

6. Les limites d'inflammabilité.

Applications à la sécurité.

6.1. Le caractère inflammable.

6.1.1. Evaluation du caractère inflammable d'un gaz.

D'après les expérimentateurs du B.A.M. l'existence d'un intervalle d'inflammabilité, dans l'air, à la pression atmosphérique ordinaire, est ce qui permet de dire d'un gaz qu'il est combustible. Mais il peut être plus ou moins facile de provoquer l'inflammation d'un gaz combustible.

Il y a donc des gaz + inflammables.

Pratiquement, le mode d'inflammation usuel d'un gaz consiste à présenter une petite flamme à un jet de gaz dans l'air ; aussi nous proposons qu'on appelle gaz inflammable, tout gaz dont il est possible de produire la combustion persistante quand il forme un jet dans l'air.

Il en résulte que certains gaz, quoique ayant à la pression atmosphérique un intervalle d'inflammabilité ne sont pas à ranger parmi les gaz inflammables.

Mentionnons les deux plus importants :

le bromure de méthyle $\text{CH}_3 \text{Br}$
et l'ammoniac.

Le Bromure de méthyle $\text{CH}_3 \text{Br}$, non seulement ne peut être enflammé à l'air, mais s'il est introduit même à un taux assez faible dans un gaz de combustion, il en éteint la flamme ; il a servi autrefois d'agent extincteur très efficace, dont l'emploi a souvent été interdit à cause de sa toxicité.

Pendant longtemps, à la suite d'un travail de JONES on indiquait 13,5 et 14,5 pour valeurs des deux limites d'inflammabilité dans l'air du $\text{CH}_3 \text{Br}$; ces valeurs avaient été observées dans une cloche de 2,5 litres de capacité en amorçant par de fortes étincelles et JONES n'avait pu observer aucune propagation de flamme dans un tube de 5 cm de diamètre.

A la suite d'une explosion survenue en Californie en 1961, dans un grand réservoir renfermant du $\text{CH}_3 \text{Br}$ avec de l'air sous pression, une étude expérimentale fut entreprise par HILL et aboutit au diagramme fig. 32 pour les limites ; déjà sous la pression atmosphérique, il y a entre la limite inférieure de 10% et la limite supérieure de 15%, des inflammations qui ne sont suivies que d'une combustion partielle du corps organique ; mais aux pressions plus élevées, l'intervalle s'élargit et va de 8 à 20% sous 5 bars avec une bonne propagation.

Ainsi un gaz, qui sous la pression atmosphérique est ininflammable, peut sous une pression d'air modéré former des mélanges explosifs ; l'amorçage de ceux-ci exige toutefois une source d'énergie notable.
L'ammoniac.

Pendant plus d'un siècle, on pouvait lire dans les traités de chimie que l'ammoniac brûle dans l'oxygène mais ne peut pas donner une flamme dans l'air.

BERZELIUS n'avait pu observer sa combustion qu'au contact d'une flamme sans cesse entretenue.

On a cru longtemps que les mélanges ammoniac-air ne peuvent pas provoquer la flamme.

C'est une observation de BUNTE en 1914 qui invita à reviser cette opinion.

WHITE en opérant à 18°C dans des tubes de 5 et de 7,5 cm de diamètre, n'a pu observer de propagation descendante avec aucun mélange air-ammoniac ; en propagation ascendante, il a déterminé des limites d'inflammabilité de 17,1 et 26,2%.

La propagation descendante, impossible jusqu'à 60°C, commence à se manifester vers 70°C dans un intervalle de teneur en ammoniac très réduit (22,1 à 23,3%) qui s'élargit à des températures plus élevées.

On retient actuellement comme limites d'inflammabilité de l'ammoniac dans l'air à la température ordinaire, 15 et 28%.

Dans des locaux fermés, des mélanges d'ammoniac et d'air ont pu être le siège d'explosion, sous l'action d'une étincelle très énergique, comme l'étincelle de rupture du circuit d'un gros moteur électrique ; les accidents de ce genre ont eu lieu surtout dans des installations frigorifiques.

En revanche, à l'air libre, on n'a jamais observé d'explosion due à l'ammoniac bien que les accidents au cours desquels de l'ammoniac fut mis à l'air libre aient été nombreux, et que, souvent il se soit trouvé des feux nus dans la zone atteinte par les gaz.

Pour les gaz, tels que les hydrocarbures et beaucoup de corps organiques, dont l'inflammabilité ne présente pas les difficultés des deux exemples précédents, on a souvent considéré qu'un gaz est d'autant plus dangereux que son intervalle d'inflammabilité dans l'air est plus étendu ; il est vrai que l'hydrogène et l'acétylène dont les intervalles sont très grands, présentent des dangers d'explosion importants.

Cependant, le danger n'apparaît en pratique, quand une fuite ou une mise à l'air d'un gaz a lieu, qu'à partir du moment où le mélange avec l'air a une concentration en combustible dépassant la limite inférieure ; ceci se réalise d'autant plus facilement que cette limite inférieure est plus faible ; c'est pourquoi nous considérons, par exemple, que le pentane normal, avec un intervalle d'inflammabilité (6,4) moindre que celui du formiate de méthyle (16,5) présente un risque de formation d'atmosphère explosive plus élevé que ce dernier, à cause de la valeur basse de sa limite inférieure 1,4 tandis que celle du formiate de méthyle est 5,5.

6.1.2. Températures-limites d'inflammabilité.

Considérons le cas d'une enceinte telle qu'un réservoir, renfermant un liquide combustible et une atmosphère composée de la vapeur de ce liquide et d'air, le tout en équilibre à une température uniforme et sous une pression totale P ; la concentration de la vapeur est déterminée par la pression de vapeur saturante du liquide à la température considérée.

