



Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses et du Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques

Sous-Comité d'experts du transport
des marchandises dangereuses

Soixante-quatrième session

Genève, 24 juin-3 juillet 2024

Point 2 b) de l'ordre du jour provisoire

Explosifs et questions connexes :

amélioration des épreuves de la série 8

Amendements à l'épreuve 8 e) (pression minimale de combustion)

Communication de l'expert du Japon*

I. Introduction

1. Les épreuves de la série 8 du *Manuel d'épreuves et de critères*, en particulier celle du type 8 e) (ci-après dénommée « épreuve 8 e) ») servent à déterminer la sensibilité des matières, notamment du nitrate d'ammonium en émulsion. L'épreuve permet de définir une pression minimale de combustion pour une matière afin d'évaluer sa sensibilité à une combustion thermique sous fort confinement. Cette méthode d'épreuve a été élaborée par le Canada. L'épreuve a été menée au Canada, en Allemagne, en France, en Afrique du Sud, au Japon et dans d'autres pays.
2. Dans le cadre de l'épreuve 8 e), un échantillon est placé dans un petit tube d'acier cylindrique (une chambre d'épreuve) sur lequel une ouverture a été usinée. Il convient d'éviter la cristallisation de l'échantillon et la création de vides d'air. Un filament d'allumage est inséré dans l'échantillon, puis des bouchons sont placés aux deux extrémités du tube.
3. La chambre d'épreuve est placée dans une bombe. De l'argon est introduit dans la bombe afin que cette dernière soit soumise à la pression initiale prédéfinie pour l'épreuve. On fait ensuite passer un courant d'une intensité de 10,5 A ou plus circule dans le filament d'allumage.
4. En cas de combustion totale de l'échantillon, le résultat est jugé concluant. Dans le cas contraire, il est jugé non concluant. La pression minimale de combustion retenue est la moyenne entre la pression initiale la plus élevée parmi les essais non concluants et la pression initiale la plus faible parmi les essais concluants. Le résultat est considéré positif (+) et la matière ne doit pas être classée dans la Division 5.1 si la pression minimale de combustion est inférieure à 5,6 MPa.

* A/78/6 (Sect. 20), tableau 20.5.



5. L'Institut national japonais des sciences et des technologies industrielles de pointe (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology – AIST) a réalisé l'épreuve 8 e) en vue de son introduction dans les normes industrielles japonaises (JIS). Les résultats de l'épreuve figurent en annexe.
6. Le présent document contient une proposition de modification des conditions de l'épreuve 8 e), concernant aussi bien l'appareillage que la procédure, fondée sur les résultats de l'épreuve menée par le Japon.

