



---

**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****Quarante-cinquième session**

Genève, 23 juin-2 juillet 2014

Point 2 e) de l'ordre du jour provisoire

**Explosifs et questions connexes: divers****Essai de stabilité thermique à 75 °C à l'aide de l'appareil  
de mesure de la température d'auto-inflammation  
simulée (SBAT)****Communication de l'expert des États-Unis d'Amérique<sup>1</sup>****Introduction**

1. La détermination de la stabilité thermique d'une matière est nécessaire pour assurer la sécurité des personnes et la protection des biens durant le stockage et le transport. La méthode d'essai actuelle peut présenter des risques importants au cours de la manutention de 50 à 100 grammes de matière explosible primaire. Nous recommandons qu'un essai supplémentaire soit ajouté à l'épreuve de type 3 c) pour la détermination de la stabilité thermique d'une matière. L'essai de stabilité thermique SBAT réduit considérablement les risques liés à la manutention, permet une régulation et un contrôle de la température comparables ou supérieurs et présente une sensibilité équivalente à celle de l'essai de stabilité thermique avec appareillage de mesure décrit dans l'épreuve 3 c).

**Discussion**

2. L'appareil de mesure de la température d'auto-inflammation simulée (SBAT) est un dispositif qui mesure les effets de la température sur une quantité de matière d'environ 5 grammes dans des conditions isothermes ou non. Il est composé d'un bloc métallique doté

---

<sup>1</sup> Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour la période 2013-2014, adopté par le Comité à sa sixième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/84, par. 86, et ST/SG/AC.10/40, par. 14).



de six réceptacles (voir exemple à la figure 1) dans lesquels on peut placer jusqu'à cinq échantillons plus un témoin. Chaque échantillon est placé dans un tube à essai entouré d'un isolant, laquelle est insérée dans l'un des six réceptacles du bloc de chauffage. Le bloc de chauffage et l'échantillon sont tous les deux isolés. La température de l'échantillon est mesurée et enregistrée.



**Figure 1**

Exemple d'étuve SBAT avec un bloc de chauffage cylindrique en aluminium anodisé noir doté de six réceptacles. Le couvercle isolant n'apparaît pas à l'image.

3. Le fait d'utiliser un SBAT pour déterminer la stabilité thermique d'une matière peut réduire considérablement les risques liés à la manutention d'explosifs primaires ou de matières très sensibles par rapport à la méthode actuelle:

a) Dans l'épreuve de type 3 c) du Manuel (*Épreuve de stabilité thermique à 75 °C*), il est suggéré d'exécuter plusieurs essais préalables afin d'évaluer les risques encourus. Cependant, l'épreuve en tant que telle nécessite l'utilisation de 50 à 100 grammes de matière pour évaluer la stabilité thermique d'une matière. La manutention de 50 à 100 grammes d'explosif primaire peut présenter un risque important. Le SBAT permet d'évaluer de manière fiable la stabilité thermique d'une matière avec un échantillon plus petit mais néanmoins significatif d'environ 5 grammes;

b) En outre, le SBAT permet facilement de chauffer l'échantillon jusqu'à inflammation après les épreuves, ce qui élimine les dangers liés à la manutention d'une matière potentiellement sensibilisée à la chaleur. Avec la méthode actuelle définie pour la série d'épreuves 3 c), il est possible que les risques liés à la manutention soient accrus après les épreuves car la sensibilité et la réactivité de l'échantillon ont pu augmenter sous l'effet de la chaleur.

4. L'essai de stabilité thermique avec SBAT permet tout autant que la méthode actuelle de l'épreuve 3 c) de détecter un échauffement spontané de l'échantillon. Actuellement, l'essai avec appareillage de mesure est considéré comme positif (+) s'il y a inflammation ou explosion ou s'il est enregistré une différence de température égale ou supérieure à 3 °C. L'essai avec SBAT offrirait la même sensibilité que l'essai à l'aide d'une étuve avec une hausse de température enregistrée de 1,5 °C, pour les raisons ci-après:

a) Dans l'épreuve de type 3 c) (*Épreuve de stabilité thermique à 75 °C*) la température de l'étuve est maintenue à 75 °C pendant quarante-huit heures. Si la température de l'échantillon dépasse celle de l'étuve, l'excès de chaleur est transféré à l'étuve selon un coefficient qui dépend de la diffusivité thermique de l'échantillon et des propriétés de transmission de chaleur de l'environnement dans lequel il se trouve. L'augmentation de la température de l'échantillon dépend donc de la vitesse à laquelle la chaleur est transférée hors de celui-ci. Si l'échantillon est bien isolé de l'étuve, le transfert de chaleur hors de l'échantillon se fait plus lentement. La vitesse de transfert de la chaleur

