

SUBSTANCES ET MELANGES CORROSIFS POUR LES METAUX

Fiche de Classification des dangers physiques selon le SGH – Règlement CLP

Les substances et mélanges corrosifs pour les métaux constituent désormais une des 16 classes liées aux dangers physiques du règlement CLP.

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

Synthèse pratique

Le règlement CLP introduit une classe de danger relative aux substances et mélanges « corrosifs pour les métaux » inexistante dans le système de classification préexistant. Une seule catégorie est introduite.

Les substances et mélanges considérées comme corrosifs pour la peau dans l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié sont susceptibles d'être également corrosifs pour les métaux.

Rédacteurs : Patricia ROTUREAU, Agnès JANES (DRA/INERIS) - EAT DRA 83

Validation externe : Laboratoire d'études et de recherche des emballages métalliques (LEREM), Montataire, France

Date de mise en ligne PRIMARISK : 10/2009

I. Classification des substances et préparations corrosives pour les métaux selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

L'arrêté du 20 avril 1994¹ ne prévoit pas de catégorie de danger spécifique pour les substances et préparations corrosives pour les métaux.

Note : Seules les substances et préparations corrosives sont identifiées dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié sous le chapitre 3 « Classification sur la base des propriétés toxicologiques ». Il s'agit ici de la propriété de corrosion cutanée des substances et préparations. Cette classification est établie sur la base du résultat de la méthode d'essai B.40 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008².

Les substances ou préparations sont corrosives lorsqu'appliquées sur la peau saine et intacte d'un animal, elles produisent des destructions tissulaires sur toute la profondeur de la peau, chez un animal au moins, au cours de l'essai d'irritation cutanée de ce règlement ou lors d'une méthode d'essai équivalent (OCDE 404).

Elles sont affectées du symbole de danger « C », de l'indication de danger « corrosif » et de la phrase de risque R35 : « Provoque de graves brûlures », lorsque les destructions tissulaires apparaissent après un temps d'exposition ne dépassant pas 3 minutes. Si ce temps d'exposition ne dépasse pas 4 heures, elles sont affectées de la phrase de risque R34 : « Provoque des brûlures ».

II. Classification des substances et mélanges corrosifs pour les métaux selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « substances et mélanges corrosifs pour les métaux », on entend les substances ou mélanges qui, par action chimique, peuvent attaquer ou même détruire les métaux.

Il s'agit d'une nouvelle classe qui s'inspire de la réglementation liée au transport des marchandises dangereuses.

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.16 : Substances et mélanges corrosifs pour les métaux.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

II.2 Critères de classification

Les substances ou mélanges sont classés comme substances ou mélanges corrosifs pour les métaux si la vitesse de corrosion sur les surfaces en acier ou en aluminium, mesurée conformément à la méthode C.1 décrite dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, section 37, est supérieure à 6,25 mm/an à une température de 55°C en cas d'essais sur les deux matières.

Note : L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

II.3 Procédure de classification

Une substance ou mélange est classé dans la catégorie unique de cette classe « corrosifs pour les métaux » selon les résultats obtenus avec la méthode C.1.

La méthode consiste à soumettre une éprouvette de métal (acier ou aluminium) au contact du liquide à une température de 55°C ± 1°C pendant un minimum de 7 jours. Pour l'essai, une éprouvette doit être immergée dans le liquide, une autre plongée à moitié dans le liquide et une troisième est suspendue dans la phase gazeuse au dessus du liquide. La vitesse de corrosion est déterminée par la mesure de perte de masse de l'éprouvette la plus corrodée.

Lorsque l'essai réalisé sur l'acier ou l'aluminium indique que la substance ou mélange est corrosif, il n'est pas nécessaire de réaliser l'essai sur l'autre métal.


Cette méthode s'adresse aux liquides et solides qui peuvent se liquéfier pendant le transport.

Le critère de classification de cette catégorie 1 définie dans le règlement CLP est identique à celui retenu par la méthode C.1 pour la classification relative au transport des marchandises dangereuses des produits de la classe 8 (corrosive) dans le groupe d'emballage III (cf.VI Exemples).