II. Examen

7. L'épreuve 8 e) doit être réalisée à l'aide d'un petit tube d'acier cylindrique, appelé « chambre d'épreuve », dans l'axe duquel une ouverture de 3 mm de large doit être usinée et dont la longueur nominale et le diamètre intérieur doivent être de 7,6 cm et d'au moins 1,6 cm, respectivement. Pour réaliser l'épreuve, il faut insérer l'échantillon dans la chambre d'épreuve en évitant la cristallisation de l'échantillon et la création de vides d'air.
8. La méthode d'insertion de l'échantillon dans la chambre d'épreuve n'est pas indiquée. Or, certains échantillons à faible taux d'humidité sont collants et il est difficile de les introduire dans l'ouverture de la chambre d'épreuve sans créer de vides d'air.
9. Le Japon a réfléchi aux moyens d'introduire l'échantillon dans la chambre d'épreuve et s'est servi de seringues comme outils auxiliaires. Pendant l'épreuve 8 e), des échantillons ont ainsi été introduits dans les chambres d'épreuve à l'aide de seringues, et l'épreuve a pu être menée à bien.
10. Il est proposé d'utiliser des seringues comme outils auxiliaires.
11. L'échantillon placé dans la chambre d'épreuve est enflammé au moyen d'un filament d'allumage. Le filament est conforme au système américain de calibrage des câbles (American Wire Gauge – AWG), c'est-à-dire qu'il a un diamètre nominal de 0,51 mm (résistance nominale de $5,5 \Omega \text{ m}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$).
12. L'approvisionnement en produits AWG est difficile dans les pays qui utilisent le système métrique. Le Japon a réalisé l'épreuve 8 e) avec un filament d'allumage en version métrique d'un diamètre nominal de 0,50 mm et d'une résistance nominale de $5,68 \Omega \text{ m}^{-1}$.
13. La chaleur générée par l'effet joule dans la longueur unitaire du filament en version métrique augmente de 4 % par rapport au filament AWG. L'utilisation du filament en version métrique rend l'épreuve légèrement plus rigoureuse, car la possibilité d'inflammation du nitrate d'ammonium en émulsion augmente à mesure que la quantité de chaleur augmente. De plus, l'épreuve permet la circulation d'un courant d'une intensité supérieure à 10,5 A, ce qui fait que l'échantillon est soumis à une chaleur (joules) plus importante. Toutefois, étant donné que la variation des conditions de combustion dépasse 4 %, l'effet d'une augmentation de l'apport énergétique de 4 % sur les résultats est limité.
14. Le Japon propose que des plages de diamètres et de résistances soient acceptées pour le filament d'allumage en version métrique.
15. La chambre d'épreuve est placée dans une bombe dont la pression est portée à une valeur initiale avec de l'argon. Après la fermeture de l'entrée, il faut maintenir la bombe sous pression pendant plusieurs minutes pour s'assurer que le système ne présente pas de fuites.
16. La hausse de température due à la compression adiabatique devrait être prise en compte au moment de l'introduction du gaz. En théorie, la température du gaz dans la bombe passe de 293 à 487 K quand la bombe est soumise à une pression adiabatique de 14,24 MPa avec l'introduction d'argon, ce qui correspond à la pression minimale de combustion de la matière 9, au 18.8.1.5 du *Manuel d'épreuves et de critères*. Il a été constaté qu'une température plus élevée des échantillons pouvait conduire à une pression minimale de combustion plus basse. Les variations de température des échantillons dues aux différences de pression peuvent conduire à des résultats discordants.
17. Pour éviter l'effet d'une température ambiante élevée sur la pression minimale de combustion, le Japon propose que la bombe soit maintenue sous pression pendant la durée

nécessaire pour que la température du gaz descende à la température ambiante. La bombe devrait être équipée d'un thermocouple permettant de surveiller la température du gaz.

III. Proposition

18. Il est proposé de modifier le 18.8.1.2.1 du *Manuel d'épreuves et de critères*, comme suit (les ajouts apparaissent en caractères soulignés) :

« Les échantillons sont placés dans de petits tubes d'acier cylindriques (les chambres d'épreuve) d'une longueur nominale de 7,6 cm et d'un diamètre intérieur d'au moins 1,6 cm. Une ouverture large de 3 mm doit être usinée dans l'axe de chaque chambre d'épreuve pour permettre l'échappement des gaz de combustion lors des épreuves (fig. 18.8.1). L'intérieur de chaque chambre doit être revêtu d'une peinture résistante à haute température et non conductrice. Il est recommandé que l'échantillon soit introduit dans la chambre d'épreuve par l'ouverture à l'aide d'une seringue, si l'échantillon n'est pas trop visqueux. L'échantillon doit être inséré avec prudence dans la chambre d'épreuve pour éviter la cristallisation de celui-ci et la création de vides d'air. Une fois le filament d'allumage placé dans l'échantillon (voir 18.8.1.2.2), chaque extrémité de la chambre est obturée à l'aide de bouchons en néoprène n° 0, ou similaire, dont la face intérieure doit être alésée de sorte à pouvoir recevoir les raccords du dispositif d'allumage. ».

