une ou plusieurs des conditions nécessaires au développement d'une explosion. La probabilité d'une explosion de poussières nanométriques pourra être réduite si :

- ❖ la concentration en nanoparticules demeure inférieure à la CME.
- ❖ La concentration en oxygène demeure inférieure à la LOC.
- ❖ Les sources d'inflammation sont supprimées

Afin de mettre en place des barrières de prévention efficace, il convient de connaître les caractéristiques de sensibilité et de sévérité d'explosion des nanopoudres étudiées. La représentativité et la validité de ces mesures ont été discuté au chapitre 3. Cependant, même en supposant que les mesures de sensibilité et de sévérité d'explosion sont représentative de la nanopoudre étudiée, il convient d'attirer également l'attention sur les limites intrinsèques des techniques classiques de prévention qui serait en principe applicable aux nanopoudres tout comme elles le sont dans le cas de micropoudres. Ainsi la définition du degré de protection d'un matériel ATEX, tel que défini dans la norme EN 60529-directive machine, n'est plus valable pour une atmosphère chargée de nanoparticules. En effet cette norme stipule que les essais de pénétration doivent être réalisés avec du talc d'une granulométrie de 50 micromètres, ce qui reste très supérieur à la granulométrie des nanopoudres. Les directives et normes dans ce domaine doivent donc être considérées avec prudence lors du choix d'un matériel ATEX.

Enfin, la compréhension actuelle des phénomènes de chargement triboélectrique et de décharge des nanoparticules demeure encore très superficielle, ce qui rend aujourd'hui la maîtrise des phénomènes électrostatiques délicate. Il convient par conséquent d'adopter des mesures poussées de prévention des sources d'inflammation.

14.2. Mesures de protection

Les mesures de protection d'explosion consistent à limiter, mitiger et réduire l'impact d'une explosion. Les mesures de protection les plus fréquemment employées sont typiquement :

- ❖ Décharge de l'explosion (événements, disque de rupture, toit soufflable...)
- ❖ La suppression de l'explosion (suppresseurs)
- ❖ La résistance à la suppression d'explosion

Afin d'être à même d'apprécier au mieux la fiabilité de ses différents moyens de protection, il est nécessaire d'en préciser les limites. Ces dernières sont précisées dans le tableau 56.

Décharge de l'explosion	
Event d'explosion	Des effets de souffle et de flamme peuvent s'exercer à la sortie des orifices, et conduire dans le cas de dépôts de poudres extérieurs à une explosion secondaire. Il est par conséquent indispensable que la décharge des événements s'effectue à l'extérieur des bâtiments dans une direction non dangereuse pour le personnel ou pour d'autres installations. Ainsi, afin de diriger le flux de matières incandescentes vers une zone prévue à cet usage, il peut s'avérer nécessaire d'utiliser des canalisations de prolongement. Leur installation peut toutefois induire une perte de charge et nécessite une augmentation de la surface d'évent à installer. Dans le cas des nanoparticules, les rejets de nanoproduits lors de l'explosion peuvent introduire un risque toxique lié à leur dispersion dans l'environnement. Pour éviter ce risque, il convient soit d'empêcher l'explosion de se produire (barrières de prévention) soit confiner les rejets de l'explosion dans l'installation (utilisation de catch tank par exemple). Cette solution n'a pas été encore étudiée pour ce type d'industrie.
Toit soufflable	Dans le cas des nanoparticules, les rejets de nanoproduits lors de l'explosion introduisent un risque toxique lié à leur dispersion dans l'environnement. Pour éviter ce risque, il convient soit d'empêcher l'explosion de se produire soit de confiner les rejets de l'explosion dans l'installation. Ce sujet n'a pas été encore étudié pour ce type d'industrie.
Découplage et Suppresseur d'explosion	
Vanne VENTEX	La vanne VENTEX accepte un taux d'empoussièrement maximal de 50 g/m ³ . Elle ne peut donc pas être utilisée sur du transport pneumatique ou de l'aspiration centralisée. Les limites de la violence d'explosion de poudres qui peuvent être considérées pour cet équipement sont de 300 bar.m/s pour la vanne non pilotée et de 500 bar.m/s pour la vanne pilotée. La vanne VENTEX doit être implantée entre 3 mètres et 12 mètres de la source d'inflammation et à plus d'un mètre d'un coude.
Vannes à fermeture ultra rapide	Des limites de K _{st} et de positionnement propres à chaque fabricant sont à prendre en compte pour l'installation de ces vannes. Par ailleurs, ces vannes doivent être conçues pour pouvoir résister à la pression pouvant être générée par une explosion de particules au sein de la canalisation qu'elles protègent.
Cheminée de décharge	Dans le cas des nanoparticules, les rejets de nanoproduits lors de l'explosion introduisent un risque toxique lié à leur dispersion dans l'environnement. Pour éviter ce risque, il faudra soit empêcher l'explosion de se produire soit confiner les rejets de l'explosion dans l'installation. Ce sujet n'a pas été encore étudié et évalué pour ce type d'industrie.
Barrière chimique d'extinction	Les limitations d'utilisation des barrières chimiques d'extinction sont variables en fonction des constructeurs, elles sont liées aux K _{st} des produits. Ces dispositifs ne répondent pas aux exigences liées aux explosions hybrides solvant/pulvérisants. A noter que pour les cas des nanoparticules, il est conseillé de coupler ces techniques avec celles de confinement total (par exemple en utilisant un catch-tank) afin d'éviter tout risque de pollution de l'environnement par des nanoproduits générés lors de l'explosion. Ce type de couplage n'a pas encore été évalué pour le cas des nanoparticules.
Suppresseur d'explosion	Les limitations de ce type de dispositifs sont respectivement la résistance mécanique et le volume de l'équipement ou de l'enceinte à protéger et la maintenance importante. Ce type de moyen de protection, lorsqu'il s'applique, peut être particulièrement bien adapté pour les nanoparticules.
Résistance à la surpression d'explosion	
L'installation doit résister à la surpression d'explosion. Compte tenu des limitations des appareils actuels, l'installation doit être dimensionnée afin de résister à la pression maximale d'explosion thermodynamique	