est également réduite si l'échantillon est de taille importante, car la chaleur doit parcourir une distance plus grande; la taille de l'échantillon agit comme un isolant autour du cœur de l'échantillon;

b) Le coefficient de transfert de chaleur de l'échantillon vers l'étuve peut être quantifié en mesurant le temps nécessaire pour qu'une matière inerte (aux propriétés thermiques semblables à celles de l'échantillon) atteigne la température de l'étuve, la température initiale de la matière inerte étant différente de celle de l'étuve et la température de l'étuve restant constante. Le temps nécessaire pour que l'écart de température tombe à 36,8 % de l'écart initial correspond à la constante de déclin thermique. Cette constante de temps ( $\tau$ ) décrit la capacité d'une matière à réagir à une hausse ou à une baisse de la température. Plus il faut de temps pour parvenir à un équilibre entre la température de l'échantillon et celle de l'étuve (en d'autres termes, plus la constante de temps est élevée), plus il est difficile de déceler un échauffement interne car la chaleur générée par l'échantillon se dissipe plus lentement dans son environnement. On trouvera dans le tableau 1 ci-dessous la constante de temps correspondant à différents scénarios de refroidissement de l'échantillon, de près de 75 °C à la température ambiante;

**Tableau 1**

Constante de temps pour les deux configurations associées respectivement à l'étuve et au SBAT

Instrument	Réceptacle	Contenu	Constante de déclin thermique (en minutes)
Étuve	Tube en verre non isolé avec bouchon	Sable – 100 g	20
SBAT	Tube à essai en verre isolée de dimensions 13 mm x 100 mm	Sable – 5 g	12,5

c) Il convient de noter que dans la présente proposition, plutôt que de préciser le type d'isolation, il a été décidé de décrire ses caractéristiques dans les conditions d'essai afin d'offrir plus de souplesse dans le choix d'une méthode permettant d'obtenir un résultat identique. Des instructions précises pour la détermination de la constante de déclin thermique figurent à l'alinéa c du paragraphe 13.6.2.2.1;

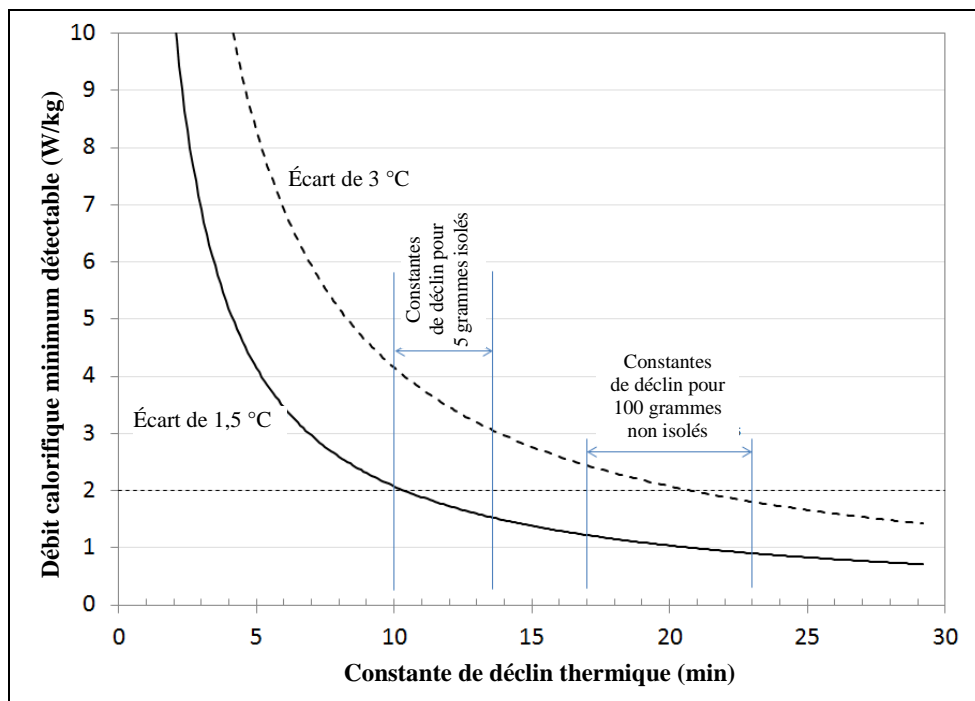
d) L'écart de température minimum utilisé dans l'essai pour détecter un échauffement interne, associé à la constante de déclin thermique, détermine le débit calorifique interne minimum pouvant être détecté. Pour un écart de 3 °C, le débit calorifique constant minimum pouvant être détecté est de 2,0 W/kg (pour une capacité thermique de 0,83 kJ/kg/K et une constante de déclin thermique de 20 minutes). Ce chiffre se déduit du bilan énergétique:

$$m \cdot C_v \frac{dT}{dt} = -h \cdot A(T - T_o) + m \cdot g_{gen},$$

où  $m$  est la masse de l'échantillon,  $T$  est la température de l'échantillon,  $T_o$  est la température de l'étuve,  $C_v$  est la capacité thermique de l'échantillon,  $h$  est le coefficient de transfert de chaleur,  $A$  est la superficie de transfert de chaleur,  $g_{gen}$  est le débit calorifique à l'intérieur de l'échantillon et  $t$  est le temps. Pour une durée d'essai largement supérieure à la constante de déclin thermique, l'écart de température entre l'étuve et l'échantillon est d'environ

$$(T - T_o) = \tau \cdot g_{\text{gen}} / C_v$$

où  $\tau$  est la constante de déclin thermique. Cette relation est représentée sous forme graphique à la figure 2, qui trace la courbe du débit calorifique minimum détectable en fonction de la constante de déclin thermique pour deux écarts de température, à savoir 1,5 °C et 3 °C. La figure comporte également une ligne horizontale correspondant au débit calorifique minimum détectable pour l'essai de stabilité thermique avec appareillage de mesure actuel. On notera qu'avec la constante de déclin thermique du SBAT et un écart de 1,5 °C, le débit calorifique minimum détectable est équivalent à celui de l'essai avec appareillage actuel. Avec un critère de hausse de la température de 1,5 °C, l'essai de stabilité thermique avec SBAT est aussi sensible que l'essai avec appareillage de mesure existant.



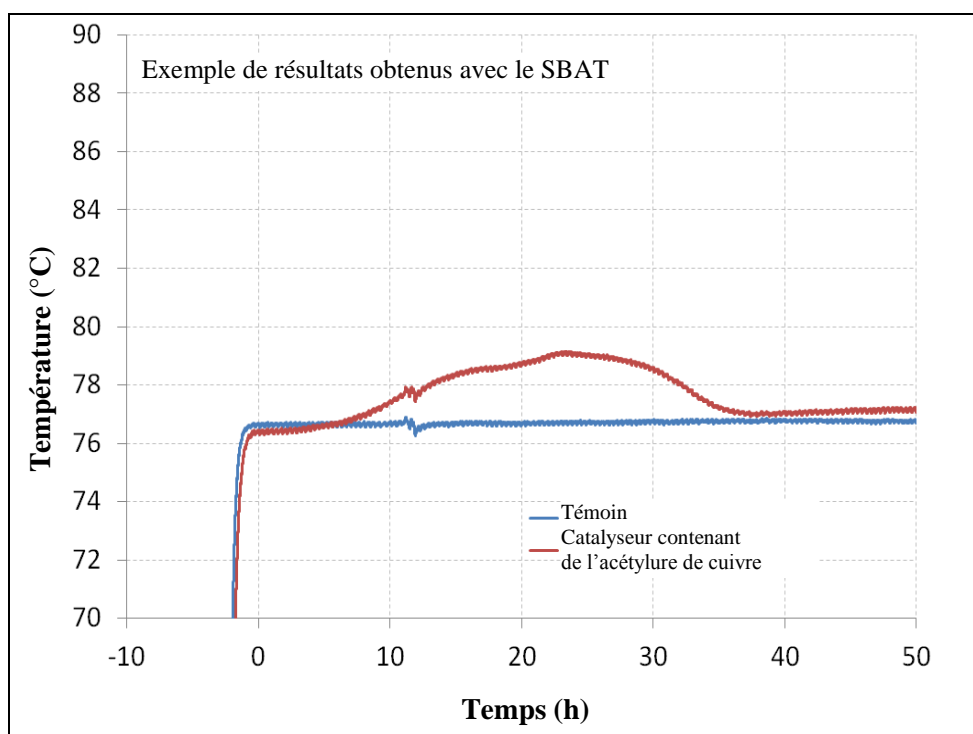
**Figure 2**

Courbes de débit calorifique minimum détectable en fonction de la constante de déclin thermique pour deux écarts de température (1,5 °C et 3 °C). Le tracé horizontal correspond au débit calorifique minimum détectable pour l'essai de stabilité thermique avec appareillage de mesure actuel, à savoir 2,0 W/kg.