19. Il est proposé de modifier le 18.8.1.2.2 du *Manuel d'épreuves et de critères*, comme suit (les ajouts apparaissent en caractères soulignés) :

« L'allumage se fait au moyen d'un filament en alliage nickel-chrome d'un diamètre nominal de 0,50-0,51 mm (résistance nominale de 5,50-5,75 Ω m⁻¹ à 20 °C) et d'une longueur de 7 cm. À l'aide de raccords appropriés, les deux extrémités du filament d'allumage doivent être épaissées sur 50 cm de fil de cuivre nu à âme pleine d'un diamètre de 14 AWG (American Wire Gauge) (1,628 mm) ou plus. Le filament d'allumage est placé dans l'échantillon, dans l'axe de la chambre d'épreuve. Les bouchons sont alors mis en place. ».

20. Il est proposé de modifier le 18.8.1.2.3 du *Manuel d'épreuves et de critères*, comme suit (les ajouts apparaissent en caractères soulignés) :

« La chambre d'épreuve susmentionnée est placée dans une bombe de sorte que son axe se trouve à l'horizontale, avec l'ouverture sur le dessus (fig. 18.8.2). Il est recommandé que la bombe ait un volume minimum de 4 l et une résistance à la pression de fonctionnement de 20,8 MPa (soit 3 000 psi effectifs). La bombe doit être pourvue de deux électrodes de traversée rigides isolées capables de transmettre un courant d'une intensité de 20 A et scellées de sorte à subir une pression nominale équivalente à celle de la bombe. La bombe doit aussi être équipée d'une entrée et d'une sortie. L'entrée sert à porter la pression interne de la bombe à une valeur initiale prédéfinie avant l'épreuve. Pour des raisons pratiques, il est recommandé que la bombe soit aussi pourvue d'un capteur de pression ayant une étendue de mesure de 0 à 25 MPa et d'un thermocouple de type K permettant de mesurer la température du gaz. ».

21. Il est proposé de modifier le 18.8.1.3.3 du *Manuel d'épreuves et de critères*, comme suit (les ajouts apparaissent en caractères soulignés) :

« Fermer la sortie de la bombe et ouvrir l'entrée. La pression à l'intérieur de la bombe augmente jusqu'à atteindre approximativement la valeur initiale requise pour l'épreuve. S'il s'agit de la première épreuve réalisée avec une matière donnée, cette valeur doit être une estimation déduite de la pression minimale de combustion attendue en fonction de la formule de l'échantillon. Fermer l'entrée et maintenir la bombe sous pression pendant plusieurs minutes afin de s'assurer que le système ne présente pas de fuites. Une fois cette vérification faite, régler la pression à la valeur initiale requise puis fermer l'entrée de la bombe. Étant donné que la compression adiabatique du gaz fait augmenter sa température, il convient de ne commencer l'épreuve qu'une fois que la température du gaz est descendue à la température ambiante. La valeur indiquée par le capteur de pression est alors consignée comme pression initiale. ».

Annexe

Épreuve ONU 8 e)**

1. L'AIST a réalisé l'épreuve 8 e) pour deux types de nitrate d'ammonium en émulsion (faible teneur et forte teneur en eau). La composition des nitrates d'ammonium en émulsion est indiquée dans le tableau 1. L'échantillon correspondait aux matières données comme exemples dans le *Manuel d'épreuve et de critères*.