Dans le cas où la vapeur se comporte comme un gaz parfait la fraction molaire de cette vapeur dans la phase gazeuse est égale au rapport $\frac{p}{P}$

de la pression de vapeur (p) à la pression totale (P).

Nous ne considérons que les cas où P = la pression atmosphérique normale (760 mmHg)

Cette fraction molaire, proportionnelle à p , est une fonction rapidement croissante de la température.

A la basse température, le pourcentage molaire de la vapeur combustible est moindre que la limite inférieure d'inflammabilité, à des températures suffisamment élevées, il dépasse la limite supérieure ; on conçoit donc qu'il y a deux valeurs T_i et T_s de la température entre lesquelles l'atmosphère de l'enceinte est apte à propager la flamme ; ce sont les températures-limites d'inflammabilité ; au dessous de la température limite inférieure d'inflammabilité et au dessus de la température limite supérieure d'inflammabilité, l'atmosphère saturée de vapeur n'est pas explosive .

A partir de la loi de variation de la pression de vapeur avec la température, on détermine la température-limite inférieure en cherchant la température à laquelle

p devient égale à $\frac{Li}{100} P$,

ce que l'on peut faire pratiquement par une méthode graphique d'intersection de deux courbes (fig. 33).

Le plus souvent d'ailleurs on peut considérer la limite inférieure Li comme constante dans l'intervalle de température que l'on a à envisager.

Quant à la température-limite supérieure, elle s'obtient de même, en faisant intervenir la limite supérieure d'inflammabilité Ls .

Pour beaucoup de liquides, la variation de la pression de vapeur a été traduite par une équation d'Antoine, c'est-à-dire une équation de la forme

$$\log p = A - \frac{B}{C + \theta}$$

A , B , C étant trois constantes et θ la température en degré Celsius p est donné en mm de Hg.

La tension de vapeur p (en mm Hg) du nitro-2propane est donnée par

$$\log p = 7,08324 - \frac{1422,9}{218,3 + \theta} \quad (1).$$

La limite inférieure d'inflammabilité des vapeurs de ce liquide, dans l'air est $Li = 2,5\%$.

$$\text{Le terme } p = \frac{Li}{100} \times P = \frac{2,5}{100} \times 760 = 19 \text{ mm Hg.}$$

La température-limite inférieure s'obtient alors par l'équation

$$\log 19 = 7,08324 - \frac{1422,9}{218,3 + T_i} \quad \text{soit } T_i = 26,9^\circ\text{C}$$

On peut donc retenir $T_i = 27^\circ\text{C}$.

Il est intéressant de noter que la valeur de T_i est peu sensible à une variation modérée de la limite inférieure reprenant l'exemple du nitro propane qui précède, en prenant 2,4 ou 2,6 comme valeur de la limite inférieure, au lieu de 2,5 le calcul donnerait $26,1^\circ\text{C}$ et $27,5^\circ\text{C}$ respectivement. Par conséquent, il est justifié dans ce calcul de considérer la limite inférieure comme constante, car entre 0 et 100°C sa variation est au plus d'une unité de la première décimale.

Le tableau n°16 donne dans une colonne pour un certain nombre de liquides usuels les valeurs des températures-limites inférieures d'inflammabilité.

On peut aussi calculer les températures-limites d'inflammabilité de solutions d'un gaz ou d'un liquide inflammable dans un dissolvant non volatil, connaissant la pression de vapeur de la solution en fonction de la température (pression qui est donnée par une règle de trois quand la solution suit la loi de Raoult).

Pour une solution dans un dissolvant volatil inflammable, on peut encore faire un calcul approché, en admettant que la loi de Le Chatelier s'applique au cas considéré.

Si la vapeur du solvant n'est pas inflammable, elle joue un rôle de gaz inerte et il faut s'adresser à l'expérience pour connaître les températures-limites.

C'est ce que deux expérimentateurs canadiens ont fait pour la solution d'ammoniac 0,3 molaire, solution renfermant 29% du NH_3 qui est la solution saturée à 20°C sous la pression atmosphérique; les températures-limites que l'expérience leur a données (-4°C et +5°C) expliquent une explosion qui se produisit au cours d'une opération de soudage qui avait porté à température élevée une tubulure sur un réservoir renfermant une solution aqueuse d'ammoniac un jour où la température ambiante était voisine de 0°C. On avait d'ailleurs signalé dans le passé, dans des usines à gaz, des explosions au dessus de solutions ammoniacales.

6.1.3. Sécurité des réservoirs de liquides inflammables.

Quand l'atmosphère d'un réservoir est en communication avec l'air par un évent permanent de faible diamètre; elle est constituée par un mélange de vapeur du liquide et d'air sous la pression atmosphérique.

Si le contenu est en équilibre de température, et tant qu'on ne soutire pas de liquide, car un soutirage ferait entrer de l'air par l'évent le mélange gazeux n'est pas explosif au dessus des liquides dont la température-limite supérieure est au dessous des températures ambiantes usuelles; c'est le cas de l'hexane ($T_s = 4^\circ\text{C}$) ou de la diéthylamine ($T_s = 1,5^\circ\text{C}$)

Il n'en est pas de même de beaucoup de liquides du Tableau 16bis en particulier des alcools méthyliques et éthyliques ($T_s = 41^\circ\text{C}$). Les réservoirs de ces liquides contiennent donc une atmosphère explosive; en l'absence d'intervention et le contenu du réservoir étant au repos, l'amorçage d'une explosion est extrêmement peu probable, mais on conçoit que, lors d'une opération telle que la prise d'un échantillon de liquide ou un jaugeage au moyen d'une règle métallique un choc puisse se produire dans l'espace gazeux au dessus du liquide et déclencher l'explosion.

Il peut aussi se produire une inflammation des vapeurs s'échappant de l'évent (à la faveur de petites variations de température) si une flamme se trouve à proximité.