5. Le fait que l'échantillon excède une certaine température ne constitue pas un critère d'échec. Il existe une différence notable en termes de précision atteignable entre la mesure d'un écart et la mesure d'une température absolue à l'aide d'un thermocouple. Un thermocouple est un appareil différentiel: il mesure avec précision les changements de température et est moins précis lorsqu'il s'agit de mesurer une température absolue. Les changements de température des échantillons peuvent être mesurés avec une précision inférieure à 0,25 °C (par exemple, National Instruments affirme que la résolution de son module d'entrée pour thermocouple NI 9211 est inférieure à 0,1 °C). Pour une comparaison entre températures absolues, les thermocouples ont généralement une précision comprise entre 1 °C et 2 °C en fonction de plusieurs facteurs. La présente proposition ne définit pas de critère de réussite ou d'échec en fonction d'une mesure de température absolue, mais sur

l'observation de l'augmentation de la température de l'échantillon. Comme indiqué ci-après au paragraphe 13.6.2.4 de la proposition, «Le résultat de l'essai est considéré comme positif (+) s'il est enregistré, pour un échantillon bouché ou non, une hausse de température de plus de 1,5 °C...».

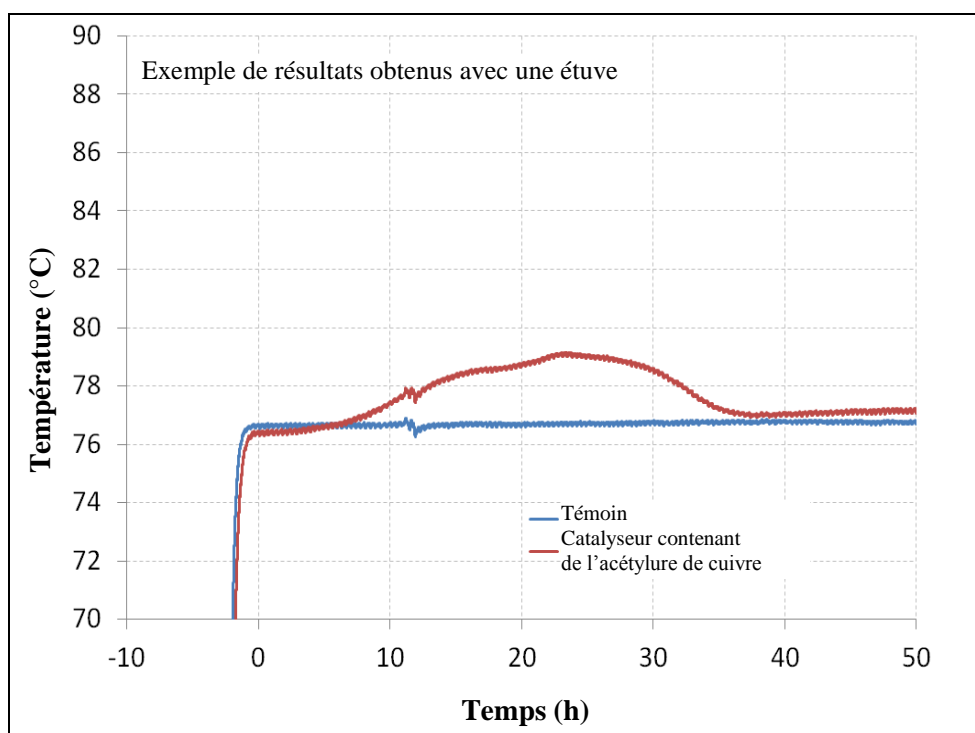
6. Outre le travail de modélisation réalisé pour vérifier que la méthode SBAT offrait une précision équivalente à la méthode existante, des essais expérimentaux visant à comparer l'épreuve avec appareillage de mesure à l'épreuve avec SBAT ont aussi été effectués. Des essais ont été réalisés sur une matière qui avait échoué à l'épreuve de stabilité thermique avec appareillage de mesure avec un récipient ouvert. Une hausse de température de 8 °C a été observée et la matière a donc échoué à l'épreuve de stabilité thermique. La matière était un catalyseur contenant de l'acétylure de cuivre. Une épreuve de stabilité thermique à 75 °C avec SBAT a été réalisée pour s'assurer que l'appareil SBAT permettrait aussi de détecter l'instabilité thermique de la matière. Une augmentation de température de plus de 1,5 °C a été observée avec le SBAT, ce qui signifie que la matière serait considérée comme thermiquement instable. La figure 3 montre les tracés correspondant à la matière inerte témoin et au catalyseur.