Tableau 1

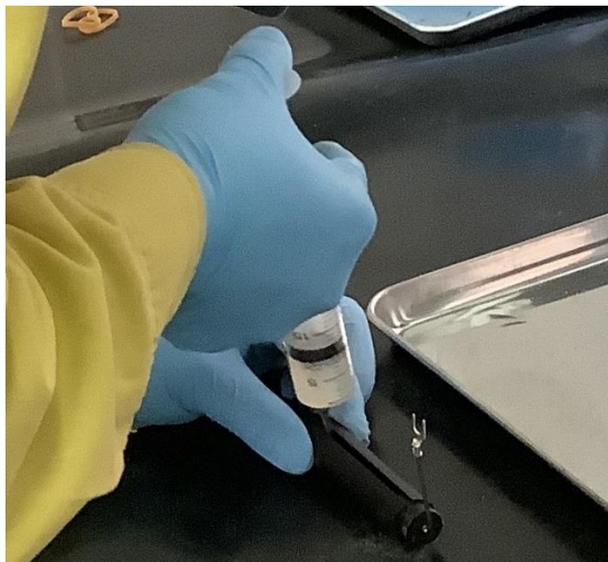
Composition des ENA

Composition [% eau]	Nitrate d'ammonium en émulsion à faible teneur en eau (n° 3 dans le Manuel)	Nitrate d'ammonium en émulsion à forte teneur en eau (n° 6 dans le Manuel)
Nitrate d'ammonium AN	72,1	66,9
Nitrate de sodium SN	11,2	10,4
H ₂ O	11,2	17,2
Combustible/émulsifiant	5,5	5,5

2. Les échantillons ont été introduits dans les chambres d'épreuve à l'aide de seringues (voir la figure I). Les filaments d'allumage ont été placés dans l'axe central des chambres d'épreuve (fig. II). Des fils nickel-chrome en version métrique ont été utilisés comme filaments d'allumage en remplacement des fils AWG. Le diamètre nominal et la résistance nominale des fils étaient de 0,50 mm et 5,68 Ω m⁻¹, respectivement.

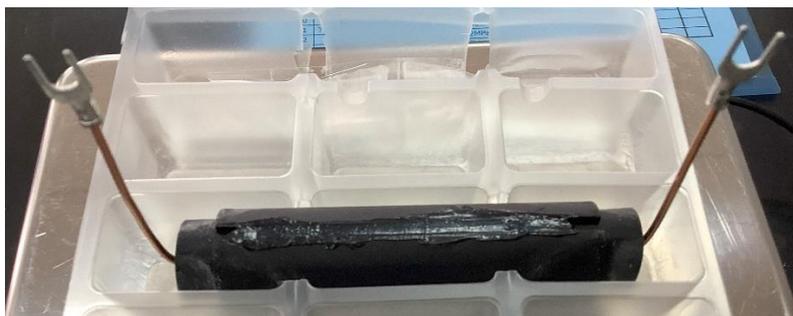
Figure I

Introduction de l'échantillon dans la chambre d'épreuve à l'aide d'une seringue



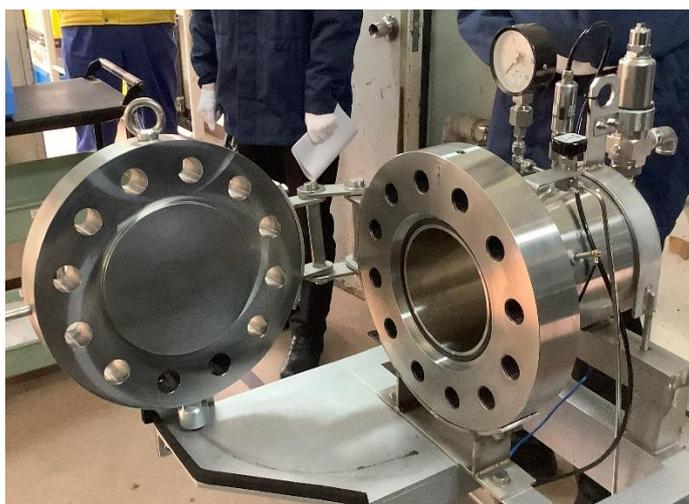
** L'auteur du présent document a donné l'autorisation d'utiliser le matériel contenu dans cette annexe afin de faciliter les débats de la soixante-quatrième session du Sous-Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses. Pour les autorisations de reproduction et toute autre question, prière d'écrire à l'adresse suivante : ken.okada@aist.go.jp.

Figure II
Chambre d'épreuve



3. La bombe avait un diamètre interne de 160 mm, une profondeur de 220 mm et un volume de 4,42 litres (voir la figure III). Elle était équipée d'un capteur de pression et d'un thermocouple permettant de surveiller l'état du gaz. La chambre d'épreuve était placée de manière horizontale dans la bombe, suspendue par le filament d'allumage aux électrodes de la bombe à l'intérieur de celle-ci (voir la figure IV). La bombe a été mise sous pression à l'argon puis maintenue sous pression pendant plusieurs minutes, jusqu'à ce que la température du gaz soit descendue à la température ambiante. On a ensuite fait passer un courant d'une intensité de 10,5-12,0 A dans le filament d'allumage.