Le risque d'explosion bien que très faible ne doit pas être perdu de vue, et à moins qu'un apport de gaz inerte n'ait été prévu, des consignes strictes doivent régir le service de ces réservoirs.

Le risque dont il vient d'être question ne se présente pas pour les réservoirs de liquides dont la température limite supérieure est relativement basse et toujours inférieure aux plus basses températures de nos climats, ni pour ceux dont la température limite inférieure est relativement élevée comme le chloréthanol, l'acide propionique etc... quoiqu'il soit nécessaire de tenir compte de la température très élevée voisine de 65°C que la tôle d'un réservoir métallique non enterré peut atteindre en été sous les rayons solaires et du fait que la pression de vapeur régnant dans le ciel gazeux d'un tel réservoir est déterminé par la température du liquide en surface et non par la température moyenne du liquide dans le réservoir, cette dernière pouvant, selon la forme et les dimensions du récipient, être bien moindre que la température superficielle.

Ce qui précède se rapporte à un réservoir en équilibre ; mais un soutirage de liquide, à grand débit, a pour effet de provoquer dans le réservoir une rentrée d'air massive qui abaisse temporairement la concentration de la vapeur combustible, si le contenu est un liquide assez volatil qui, au repos créait une atmosphère trop riche pour être explosive, on pourra avoir momentanément une atmosphère dont la concentration, non uniforme d'ailleurs, peut se trouver en certains points entre les deux limites d'inflammabilité ; on connaît des cas d'explosions dont certaines ont été très graves, survenues dans ces conditions.

On n'oubliera pas non plus qu'au cours d'une période de grand froid la température d'un réservoir peut s'abaisser au dessous de la température limite supérieure du liquide qu'il contient ; son atmosphère qui était habituellement non dangereuse peut devenir explosive.

Enfin, au cours du remplissage d'un réservoir plein d'air, ne contenant pas de vapeur ^{de} liquide, il y aura temporairement des conditions dans lesquelles la phase gazeuse sera explosive, sauf si la température du liquide inflammable, lors du remplissage, est moins élevée que la température limite inférieure ; on évite ces conditions dangereuses en remplaçant préalablement l'air du réservoir par un gaz inerte.

6.1.4. Les points d'éclair des liquides inflammables.

Pour apprécier le domaine dans lequel un liquide combustible peut s'enflammer, ABEL, eut l'idée vers 1865 de le soumettre à un essai consistant à le chauffer lentement, dans un appareil conçu à cet effet et pourvu d'un petit orifice, et à déterminer à quelle température les vapeurs^{qui} s'échappant par l'orifice peuvent brûler au contact d'une petite flamme.

A la plus basse température à laquelle il y a inflammation des vapeurs, leur combustion au dessus de l'orifice ne persiste pas : ce qu'on observe, c'est une mini explosion brève, que l'on appelle un éclair, d'où le nom de "point d'éclair" donné à la température ainsi déterminée.

On définit le "point d'éclair" comme étant "la température minimale à laquelle il faut porter ce liquide pour que les vapeurs émises s'enflamment en présence d'une flamme dans des conditions normalisées."

Il existe une norme applicable aux échanges au sein de la communauté économique européenne (C.E.E. 1969).

La norme précitée décrit le type d'appareil d'ABEL pouvant être employé pour la détermination des points d'éclair ne dépassant pas 55°C ; au dessus de celle-ci une autre norme décrit l'appareil Pensky-Martens.

Aux U.S.A. on emploie surtout l'appareil Tag utilisable pour les liquides à point d'éclair allant jusqu'à 95°C.

Les déterminations dont il vient d'être question sont obtenus par des modes opératoires dits en creuset fermé, mais on peut aussi, avec le même appareil, ne pas mettre en place le couvercle du creuset et déterminer ce qu'on appelle le point d'éclair au creuset ouvert, qui selon l'appareil employé est de 5 à 10°C plus élevé que le point d'éclair en creuset fermé ; toutefois c'est le point d'éclair en creuset fermé qui caractérise le mieux la possibilité d'inflammation d'un liquide ; d'un appareil à un autre, le point d'éclair en creuset fermé n'est pas le même : par exemple, les valeurs obtenues avec l'appareil Pensky-Martens sont 3 à 5°C plus élevées que celles que l'on obtient avec l'appareil Tag.

On voit à quel point il importe, quand on parle de point d'éclair, de spécifier tant l'appareil utilisé que le mode opératoire (creuset fermé ou creuset ouvert).

Le point d'éclair en creuset fermé doit être voisin de la température-limite inférieure, mais un peu plus élevée que celle-ci ; en effet dans la détermination du point d'éclair, ce que l'on cherche à enflammer est, non l'atmosphère gazeuse intérieure au creuset, mais ce qui s'échappe de l'orifice et qui est inévitablement dilué par l'air ambiant ; il est évident que la limite inférieure d'inflammabilité n'est atteinte, dans le petit domaine gazeux extérieur au creuset que lorsque la concentration de la vapeur combustible dans le creuset est un peu plus grande que la limite inférieure, donc quand le liquide est à une température un peu plus élevée que la température limite inférieure.

Celle-ci a été trouvée, dans l'exemple du nitro-2 propane, égale à 27°C, mais pour le point d'éclair de ce liquide on trouve dans l'appareil d'ABEL en creuset fermé, 32°C et dans l'appareil TAG en creuset ouvert, 39°C.

On lit même dans des mémoires très récents, que le point d'éclair est essentiellement la même chose que la température limite inférieure c'est une erreur contre laquelle il faut être mis en garde, car elle conduirait à faire considérer comme sûres des conditions qui, en réalité peuvent être dangereuses.

Enfin, le point d'éclair d'un corps donné ne saurait être plus petit que sa température-limite inférieure, et si l'on rencontre pour un corps donné, dans la littérature technique, des valeurs ne respectant pas cette règle, on peut conclure que soit l'un soit l'autre est entachée d'erreur.