**Figure 3**

Exemple de résultats obtenus avec le SBAT, faisant apparaître le tracé de la température en fonction du temps pour la température de référence (en bleu) et un catalyseur contenant de l'acétylure de cuivre (en rouge). L'anomalie passagère enregistrée sur les deux courbes est due à un problème d'alimentation électrique. La température de l'échantillon a augmenté de plus de 1,5 °C et la matière a donc été considérée comme thermiquement instable, conformément aux résultats observés lors de l'épreuve de stabilité thermique avec appareillage de mesure (voir fig. 4).

7. L'épreuve de stabilité thermique avec SBAT intègre les cas les plus défavorables, les matières étant placées dans des récipients sans pressurisation et avec pressurisation. Les épreuves sont réalisées avec un tube à essai en verre muni ou non d'un bouchon. Les effets de l'augmentation de la pression peuvent accélérer considérablement la décomposition. Un tube à essai ouvert peut constituer un cas défavorable si un agent stabilisant se volatilise et s'évapore de la matière ou en raison de l'exposition continue des échantillons à l'oxygène présent dans l'air. C'est ce qui s'est produit avec un catalyseur contenant de l'acétylure de cuivre. L'épreuve de stabilité thermique avec appareillage de mesure 3 c) modifiée (tube non bouchés) a donné un résultat positif, la température de la matière ayant augmenté de 8 °C par rapport à celle de l'étuve (voir températures indiquées dans la figure 4). Une fois la matière placée dans un tube muni d'un bouchon, aucun échauffement spontané n'a été constaté.



**Figure 4**

Exemple de résultats obtenus avec une étuve, faisant apparaître le tracé de la température en fonction du temps pour la température de référence (en bleu) et un catalyseur contenant de l'acétylure de cuivre (en rouge, matière identique à celle utilisée pour l'épreuve de stabilité thermique avec SBAT comme indiqué à la figure 3). La hausse de la température de l'échantillon a été supérieure à 3 °C, ce qui dénote une instabilité thermique.

8. En résumé, parmi les avantages que présente l'utilisation du SBAT pour évaluer la stabilité thermique d'une matière, on peut citer les suivants:

a) Les risques liés à la manutention de 5 grammes d'explosif primaire sont considérablement moindres que ceux liés à la manutention de 50 à 100 grammes comme actuellement prescrit pour l'épreuve 3 c);

b) L'épreuve de stabilité thermique avec SBAT offre le même niveau de sensibilité pour la détection de l'échauffement interne que la version actuelle de l'épreuve avec appareillage de mesure;

c) L'épreuve avec SBAT utilise des tubes à essai en verre ouverts et clos afin de tenir compte à la fois des effets 1) de la pression avec un récipient clos et 2) de l'évaporation d'un agent stabilisant ou de l'exposition prolongée à des quantités d'oxygène supplémentaires avec un récipient ouvert;

d) L'appareil SBAT est plus résistant que beaucoup d'autres appareils. Environ 5 grammes de matière peuvent s'enflammer dans chaque réceptacle sans que l'équipement soit endommagé, ou très peu. En cas d'explosion de l'échantillon, le tube à essai en verre situé dans le réceptacle serait détruit mais le réceptacle métallique serait peut-être pas endommagé;

e) L'appareil SBAT est utilisé avec succès depuis plus de vingt ans pour mesurer la stabilité thermique, la température d'auto-inflammation et la température critique de diverses matières;

f) Associée à des équipements supplémentaires (verrerie, système de vide et système de contrôle de la pression), l'étuve SBAT peut aussi servir pour les épreuves de stabilité thermique sous vide (NATO STANAG 4556);

g) Les paramètres cinétiques peuvent être estimés en se fondant sur des épreuves avec SBAT (en procédant à une analyse calorimétrique différentielle comme décrit par N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, A. Mija, et N. Guigo dans *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 96 (2009) 219 et par H. Friedman dans *Journal of Polymer Science C. 6* (1964) 183). La température de décomposition auto-accélérée (TDAA) peut être facilement estimée à l'aide des paramètres cinétiques et des caractéristiques thermiques de l'emballage.