Figure III
Bombe



4. Le Japon a réalisé 12 et 19 épreuves pour les nitrates d'ammonium en émulsion à faible et forte teneurs en eau, respectivement (voir les figures V et VI). Au début des épreuves, la pression initiale a été définie sur la base de la pression minimale de combustion indiquée dans le Manuel d'épreuves et de critères. La pression initiale de la bombe a été augmentée ou diminuée afin que la pression minimale de combustion soit correctement évaluée en fonction des résultats concluants ou non concluants.

Figure IV
Installation de la chambre d'épreuve dans la bombe

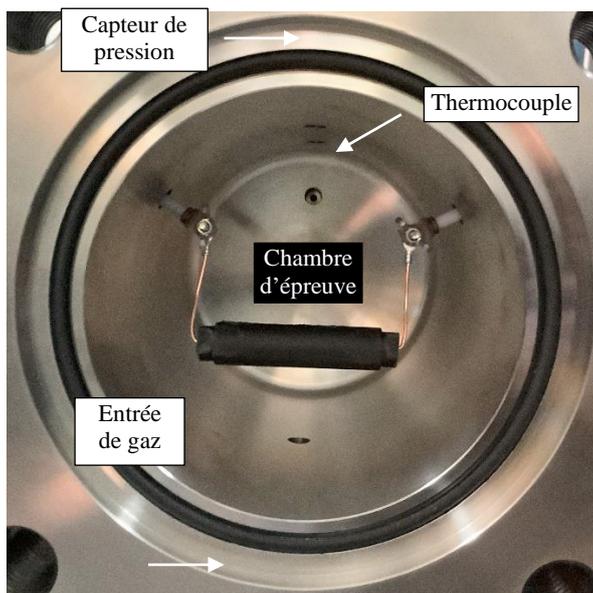


Figure V
Épreuves menées sur le nitrate d'ammonium en émulsion à faible teneur en eau

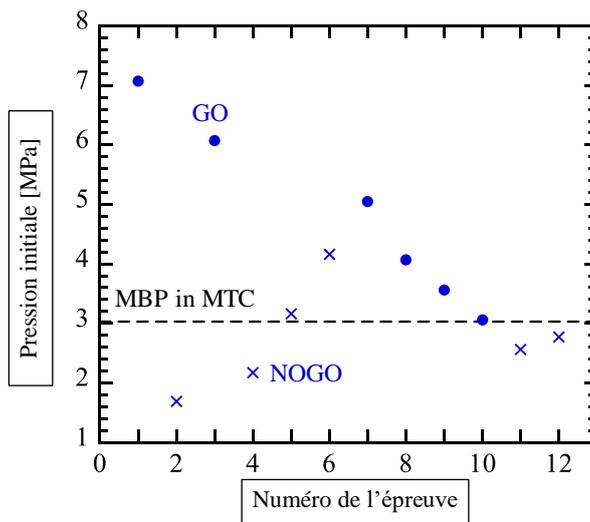
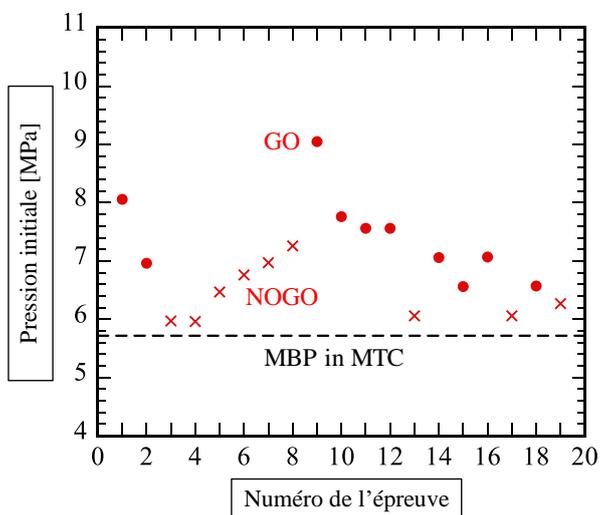