La réglementation fonde sur la valeur du point d'éclair le danger des liquides inflammables.

Donc tout liquide qui, essayé dans un appareil pour point d'éclair, ne permet pas l'observation d'un éclair est considéré comme n'entrant pas parmi les liquides inflammables.

C'est le cas du bromure d'éthyle liquide de point d'ébullition égal à 38,5°C, mais qui a des limites d'inflammabilité de 5 et 12% à la pression atmosphérique ce liquide est certainement apte à former avec l'air des mélanges explosifs plus dangereux encore que ceux du bromure de méthyle.

Enfin des liquides assez volatiles, dont les vapeurs sont à des températures inférieures à 100°C, inflammables aussi bien dans des dispositifs de mesure des limites d'inflammabilité que dans des appareils de détermination de point d'éclair, peuvent avoir à des températures plus élevées ou sous une pression suffisante, des limites d'inflammabilité ; c'est ce qu'on observe avec la dichlorométhane.

Dans cet ordre d'idée, il faut mentionner spécialement le trichloréthylène liquide bouillant à 87,2°C qui n'a pas de point d'éclair et qui, jusque vers 1960, était réputé ininflammable à l'air aux températures et pressions ordinaires.

Cependant des expériences entreprises en 1959 en R.F.A. à la suite d'un accident avait fait conclure que, dans certaines conditions, la vapeur de trichloréthylène mélangée à l'air peut s'enflammer avec un effet explosif.

Des expériences de SCOTT ont clarifié la question : la recherche des limites d'inflammabilité de C_2HCl_3 avait été faite en 1942 dans un tube de 25 mm de diamètre, aucune inflammation ne s'y produisait. Mais en opérant en 1962, dans un tube de 178 mm de diamètre l'étincelle électrique déclencha une flamme qui se propagea ; donc le diamètre de coincement du C_2HCl_3 dépasse 25 mm.

La fig. 34 fait apparaître les deux températures-limites d'inflammabilité à 30 et 80° environ, donc l'affirmation que le C_2HCl_3 est ininflammable à l'air ne vaut que tant que la température ne dépasse pas 30°C.

La prétendue ininflammabilité du C_2HCl_3 a été cause d'accidents ; des explosions ou des brûlures mortelles se sont produites, en particulier au cours d'opération de soudage au chalumeau sur des pièces métalliques qui avaient été dégraissées au moyen de ce solvant mais non totalement débarrassées de celui-ci.

On voit sur la fig. 35 qui est relative à l'inflammabilité à la température ordinaire, que les limites dans l' O_2 pur du C_2HCl_3 sont 10 et 64% ; même dans de l'air modérément enrichi en O_2 (point C à 40% d' O_2 dans un mélange d'azote et d' O_2) les limites sont de 12 et 34%.

6.2. Réalisation de mélanges gazeux non explosifs

6.2.1. Mélanges hors des limites

Le principal moyen d'obtenir des mélanges gazeux non explosifs repose sur l'adjonction de gaz inertes ; mais il est parfois possible de manier et de faire réagir en mélange un gaz combustible et un gaz comburant en veillant à ce que la teneur du combustible se tienne soit au-dessous de la limite inférieure, soit au-dessus de la limite supérieure d'inflammabilité.

Mélanges pauvres

Dans les locaux dans l'atmosphère desquels de répandent des gaz ou des vapeurs inflammables ou qui peuvent accidentellement, par exemple en cas de fuite se produisant sur un appareil, être contaminés par de tels gaz, la sécurité consiste à ventiler de telle sorte que la concentration du gaz combustible soit toujours et partout, sauf évidemment dans une très petite région voisine du point d'émission du gaz, moindre que la limite inférieure de celui-ci dans l'air.

Dans un atelier on doit recourir à une ventilation forcée ; le mieux consiste à capter les gaz ou vapeurs inflammables très près de leur point d'émission pour les aspirer et les refouler hors du local ; encore faut-il que le système d'aspiration ait une puissance suffisante pour aspirer, en même temps que les vapeurs de l'air propre en quantité suffisante pour que le gaz combustible soit dilué très rapidement, ce qui ne dispense pas de veiller à ce que le ventilateur ne présente aucune possibilité de points chauds et que son moteur électrique, s'il est dans l'air capté, soit antidéflagrant.

Mélanges riches

Il est moins fréquent de rechercher la sécurité en maintenant dans une enceinte le pourcentage de gaz combustible au-dessus de la limite supérieure d'inflammabilité.

C'est cependant ce que l'on fait parfois quand, pour empêcher des rentrées d'air dans un réservoir ou un appareil contenant un liquide combustible volatil, on maintient, dans l'enceinte, la pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique en y envoyant un gaz combustible tel que le méthane.

6.2.2. Elimination du risque par l'emploi de gaz inertes

Nous savons déjà que l'addition d'une quantité suffisante d'un gaz inerte à un mélange gazeux explosif le transforme en un mélange non susceptible d'exploser.

Reprenons la fig. 29, le pourcentage d'air dans un mélange ternaire $\text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{air}$

correspond à la distance (1) de son point représentatif M à l'axe $\text{CO}_2 - \text{N}_2$; une tangente à la courbe, parallèle à cet axe $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ délimite un parallélogramme entièrement situé hors du domaine explosif : la hauteur TW de ce parallélogramme indique donc la teneur en air, 26,7 %, la plus élevée que peuvent avoir les mélanges non explosifs ; le pourcentage maximal d' O_2 correspondant est :

$$26,7 \times 0,21 = 5,6 \%$$

Il existe ainsi pour les mélanges d'un gaz inflammable G avec l'air et un gaz inerte D, une teneur en O_2 au-dessous de laquelle on a la certitude que le mélange ne peut exploser, sans qu'il soit nécessaire de connaître le pourcentage du gaz inflammable ; une simple analyse de l' O_2 , ce qui est facile et rapide, permet donc de s'assurer si la condition est remplie.