Les éléments d'étiquetage des substances et mélanges corrosifs pour les métaux sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 2.16.2

Éléments d'étiquetage pour les substances et mélanges corrosifs pour les métaux

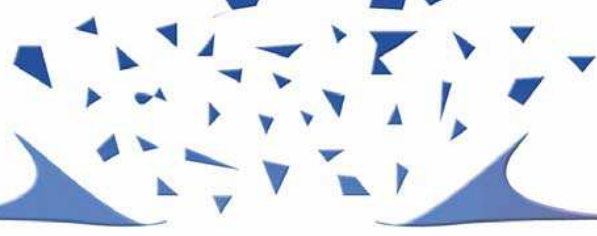
Classification	Catégorie 1
Pictogramme SGH	
Mention d'avertissement	Attention
Mention de danger	H290: Peut être corrosif pour les métaux
Conseil de prudence Prévention	P234
Conseil de prudence Intervention	P390
Conseil de prudence Stockage	P406
Conseil de prudence Élimination	

P234 : Conserver uniquement dans le récipient d'origine


P390 : Absorber la substance répandue pour éviter qu'elle attaque les matériaux

P406 : Stocker dans un récipient résistant à la corrosion/récipient en...avec revêtement intérieur résistant

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.16 : Substances et mélanges corrosifs pour les métaux.



III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
Pictogramme, mention d'avertissement et mention de danger	Pas de catégorie de danger correspondant aux corrosifs pour métaux	 Catégorie 1 : Attention H290
Critères et méthodes	Règlement (CE) n°440/2008	Règlement CLP (idem TMD), ONU C.1
	Pas d'épreuve associée	Vitesse de corrosion supérieure à 6,25 mm/an à une température d'essai de 55°C sur l'aluminium ou l'acier
	Pas de classification	Classification sur la base des résultats d'essais

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les substances et mélanges corrosifs pour les métaux ne sont pris en compte dans aucune des rubriques de la nomenclature des installations classées.

V. Impact potentiel du changement de classification des substances et mélanges corrosifs pour les métaux

La catégorie de danger physique des substances et mélanges corrosifs pour les métaux n'existait pas dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Il s'agit donc d'une nouvelle classe dans le règlement CLP avec une catégorie unique et une mention de danger H290 : « peut être corrosif pour les métaux ».

Aussi, l'impact est l'apparition de cette classe de danger dans le règlement CLP pour des substances et mélanges dont le danger n'était pas identifié dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

Seul le danger de corrosion cutanée était identifié avec le symbole de danger « C », l'indication de danger « corrosif » et les phrases de risque R34 ou R35. Ces substances et mélanges présentant un danger de corrosion cutanée sont également susceptibles de présenter un danger de corrosion pour les métaux.

VI. Exemples

Une nouvelle classe apparaît dans règlement CLP. Il n'y a donc aucune correspondance entre une phrase de risque de la réglementation CE préexistante avec la catégorie 1 de cette nouvelle classe.

Seules deux substances corrosives pour les métaux apparaissent dans le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CLP. Elles sont listées dans le tableau suivant.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n°1907/2006.

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1		Mention de danger supplémentaire	Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger		
Hydroxylamine (>55% en sol. aqueuse)	7803-49-8	Explosible instable Corrosif pour les métaux Cat.1 Note B	H200 H290	-	E ; R2
Hydroxylamine (≤55% en sol. aqueuse)	7803-49-8	Corrosif pour les métaux Cat.1 Note B	H290	-	R5
Hydroxylammonium chloride, hydroxylamine hydrochloride,	5470-11-1	Corrosif pour les métaux Cat.1 Notes G et T	H290	-	-

- R2 : Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R5 : Danger d'explosion sous l'action de la chaleur
- H200 : Explosif instable
- H290 : Peut être corrosif pour les métaux

Notes :

- La note « B » indique que les dangers présentés par de certaines solutions aqueuses varient en fonction de leur concentration. Le fournisseur doit indiquer sur l'étiquette la concentration de la solution en pourcentage (poids/poids).
- La note « G » signifie que la substance peut être mise sur le marché sous une forme explosible, auquel cas elle doit être évaluée à l'aide de méthodes d'essai appropriées. La classification et l'étiquetage fournis reflètent les propriétés explosibles.