Figure VI
Épreuves menées sur le nitrate d'ammonium à forte teneur en eau



5. On trouvera aux figures VII et VIII des photos ainsi que les formes d'onde typiques d'un résultat concluant (nitrate d'ammonium à faible teneur en eau, pression initiale de 5,05 MPa). Le filament d'allumage a fondu après l'épreuve. Il ne restait pas d'ENA dans la chambre d'épreuve, ce qui fait que le poids de l'ENA dans la chambre d'épreuve avait fortement diminué. Il avait des gouttes d'eau sur la partie supérieure de la bombe et des flaques d'eau dues aux réactions chimiques sur la partie inférieure. La pression et la température dans la bombe ont augmenté rapidement lorsque le courant a circulé.

Figure VII

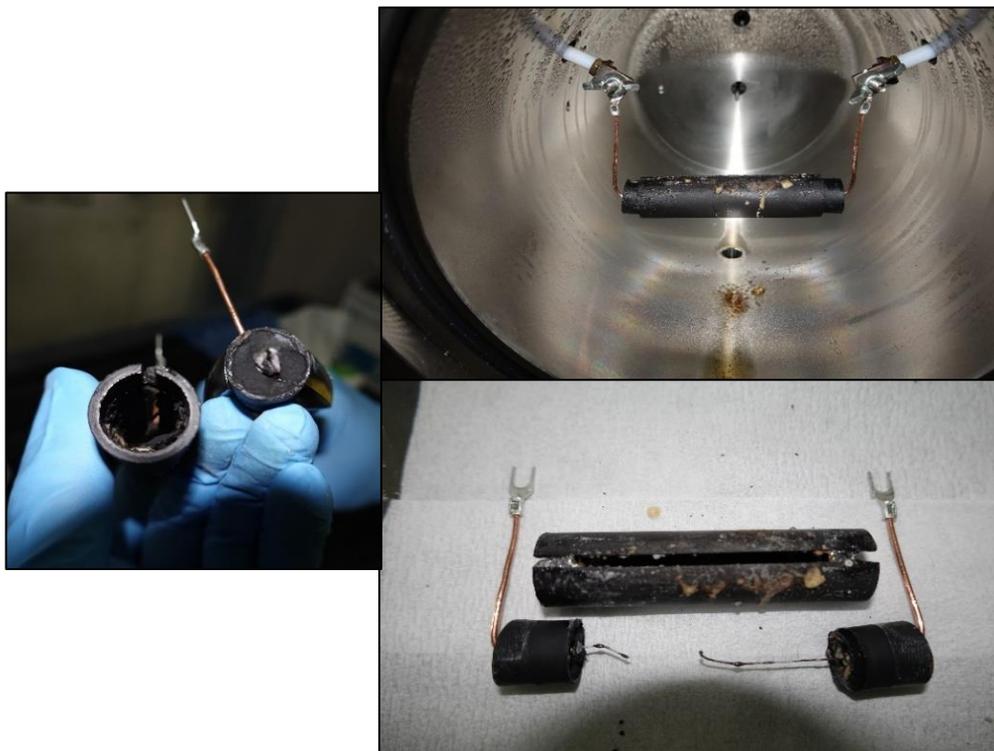
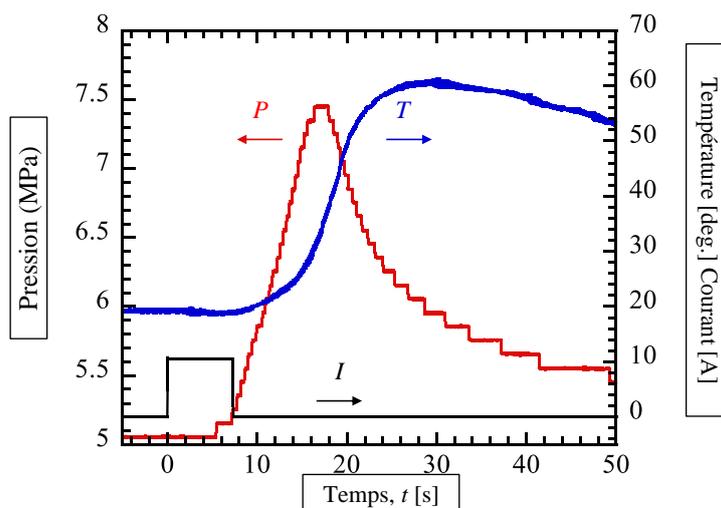
Photos d'essai concluant