## Proposition

9. Il est proposé d'inclure l'appareil SBAT parmi les options pour l'épreuve de stabilité thermique 3 c) en tant qu'épreuve 3 c) ii), l'épreuve de 75 °C actuelle devenant l'épreuve 3 c) i).

10. Ajouter une nouvelle sous-section 13.6.2, ainsi conçue:

«13.6.2 Épreuve 3 c) ii): Épreuve de stabilité thermique à 75 °C avec SBAT

13.6.2.1 *Introduction*

Cette épreuve sert à mesurer la stabilité de la matière lorsqu'elle est soumise à une température supérieure à la normale et à déterminer si elle est trop dangereuse pour être transportée.

13.6.2.2 *Appareillage et matériels*

13.6.2.2.1 On doit disposer de l'appareillage suivant:

a) Des tubes à échantillons en verre de dimensions 13 mm x 100 mm placés à l'intérieur d'un tube de dimensions 25 mm x 100 mm. Chaque tube de dimensions 13 mm x 100 mm est entouré d'un isolant et placé dans le tube de diamètre plus important. Chaque grand tube est lui-même entouré d'un isolant afin de l'isoler thermiquement du bloc de chauffage métallique. Le tube à essai en verre peut être bouché afin d'éviter les fuites de gaz;

b) Un bloc métallique bien isolé doté de plusieurs réceptacles qui peut être chauffé avec des éléments de chauffage à résistance jusqu'à une température d'au moins 260 °C. Le chauffage du bloc doit être

automatisé ou commandé de manière fiable de telle manière que la température souhaitée puisse être maintenue à  $\pm 0,5$  °C. Le bloc de chauffage doit être protégé de manière indépendante contre toute surchauffe en cas de défaillance du système de commande principal. Chaque réceptacle du bloc métallique doit avoir un diamètre de 2 pouces (51 mm) et une profondeur de 4 pouces (102 mm);

c) Pour la configuration décrite aux alinéas *a* et *b*, la constante de déclin thermique  $\tau$  devrait être d'au moins 10 minutes. On déduit la constante de déclin  $\tau$  en chauffant 5 grammes de matière inerte (par exemple, silice, alumine ou silicone séchés) dans un tube à échantillon (tube à essais de dimensions 13 mm x 100 mm) jusqu'à une température supérieure de 50 °C ou plus à la température constante du SBAT. Le tube à échantillon chauffé est placé dans l'appareil SBAT (à l'intérieur du tube en verre de diamètre supérieur doté d'une isolation interne et externe comme décrit précédemment). L'échantillon se refroidit jusqu'à atteindre la température constante de l'étuve. Au cours du refroidissement, on enregistre la température de l'échantillon. Le déclin thermique prend une forme exponentielle, selon l'équation suivante:

$$(T - T_a)/(T_i - T_a) = \exp(-t/\tau)$$

où  $T$  est la température de référence inerte qui varie avec le temps,  $T_a$  est la température constante de l'étuve,  $T_i$  est la température de référence initiale,  $t$  est le temps et  $\tau$  est la constante de déclin thermique;

d) Une matière inerte (par exemple, silice, alumine ou silicone séchés) qui servira de témoin, à placer également dans des tubes en verre isolés (13 mm x 100 mm, à l'intérieur du tube de dimensions 25 mm x 100 mm) avec la même configuration d'isolation que l'échantillon;

e) Des thermocouples et un système d'enregistrement afin d'enregistrer la température du témoin et du ou des échantillons, ainsi qu'un ou plusieurs thermocouples pour mesurer et contrôler la température de l'étuve.

### 13.6.2.3 *Mode opératoire*

13.6.2.3.1 On dépose un échantillon de cinq grammes, ou une quantité qui remplit le tube sur une hauteur de 75 mm, si cette seconde quantité est inférieure, à l'intérieur de l'un des tubes à échantillon. On dépose la même quantité de matière dans un deuxième tube à échantillon. L'un des tubes à échantillon ainsi remplis reste ouvert et on bouche le deuxième à l'aide d'un bouchon à vis ou par un autre moyen. Pour le tube à échantillon bouché, le thermocouple est fixé à la paroi du tube. Pour le tube à échantillon ouvert, le thermocouple peut être fixé à la paroi du tube ou introduit dans l'échantillon.