- La note « T » signifie que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification dans l'entrée figurant dans la troisième partie. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes prévues par l'annexe I, partie 2, du règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément au(x) résultat(s) de l'essai ou des essais effectués. Il y a lieu d'indiquer dans la fiche de données de sécurité les informations pertinentes, y compris une référence au(x) méthode(s) d'essai pertinentes.

Par ailleurs, des informations peuvent être obtenues à partir de la classification des substances selon les recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses (TMD). En effet, appartiennent à la classe 8, groupe d'emballage III, de la réglementation TMD :

- les matières et préparations présentant un risque de corrosivité cutanée relativement faible. Elles provoquent une destruction du tissu cutané intact sur toute son épaisseur, sur une période d'observation de 14 jours commençant immédiatement après une durée d'application de plus de 60 minutes mais moins de 4 heures ; ou
- les matières et préparations dont la vitesse de corrosion sur des surfaces en acier ou en aluminium dépasse 6,25 mm par an à la température d'épreuve de 55 °C.

Aussi, à partir de la classification d'une substance selon la réglementation TMD et l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, il est possible de déterminer si celle-ci présente des propriétés corrosives vis-à-vis des métaux avec la démarche suivante :

- identifier les substances et mélanges de la classe 8, groupe d'emballage III dans le tableau A de l'ADR,
- examiner leurs classifications dans les tableaux 3.1 et 3.2 du règlement CLP.

Si les substances ne présentent pas les phrases de risque R34 et R35 relatives à la corrosion cutanée (mais sont classées Xi avec la phrase de risque R38 – Irritant pour la peau), on en déduit que ces substances sont classées en classe 8, groupe d'emballage III pour leur propriétés de corrosion métallique. Le tableau suivant illustre cette démarche. Les substances qui y sont rassemblées sont susceptibles de présenter des dangers de corrosion métallique.

Par contre, si une substance est classée en classe 8, groupe d'emballage I ou II de la réglementation relative au transport des marchandises dangereuses, il n'est pas possible de savoir si elle présente également le danger de corrosion métallique puisque la substance a été classée uniquement sur la base des essais de corrosion cutanée.

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1		Classification selon ADR 2009	Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger		
dimethyldichlorosilane	75-78-5	Liq. inf. cat. 2 Irritation cutanée cat. 2	H225 H315	ONU 1162 3 (+8)	F ; R11 Xi; R36/37/38
methyltrichlorosilane	75-79-6	Liq. inf. cat. 2 Irritation cutanée cat. 2	H225 EUH014 H315	ONU 1250 3 (+8)	R14 F ; R11 Xi; R36/37/38
isopropylamine	75-31-0	Liq. inf. cat. 1 Irritation cutanée cat. 2	H224 H315	ONU 1221 3 (+8)	F+ ; R12 Xi; R36/37/38
méthylamine [1] di-méthylamine[2] tri-méthylamine[3]	74-89-5[1] 124-40-3 [2] 75-50-3[3]	Gaz. inf. cat 1 Irritation cutanée cat. 2	H220 H315	ONU 1235 3 (+8)	F+ ; R12 Xi; R37/38-41

- R11 : Facilement inflammable.
- R12 : Extrêmement inflammable.
- R14 : Réagit violemment au contact de l'eau.
- R36 : Irritant pour les yeux.
- R37 : Irritant pour les voies respiratoires
- R38 : Irritant pour la peau.
- R41 : Risque de lésions oculaires graves.
- H220 : Gaz extrêmement inflammable
- H225 : Liquide et vapeurs très inflammables
- H315 : Provoque une irritation cutanée
- EUH014 : Réagit violemment au contact de l'eau

Notes :

- Cette analyse prend en compte les dangers physico-chimiques ainsi que les dangers pour la santé spécifiques à la corrosion ou irritation (les autres dangers pour la santé et/ou pour l'environnement sont exclus).
- La phrase de risque R14 (Réagit violemment avec l'eau) est reprise dans le règlement CLP avec la mention de danger additionnelle EUH014 (spécifique au règlement CLP européen).

VII. Synthèse pratique

Le règlement CLP introduit une classe de danger relative aux substances et mélanges « corrosifs pour les métaux » inexistante dans le système de classification préexistant. Une seule catégorie est introduite.

Les substances et mélanges considérées comme corrosifs pour la peau dans l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié sont susceptibles d'être également corrosifs pour les métaux.