Tableau 56 : Mesures de protection contre le risque ATEX

15. Références

- Allen, E., J. Henshaw, et al. (2001). A review of Particle Agglomeration. Dorchester, US DOE.
- Bache, D. H. (2004). Floc rupture and turbulence : a framework for analysis. *Chemical Engineering Science* **59** 2521 – 2534.
- Bird, R. B., W. E. Stewart, et al. (2002). *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons.
- Brunauer, S., P. H. Emmett, et al. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **60** : 309-319.
- Coufort, C. (2004). Analyse expérimentale de la floculation en réacteur de Taylor-Couette : Influence de l'hydrodynamique sur les phénomènes d'agglomération et de rupture. *Sciences des Procédés*. Toulouse, Toulouse. **Doctorat**.
- Fanelli, M., D. L. Fekea, et al. (2006). Prediction of the dispersion of particle clusters in the nano-scale—Part I :Steady shearing responses. *Chemical Engineering Science* **61** : 473 – 488.
- Froeschke, S., S. Kohler, et al. (2003). Impact fragmentation of nanoparticle agglomerates. *Journal of Aerosol Science* **34** 275–287.
- Hansen, S., D. V. Khakhar, et al. (1998). Dispersion of solids in nonhomogeneous viscous flows. *Chemical Engineering Science* **53**(10) : 1803-1817.
- Hinze, J. O. (1955). Fundamentals of the hydrodynamics mechanisms of splitting in dispersion process. *AIChE J.* **1** : 289-295.
- Kolmogorov, A. N. (1949). On the breakage of drops in a turbulent flow. *Dokl. Akad. Navk. SSSR* **66** : 825-828.
- Levenspiel, O. (1989). *The Chemical reactor omnibook*, OSU Book stores, Inc. Corvallis, Oregon.
- Midoux, N. (1993). *Mécanique et Rhéologie des fluides en génie chimique*, Lavoisier
- Perrin, L., M. Piperaud, et al. (2007). Electrostatic Hazards : How could we be sure to measure the right parameters ? *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **20** (3) : 207-217
- Rumpf, H. (1962). *Agglomeration*. New York.
- Traoré, M. (2007). Explosions de poussières et de mélanges hybrides. Etude paramétriques et relation entre la cinétique de combustion et la violence d'explosion. *Génie des Procédés*. Nancy, Nancy Université-INPL. **Doctorat**.
- Villermaux, J. (1993). *Génie de la réaction chimique-Conception et fonctionnements des réacteurs*. Tec&Doc.
- Wengeler, R. and H. Nirschl (2007). Turbulent hydrodynamic stress induced dispersion and fragmentation of nanoscale agglomerates. *Journal of Colloid and Interface Science* **306** : 262–273.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Isabelle SOCHET, Professeur, ENSI, Bourges