Il va de soi que, lorsqu'on surveille le taux d'oxygène dans une atmosphère en vue de s'assurer qu'elle est ininflammable, on doit faire intervenir une certaine marge de sécurité, qui dépendra de l'importance des fluctuations possibles de la composition du gaz inerte employé ainsi que de la précision des analyseurs d'oxygène ; pour la

(1) Cette distance doit être multipliée par V2 pour qu'elle représente à la même échelle que celle des abscisses (azotes pour 100) et celle des ordonnées (CO pour 100) le pourcentage d'air.

plupart des vapeurs organiques et avec les meilleurs appareils dont on dispose actuellement, on peut fixer à 1 % en valeur absolue la valeur raisonnable de la marge de sécurité relative à la concentration limite d'O₂ à ne pas dépasser.

6.2.3. Mise sous gaz inerte des liquides inflammables dans les réservoirs.

Dans les réservoirs de liquides inflammables, on rend non explosive l'atmosphère au-dessus du liquide par l'addition d'un gaz inerte, généralement de l'Azote ; on dit parfois qu'on a ainsi mis le liquide "sous couverture" d'azote.

Il existe des appareillages automatiques qui permettent lors de soutirage du liquide, de maintenir l'atmosphère inerte en introduisant dans le réservoir la quantité d'azote nécessaire ; on a même mis au point des appareils qui maintiennent constamment en atmosphère inerte (atmosphère à moins de 10,5 % d'O₂) les réservoirs de carburant à bord des avions, par injection d'azote à une pression réglée en fonction de l'altitude.

Des liquides qui ont une température - limite inférieure nettement plus élevée que la température ambiante, doivent parfois, par exemple quand ils sont trop visqueux pour être commodément pompés à la température ordinaire être conservés entre 70°C et 100°C, au-dessus de leur température - limite inférieure ; une couverture d'azote est alors nécessaire.

La mise sous gaz inerte vaut non seulement pour les liquides inflammables, mais aussi pour les matières qui, en réagissant avec l'humidité de l'air, dégagent des gaz inflammables, comme le carbure de calcium ou le sodium fondu dans les wagons-citernes.

Des mises en mouvement de liquide (transfert) qui se faisaient autrefois dans les usines au moyen d'air comprimé, sont maintenant effectués avantageusement, dans le cas de liquides inflammables, par pression d'azote.

7. Points chauds et étincelles.

7.1. Les sources d'inflammation des explosifs gazeux.

7.1.1. Généralités.

L'inflammation d'un explosif gazeux peut être produite :

- a) par un échauffement généralisé du gaz, comme ce qui se produit dans l'expérience du pyromètre ou lors de la compression isentropique ou de la compression par onde de choc.
- b) quand le gaz est soumis à un rayonnement lumineux approprié ; en particulier sont sensibles à la lumière les mélanges de chlore avec des hydrocarbures en vapeur ou même avec des hydrocarbures partiellement chlorés.

On connaît des explosions dans des récipients de garde qui étaient munis de regards en verre, quand un rayon de soleil vient y pénétrer ;

- c) par un échauffement localisé, là où le gaz est en contact avec "un point chaud"

Cette expression désigne une portion, éventuellement très petite (un "point") d'un solide porté à une température de plusieurs centaines de degrés au moins.

Quand un point chaud est constitué par une particule isolée solide rendue lumineuse à cause de sa haute température, on l'appelle une étincelle (matérielle).

Souvent des étincelles sont projetées à une vitesse assez élevée, lors de leur production ce sont des étincelles volantes.

- d) par une étincelle électrique qui, le long de son trajet, chauffe le gaz dans un très petit volume, et qui produit des radicaux et des molécules excités.

Ces étincelles peuvent être, soit des étincelles de rupture de circuits électriques présentant une certaine inductance, soit des étincelles électrostatiques.

Dans les appareils électriques, des points chauds et des étincelles sont produits aussi bien lors du fonctionnement normal qu'à cause d'une anomalie (court circuit, surcharge, etc...).

Des appareils électriques pouvant être utilisés dans des atmosphères explosives ont été mis au point.

électrique (montage de moteurs)	23 %
fumée	18 %
friction (coussinets ou pièces cassées)	10%
matériaux surchauffés (températures anormalement élevées)	8 %
surfaces très chaudes (chaleur de chaudières, lampes, etc)	7 %
flammes de brûleurs (usage incorrect de torches, etc)	7 %
étincelles de combustion (étincelles et braises)	5 %
allumage spontané (immondices, etc)	4 %
découpage et soudage (étincelles, arcs, chaleurs, etc)	4 %
exposition (feux s'étendant dans de nouvelles zones)	3 %
incendie volontaire (feux allumés par malveillance)	3 %
étincelles mécaniques (broyeurs, concasseurs, etc)	2 %
substances fondues (déversements chauds)	2 %
action chimique (processus non contrôlés)	1 %
étincelles statiques (dégagement d'énergie accumulée)	1 %
éclairs (où les tiges de paratonnerre ne sont pas utilisés)	1 %
divers	1 %

On trouve des points chauds dans les flamèches emportées par des fumées provenant d'un foyer, ou dans un combustible se consumant lentement (feu qui couve).

Il se forme des points chauds et des étincelles volantes dans le frottement entre deux corps solides que le contact soit bref ou brutal, comme lors d'un choc, ou qu'il soit prolongé ou régulier comme lorsqu'il y a frottement du genre de celui d'un sabot de freins.

L'amorçage de l'explosion d'un gaz par la plupart des sources étudiées dans ce chapitre a le caractère de phénomène aléatoire c'est-à-dire que l'intervention d'une source, dans des conditions bien déterminées à une certaine probabilité de déclenchement de l'explosion, probabilité qui ne peut être évaluée que par des essais en très grand nombre, essais qui sont rendus difficiles par le nombre des divers paramètres qui jouent un rôle dans ces phénomènes.