13.6.2.3.2 Chaque tube à échantillon est ensuite entouré d'isolant et placé dans le tube de dimensions 25 mm x 100 mm, lui aussi isolé des parois des réceptacles de l'étuve SBAT. Environ 5 grammes de matière témoin doivent aussi être présents dans l'un des réceptacles du SBAT avec la même configuration d'isolation que l'échantillon. Les échantillons sont chauffés à 75 °C – 77 °C et maintenus à cette température



pendant quarante-huit heures. La température des échantillons et du témoin est enregistrée pendant toute la durée de l'essai.

13.6.2.3.3 Une fois l'essai achevé, des données supplémentaires peuvent être obtenues en augmentant la température de l'appareil de façon linéaire afin de déterminer le profil thermique de l'échantillon (mesure des absorptions et dégagements de chaleur, mis en évidence par les déviations de la température de l'échantillon par rapport à celle de la matière inerte témoin).

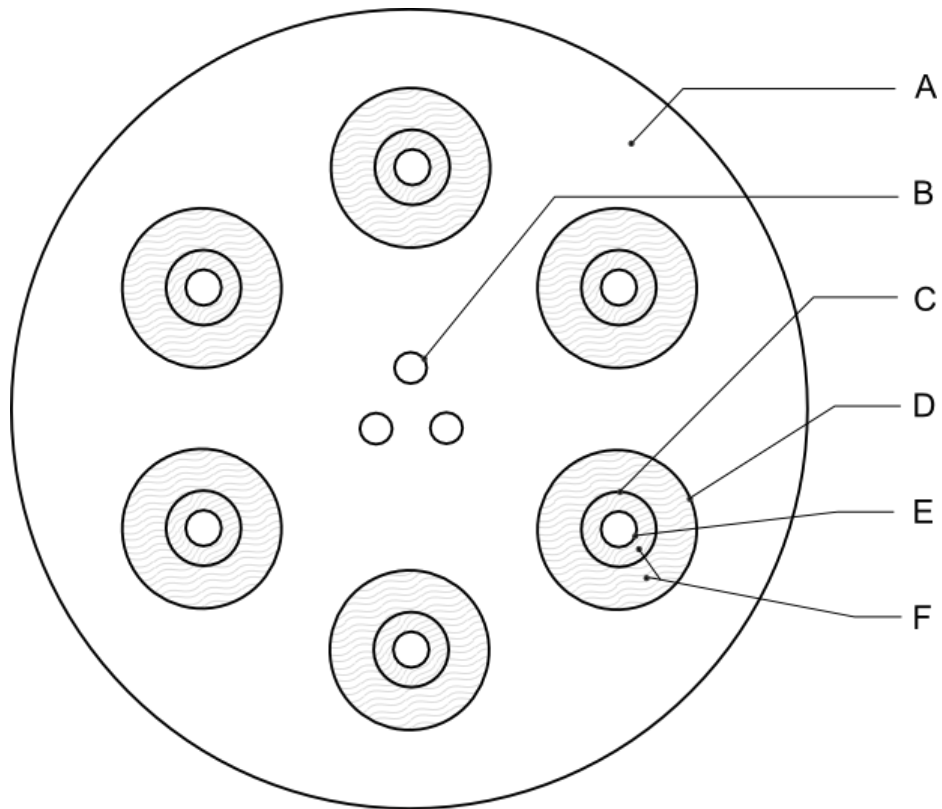
13.6.2.4 *Critères d'épreuve et méthode d'évaluation des résultats*

13.6.2.4.1 Le résultat de l'essai est considéré comme positif (+) s'il est enregistré, pour un échantillon bouché ou non, une hausse de température de plus de 1,5 °C dénotant un échauffement spontané pendant la période d'essai de quarante-huit heures.

13.6.2.4.2 Si le résultat d'essai est positif (+), la matière doit être considérée comme thermiquement trop instable pour le transport.