Figure VIII

Formes d'onde d'un essai concluant

6. On trouvera aux figures IX et X des photos ainsi que les formes d'onde typiques d'un résultat non concluant (nitrate d'ammonium en émulsion à faible teneur en eau, pression initiale de 2,17 MPa). Le filament d'allumage a fondu après l'épreuve. Le nitrate d'ammonium en émulsion qui n'avait pas brûlé était resté dans la chambre d'épreuve, et le poids de l'échantillon dans la chambre d'épreuve n'avait pas beaucoup diminué. Il n'y avait pas de gouttes d'eau sur la partie supérieure de la bombe et une partie du nitrate d'ammonium

en émulsion avait jailli de la partie inférieure. La pression et la température dans la bombe n'avaient guère augmenté.

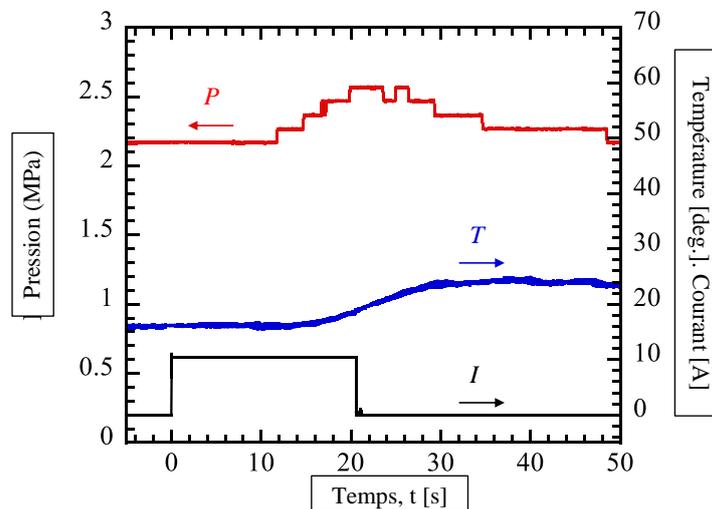
Figure IX

Photos d'essai non concluant



Figure X

Formes d'onde d'un essai non concluant



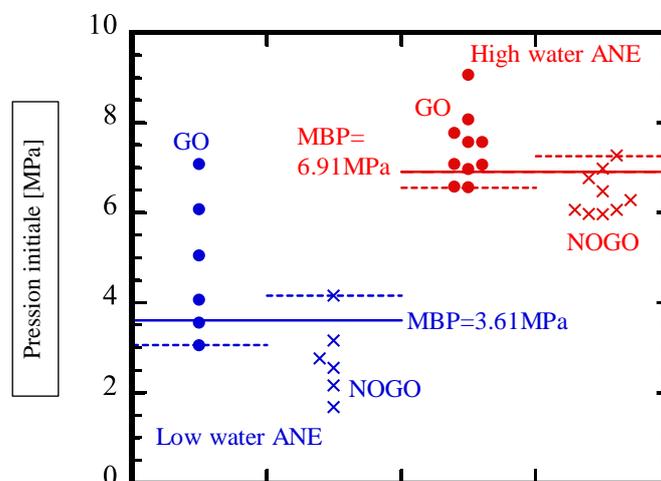
7. La figure XI illustre la distribution des résultats concluants et non concluants et la pression minimale de combustion des nitrates d'ammonium en émulsion. Une pression initiale élevée donnait généralement un résultat concluant et une pression initiale faible, un résultat non concluant. La plage de pressions initiales était associée à des résultats aussi bien concluants que non concluants. Les pressions minimales de combustion des nitrates d'ammonium en émulsion à faible et à forte teneur en eau étaient de 3,61 et 6,91 MPa, respectivement.