Il n'est pratiquement pas possible d'affirmer que l'application de telle ou telle source, dans des conditions données, ne peut pas produire d'explosion d'un certain mélange.

Si 1000 essais successifs ont tous donné un résultat négatif on peut seulement affirmer que la probabilité de l'inflammation est faible et très probablement inférieure à 0,5%.

7.1.2. Principe fondamental de sécurité relatif aux sources d'inflammation.

Hormis les mélanges gazeux spontanément explosifs à la température ordinaire que l'industrie évite d'avoir à manier, un gaz explosif n'entre en réaction que par un certain amorçage ; il est donc très utile de connaître les sources d'inflammation, pour les déceler dans les installations et autant que possible les supprimer.

Théoriquement si on pouvait supprimer toutes les sources d'inflammation, on pourrait opérer avec sécurité sur les gaz explosifs; ceci est malheureusement impossible humainement parce que les sources d'inflammation sont de nature très diverses, qu'on n'est jamais sûr d'avoir reconnu toutes celles qui sont présentes dans une situation donnée et qu'il peut y avoir des causes d'inflammation que nous ignorons.

La suppression des sources d'inflammation ne doit donc être considérée que comme un moyen supplémentaire, mais non suffisant en lui-même, qui se superpose aux autres mesures de sécurité (emploi de gaz inerte) pour la prévention des explosions.

7.1.3. Les corps pyrophoriques.

On qualifie de pyrophoriques les corps qui, exposés à l'air aux températures ordinaires prennent feu spontanément ou qui s'oxydent assez rapidement pour être portés aussitôt à l'incandescence.

Ceux qui, dès leur mise en contact avec l'air se mettent à brûler avec une flamme vive comme le zinc-diméthyle ou d'autres liquides organo-métalliques sont bien connus comme tel et sont toujours maniés avec les précautions convenables.

Par contre on est moins averti du risque de certains solides, qui ne brûlent pas avec flamme, mais qui sont portés à l'incandescence par leur oxydation à l'air ; c'est le cas du fer et de quelques autres métaux, obtenus en poudre fine par réduction à température peu élevée de leurs oxydes.

Plusieurs métaux employés dans l'industrie nucléaire (uranium, zirconium) sont pyrophoriques à l'état pulvérulent.

Des sulfures de fer (Fe S , $\text{Fe}_2 \text{S}_3$) de nature pyrophorique se forment souvent sur les parois en métal ferreux des appareils dans lesquels réagissent des corps organiques renfermant des impuretés soufrées ; il s'en produit aussi à l'intérieur des cuves renfermant du pétrole brut ou des hydrocarbures non exempts de soufre.

Lors de la vidange ou de la mise à l'arrêt des appareils, dès qu'il y a rentrée d'air, ce dépôt pyrophorique devient incandescent et constitue une source d'inflammation pour les mélanges d'air et de vapeur combustible.

Sont également réputés pyrophoriques certains cokes de pétrole et des résidus goudronneux comme le goudron de naphtalène.

7.1.4. Les points chauds de nature banale.

Petite flamme - poche de gaz brûlés - fumées chaudes.

Une petite flamme est évidemment un point chaud.

Une poche de gaz brûlés, ayant cessé d'être lumineux mais encore chauds, l'est aussi ; et des explosions accidentelles ont été parfois causées par des fumées chaudes.

Solide en ignition sans flamme - Surface chauffée - Filament incandescent.

Un solide en ignition, sans flamme, est également un point chaud susceptible d'enflammer un gaz explosif ; il est d'autant plus efficace que sa surface est plus grande ; dans des expériences où ils enflammaient des mélanges de CH_4 -air par un ruban de nickel chauffé, par effet Joule, à plus de 1050°C COWARD et GUEST ont reconnu que la probabilité de l'inflammation augmente avec la largeur du ruban.

De même des expériences de RAE, qui cherchait à enflammer les mélanges à 7% de CH_4 par une surface carrée d'alumine chauffée ont montré que la surface, qui peut n'être que 6mm^2 à 1600°C doit être de 36mm^2 à 1250°C et 400mm^2 à 1100°C ; cette température de 1100°C est notablement plus élevée que la température d'inflammation obtenue par la méthode du pyromètre parce que, à cause des mouvements de convection dans le gaz un petit volume de celui-ci n'est chauffé que pendant un temps limité par la portion de paroi qui est chaude, et pour qu'il y ait inflammation, il faut que ce temps soit supérieur au retard à l'inflammation pour la température considérée.

Un fil métallique rendu incandescent par le passage du courant électrique est un point chaud mais il n'est une source efficace d'inflammation que si son diamètre et sa température sont assez grands.

On a trouvé, par exemple, que dans certaines conditions des fils^{de}/platine de $0,13\text{mm}$ de diamètre ne peuvent pas enflammer les mélanges de CH_4 et d'air, à moins que le courant ne parvienne à le faire fondre, mais à ce moment c'est l'énergie de l'étincelle de rupture du circuit ou de l'arc qui s'établit temporairement qui produit l'inflammation et non pas le fil chaud.

D'une façon générale d'ailleurs la fusion par le courant d'un fil métallique procure une source bien plus efficace que sa simple incandescence.

Un filament porté au rouge sombre ne peut amorcer que les mélanges facilement inflammables (Hydrogène-air) parmi ces filaments chauds, il faut mentionner ceux des lampes électriques à incandescence, qui, en cas de bris de l'ampoule, sont mis au contact de l'atmosphère ambiante.

Combustible solide qui se consume lentement.

Dans un combustible solide qui se consume lentement (feu qui "couve") il y a des points chauds.