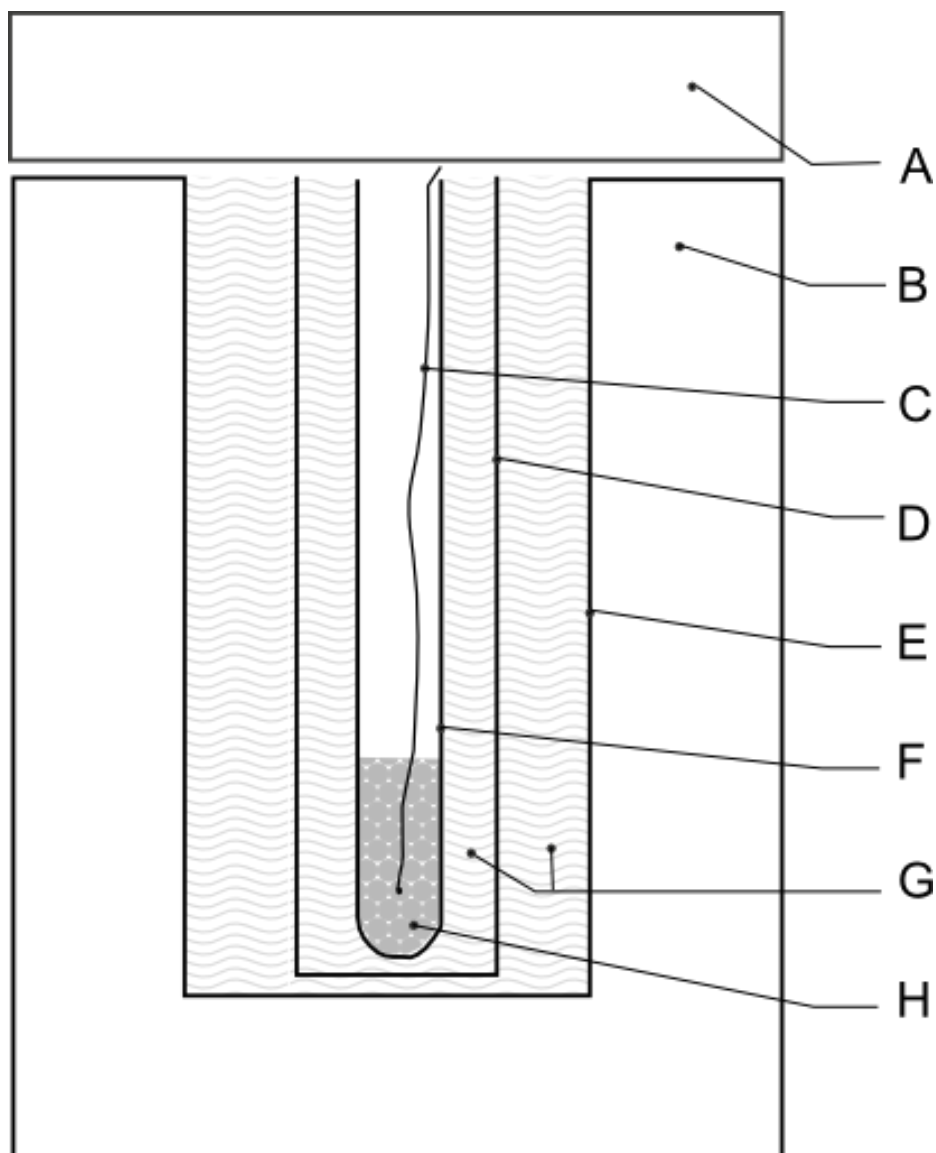
13.6.2.5 *Exemples de résultats*

<i>Matières</i>	<i>Hausse de la température</i>	<i>Résultat</i>
PETN	Moins de 1,5 °C	–
RDX	Moins de 1,5 °C	–
TNT	Moins de 1,5 °C	–
Composition B, récupérée	Moins de 1,5 °C	–
Poudre double base sans fumée, 40 % nitroglycérine	Moins de 1,5 °C	–
Poudre noire	Moins de 1,5 °C	–
Styphnate de baryum	Moins de 1,5 °C	–
Propergol pour moteur-fusée (60-70 % Perchlorate d'ammonium, 5-16 % Al, 12-30 % liant)	Moins de 1,5 °C	–
Catalyseur contenant de l'acétylure de cuivre	Plus de 1,5 °C	+



- 
- |     |                                   |     |                          |
|-----|-----------------------------------|-----|--------------------------|
| (A) | Bloc métallique                   | (B) | Cartouches chauffantes   |
| (C) | Verrerie                          | (D) | Réceptacle à échantillon |
| (E) | Réceptacle à échantillon en verre | (F) | Isolation                |
- 

**Figure 13.6.2.1**  
**Bloc de chauffage de SBAT**



- |     |                                    |     |                                   |
|-----|------------------------------------|-----|-----------------------------------|
| (A) | Couvercle ou couverture isolant(e) | (B) | Bloc métallique                   |
| (C) | Thermocouple                       | (D) | Verrerie                          |
| (E) | Réceptacle à échantillon           | (F) | Réceptacle à échantillon en verre |
| (G) | Isolation                          | (H) | Échantillon                       |

**Figure 13.6.2.1**  
**Réceptacle de SBAT**