8. Pour évaluer la dispersion, on a calculé l'écart type des pressions initiales des résultats concluants, qui étaient inférieures à la pression minimale de combustion, et des pressions initiales des résultats non concluants, qui étaient supérieures à la pression minimale de

combustion. Les écarts types étaient de 0,45 MPa (12 % de la pression minimale de combustion) et de 0,29 MPa (4 % de la pression minimale de combustion) pour les nitrates d'ammonium en émulsion à faible teneur en eau et à forte teneur en eau, respectivement.

Figure XI

Distribution des résultats concluants et non concluants



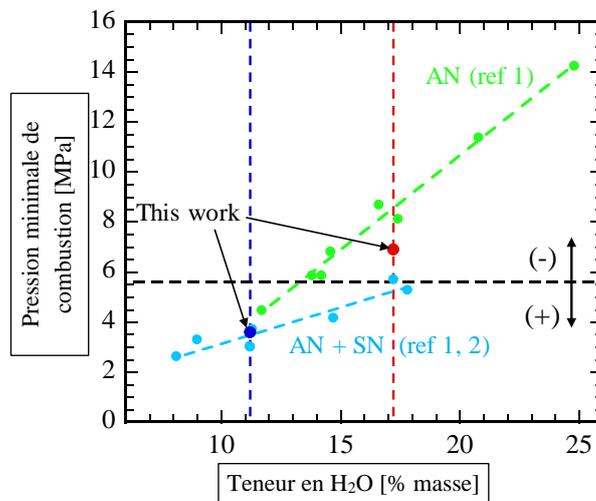
9. Dans le tableau 2, les pressions minimales de combustion et les résultats obtenus dans ce cas-ci sont comparés aux résultats donnés dans le *Manuel d'épreuves et de critères*. Dans la figure XII, les pressions minimales de combustion obtenues dans ce cas-ci sont comparées à celles des études précédentes. Cette figure présente également la distribution des pressions minimales de combustion du nitrate d'ammonium-nitrate de sodium en émulsion (AN-SN), qui n'a pas été évaluée ici. Les pressions minimales de combustion des émulsions de nitrate d'ammonium et d'AN-SN augmentent de façon linéaire à mesure que la teneur en eau augmente. La pression minimale de combustion du nitrate d'ammonium en émulsion à faible teneur en eau coïncidait presque avec la ligne approchée, tandis que celle du nitrate d'ammonium en émulsion à forte teneur en eau était légèrement au-dessus de cette ligne. L'écart tient probablement aux différences relatives à l'huile, à l'émulsifiant et à la viscosité entre les échantillons. De plus, les résultats concluants et non concluants sont des événements stochastiques. Cependant, comme on le voit dans le tableau 2, les résultats de l'étude précédente concordaient avec ceux du Manuel d'épreuves et de critères. Le Japon a donc conclu que l'épreuve 8 e) avait été correctement réalisée.

Tableau 2

Comparaison des pressions minimales de combustion avec les résultats de travaux précédents

Pression minimale de combustion [MPa] (+/-)	Nitrate d'ammonium en émulsion à faible teneur en eau	Nitrate d'ammonium en émulsion à forte teneur en eau
Résultats actuels	3,61 (+)	6,91 (-)
Réf. 1 (Manuel)	3,03 (+)	5,72 (-)

Figure XII
Comparaison des pressions minimales de combustion avec les résultats de travaux précédents



Références :

1. « On the Use of the Minimum Burning Pressure Test as an Alternative Series 8 Test », document informel INF.41 de la trente-septième session du Sous-Comité TMD.
2. *Manuel d'épreuves et de critères*, Rev.7 (2019).