D'une étude américaine retenons que, dans une cigarette en combustion lente, la température est 565°C dans l'axe ; mais seulement 290°C à la périphérie ; dans la zone qui se consume ; quand l'air est aspiré à travers la cigarette ces valeurs deviennent respectivement 740°C et 425°C .

La cigarette que le fumeur tient entre ses lèvres est donc beaucoup plus dangereuse que le "mégot" non éteint, jeté à terre ; il ne semble pas que celui-ci puisse enflammer directement les mélanges gazeux explosifs, sauf ceux qui sont très aisément inflammables (vapeurs de sulfure de carbone par exemple) ; mais il ne faut pas oublier que si une cigarette non éteinte est mise au contact de matériaux cellulosiques (papier) ceux-ci s'enflamment facilement et peuvent, à leur tour, provoquer l'explosion d'un gaz.

Parmi les autres points chauds de nature banale, citons les surfaces métalliques portées à haute température par un travail mécanique (tournage, foration, rivetage...).

Enfin on a vu des explosions se produire parce qu'on avait apporté dans un local sans avoir attendu qu'elle soit suffisamment refroidie, une pièce sur laquelle on avait appliqué une flamme comme après un travail de soudage ou de cintrage à chaud d'un tuyau.

7.2. Les points chauds produits mécaniquement.

7.2.1. Points chauds créés par la rupture.

L'expérience montre que lorsqu'un récipient métallique renfermant de l'hydrogène ou de l'acétylène se rompt, il y a presque toujours inflammation du gaz mis à l'air ; c'est dû à ce que, sur la surface du métal mis à nu par la rupture, il s'est produit des points chauds, spécialement s'il s'agit d'une rupture avec striction du métal ; en effet, une fraction importante de l'énergie dépensée pendant la traction du métal est transformée en chaleur ; il y a un échauffement général du matériau dans la région étirée, en même temps que certains points sont portés à une température bien plus élevée que la température moyenne du métal dans la région déformée et constituent donc des points chauds.

D'autre part, lors de la rupture, il y a très souvent projection d'étincelles volantes, de ceci résulte que l'éclatement d'un récipient métallique renfermant un gaz non inflammable (par exemple N_2) sous pression peut, s'il se produit dans une atmosphère inflammable, entraîner l'explosion de celle-ci.

Avec des hydrocarbures saturés, sous pression dans un récipient métallique, il y a parfois aussi inflammation lors de la rupture.

7.2.2. Sources d'inflammation liées à des vibrations.

Quand une pièce vibre, sans que son mouvement soit entretenu, on sait que ses vibrations s'amortissent peu à peu même si elle est placée dans le vide, donc sans mettre en mouvement l'air ambiant.

L'amortissement est un processus qui transforme en chaleur l'énergie cinétique de la masse vibrante.

Le même phénomène de dégradation d'énergie mécanique en chaleur a lieu si le mouvement vibratoire est entretenu.

En soumettant un bloc de caoutchouc à des vibrations forcées, GEHMAN et collaborateurs ont pu constater, en quelques minutes, une élévation de température de plus de 100°C au centre de la masse.

Avec des caoutchouc synthétiques on obtient un dégagement de chaleur encore plus grand qu'avec le caoutchouc naturel.

La présence de matières minérales de charge renforce encore cet effet.

Les températures obtenues par les vibrations forcées de ces élastomères ne semblent pas avoir des valeurs telles que des gaz puissent s'enflammer, et pourtant elles ont été parfois la cause d'incendies ou d'explosions, comme le montre l'accident suivant ;

Pour obturer deux trous dans une canalisation d'air comprimé, de 150 mm de diamètre, dans une mine, on l'avait enveloppée d'un morceau de caoutchouc épais provenant d'une bande de convoyeur ; ce caoutchouc était serré par des colliers en acier, mais il y avait encore des fuites et l'air comprimé s'échappant faisait vibrer le caoutchouc à une fréquence relativement élevée à en juger par le sifflement aigu produit ; très vite le caoutchouc pris feu et fut brûlé dans le courant d'air.

7.2.3. Le frottement.

Bien qu'il soit connu depuis très longtemps que tout frottement entre deux corps solides donne lieu à dégradation d'énergie mécanique en chaleur, on a longtemps ignoré le détail de son processus, ce sont les recherches de BOWDEN qui nous l'ont appris.

Quand deux surfaces planes, en apparence non rugueuses, frottent l'une contre l'autre, elles ne sont en contact réel que sur une très faible fraction, moins de $\frac{1}{10.000}$, de leur surface ;

ainsi la force avec laquelle ces deux surfaces sont appliquées l'une contre l'autre, se traduit-elle par des sollicitations énormes sur les petites aires en contact ; le mouvement relatif des deux surfaces produit dans les minuscules aspérités en contact des contraintes de cisaillement élevées, d'où résulte un écoulement plastique du métal, accompagné d'échauffement ; ainsi naissent des points chauds sur les surfaces frottantes ; quand la charge augmente la contrainte augmente ces aspérités s'affaissent et la charge vient s'appliquer sur de nouvelles aspérités ; les points chauds sont d'autant plus nombreux que la force qui s'exerce entre les deux surfaces est plus grande.

Quand la vitesse relative est suffisante, des parcelles de matière sont arrachées à ces aspérités et deviennent des étincelles volantes.

Grâce à des expériences ingénieuses, BOWDEN a montré que ces points chauds ont une existence très courte, moins de 10^{-4} seconde, mais que leur température, qui est une fonction de la vitesse et de la nature des surfaces frottantes, est de plusieurs centaines de degrés ou même excède 1000°C , de toute façon la température atteinte ne peut dépasser le point de fusion de la plus fusible des deux surfaces, par exemple 1083°C sur le cuivre, 700°C sur le bronze....