Monsieur Serge WALTER, Professeur, ENSCMu, Mulhouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur VIGNES Alexis

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Evaluation de l'inflammation et de l'explosivité des nanopoudres : une démarche
essentielle pour la maîtrise des risques"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

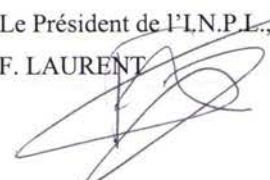
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 29 septembre 2008

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



Résumé

EVALUATION DE L'INFLAMMABILITE ET DE L'EXPLOSIVITE DES NANOPOUDRES : UNE DEMARCHE ESSENTIELLE POUR LA MAITRISE DES RISQUES

Mots-clefs : explosion de poussières, inflammation, analyse de risques, nanopoudres, maîtrise du risque

Depuis plusieurs années déjà, nombre d'applications industrielles impliquant des nanomatériaux ont vu le jour mais les connaissances relatives aux dangers de ces nouveaux matériaux sont actuellement assez restreintes. Le développement de ces nouveaux produits ne pouvant se poursuivre sans une évaluation approfondie des risques pour l'environnement et au poste de travail, les dangers relatifs aux nanoparticules doivent être évalués. La toxicité potentielle de ces nouveaux matériaux est souvent mise en avant. Néanmoins, les risques d'incendie et d'explosion ne doivent pas être négligés. Centrées essentiellement sur les poudres de taille micrométrique, les données de la littérature ne permettent pas, en effet, à l'heure actuelle, d'évaluer la probabilité et la gravité d'une explosion de nanopoudres. Dans ce contexte, la sensibilité à l'inflammation et la sévérité d'explosion de nanomatériaux pulvérulents typiques ont été évaluées ainsi que la validité des appareillages et procédures standards, habituellement utilisés lors d'une telle démarche. Enfin, la méthodologie adoptée afin d'évaluer les risques d'inflammation et d'explosion d'une installation de production de nanopoudres et de sécuriser au mieux la santé des travailleurs exposés aux nanoparticules est illustrée aux travers de deux exemples. Cette démarche pourra servir de base à de futures analyses de risques concernant les produits nanostructurés, exercice qui va devenir indispensable et de plus en plus fréquent au vu du contexte économique et réglementaire.

Abstract

EVALUATION OF IGNITION AND EXPLOSION RISKS OF NANOPOWDERS: A GREAT WAY TO MANAGE INDUSTRIAL SAFETY RISKS

Keywords: dust explosion, ignition, risk assessment, nanopowders, risk management

In the industrial and research fields, nanomaterials provides a growing interest and many industrial applications have already been developed in the last years. However, knowledge about the hazards related to these new materials is currently limited. As safe nanomaterial production cannot be permitted without a deeper evaluation of environmental and occupational hazards, hazards related to nanoparticles have to be evaluated. One often thinks about the potential toxicity of nanoparticles. However, dust fire and explosion should not be neglected when the dusts are combustible, which may often be the case. So far, literature studies concerning the evaluation of explosion and flammability risks of powders were essentially carried out on micron-sized materials and do not enable in fact to evaluate fire and explosion risk probabilities and gravities of nanopowders. The main goal of this work is to study explosion and ignition risks related to nanopowders. In particular, the evaluation of the explosion sensitivity and severity of typical nanomaterials has been studied as well as the validity of the existing analytical and methodological tools designed to evaluate dust ignition and explosion hazards. This work also deals with the methodology applied to a plant and to a laboratory in order to define the best safety barriers which were positioned to ensure the best occupational safety level to all workers and evaluate in a good way the ignition and explosion risks related to the use and production of fluffy nanomaterials. This work will certainly help risk engineers concerned about the handling and the production of combustible nanopowders.