Les étincelles volantes, quand elles sont constituées par un métal facilement oxydable, et quand elles sont lancées, comme c'est le cas le plus fréquemment, dans l'air ou dans une atmosphère renfermant de l'oxygène peuvent réagir chimiquement (s'oxyder) ; à ce moment leur température augmente considérablement et elles deviennent très brillantes.

Les étincelles engendrées par le frottement ou par un choc (pierre contre pierre, acier contre pierre, ou métal contre métal) accompagné de frottement, ont causé fréquemment des explosions dans les mines grisouteuses.

Aussi l'inflammation de mélanges de CH_4 -air par ces étincelles a fait l'objet de très nombreuses recherches dont les premières remontent à Volta (1777).

POWELL en a dressé un tableau d'ensemble, où il a recensé également les résultats bien moins nombreux concernant d'autres mélanges gazeux explosifs ; de ces essais, des conclusions particulières, concernant la sécurité de l'emploi en présence du grisou de machines ou d'outils de taille ou d'abattage, ont pu être tirées, mais les conditions d'expérimentation des divers auteurs étaient trop variées et parfois insuffisamment définies, pour qu'on puisse en dégager des lois générales.

On peut toutefois noter ceci ;

- a) Parmi les mélanges d'un gaz avec l'air, ce sont les mélanges de composition voisine de la limite inférieure d'inflammabilité qui sont le plus facilement enflammés par des étincelles de choc ou de frottement.
- b) les divers gaz se classent, grosso modo, quant à leur facilité d'inflammation, dans l'ordre des énergies minimales d'inflammation produites par l'étincelle électrique (cfr. ci-dessous).

Ce sont donc toujours l'hydrogène et les gaz qui en renferment que l'on enflamme le plus facilement.

- c) Dans certaines expériences où l'on faisait patiner une roue de locomotive tournant à grande vitesse contre un rail, il se produisait une gerbe d'étincelles qui n'enflammait pas le CH_4 à moins qu'on arrête les étincelles au moyen d'un obstacle (planche en bois par exemple) : une étincelle en mouvement n'a pas en effet le temps d'enflammer le CH_4 qu'elle traverse à cause du phénomène du retard à l'inflammation.

7.2.4. Les alliages non étincelants.

Sous le nom d'alliages non étincelants, on désigne des alliages non susceptibles de produire par un choc des étincelles pouvant allumer un mélange gazeux explosif ; ces alliages permettent donc de constituer des pièces exposées au choc dans des machines, ou des outils tels que marteaux, burins... dont l'emploi implique un choc ou le frottement.

En France, l'alliage non étincelant le plus employé est le bronze au glucinium, alliage de cuivre et de beryllium (2 à 2,5% de Be) dont le nom de bronze rappelle qu'il a pour constituant principal le cuivre et qu'il est peu oxydable comme les bronzes courants (Cu + étain) ; quand il a reçu un traitement thermique approprié cet alliage a des propriétés mécaniques semblables à celles des aciers à haute dureté.

Dans d'autres pays, outre le bronze ou glucinium, on emploie, pour faire des outils non étincelants des bronzes d'aluminium à haute teneur en aluminium, des alliages nickel-Beryllium, certains cupro-nickels, un acier fortement allié de 22-25% de chrome, un alliage dit "métal AmpCo" composé de Cu, Al, Ni et Fe.

Tous ces alliages sont difficilement oxydables, de sorte que lors d'un choc ou d'un frottement, les étincelles qui en proviennent sont peu nombreuses, rouges sombres, et ne brûlent pas ; leur température modérée ne permet guère d'allumer un gaz ; mais il n'en est pas nécessairement de même des étincelles que l'emploi de ces outils arrache à d'autres matériaux (acier, ciment, etc...).

Aussi l'emploi d'outils en métaux non étincelants ne garantit pas qu'on évite la production d'étincelles dangereuses, mais la probabilité de leur production est certainement moindre que lorsqu'on se sert d'outils en acier ordinaire.

Il convient donc de les utiliser, là où il y a risque de présence d'une atmosphère explosive, mais de les utiliser en évitant les chocs brutaux, et sans croire qu'ils excluent toute étincelle, comme le suggère, à tort, l'expression " non étincelant".

7.2.5. Les étincelles de la réaction aluminothermique.

En étudiant les circonstances d'un accident, la station d'essais des mines des Pays-Bas trouva que dans un dispositif effondreur de piles il se produisait un frottement d'acier sur un alliage d'aluminium qui enflammait le grisou ; elle reconnut qu'il n'y avait pas d'inflammation si on remplaçait l'aluminium par l'acier ou du zinc ou si l'acier était exempt de rouille.

Divers travaux, en particulier ceux de THOMAS et GRICE montrèrent que, dans le cas en question, il se produisait une réaction chimique entre l'aluminium et l'oxyde de fer ; cette réaction



qui est à la base de l'aluminothermie dégage 3,7 kcal par gramme d'aluminium.

Elle est très facile à produire en disposant un petit morceau d'aluminium en feuille sur une surface d'acier rouillée et en donnant un coup de marteau ricochant : on aperçoit des étincelles très brillantes.

Une parcelle d'aluminium qui, à la suite d'un frottement ou d'un choc, emporte une pellicule d'oxyde ferrique est portée par la réaction précédente à une température telle qu'elle ne manque pas de brûler avec l'oxygène de l'atmosphère ambiante.

Tous les alliages à base d'aluminium, et surtout ceux qui contiennent du magnésium, produisent facilement sous le choc en présence de rouille des étincelles très incendiaires.

La chute d'une pièce rouillée sur un carter en alliage léger ou vice-versa a souvent produit des étincelles ayant déclenché une explosion.

Etant donné que des peintures renfermant de l'aluminium sont souvent employées pour la protection contre la corrosion atmosphérique des réservoirs, une étude a été faite par KINGHAN et collaborateurs sur l'inflammation des gaz par les étincelles pouvant provenir de peinture à l'aluminium et d'acier rouillé.