



Secrétariat

Distr.
GENERALE

ST/SG/AC.10/C.3/1998/68
16 avril 1998

FRANCAIS
Original : ANGLAIS

COMITE D'EXPERTS EN MATIERE DE TRANSPORT
DES MARCHANDISES DANGEREUSES

Sous-Comité d'experts du transport
des marchandises dangereuses
(Quinzième session,
Genève, 29 juin - 10 juillet 1998,
point 6 b) de l'ordre du jour)

MATIERES ET OBJETS EXPLOSIBLES (CLASSE 1)

Proposition de création d'une nouvelle rubrique
pour le nitroformate d'hydrazinium
dans la classe 1 (1.1D)

Transmis par l'expert des Pays-Bas

Introduction

1. Les recherches portant sur les agents propulseurs pour les applications spatiales sont essentiellement destinées à accroître le rendement. Cela permet en effet de réduire le volume de propulseur nécessaire ou d'augmenter la charge utile d'un système de roquette. Un moyen d'augmenter le rendement consiste à introduire de nouvelles matières énergétiques dans la composition du propulseur.

2. De ce point de vue, le nitroformate d'hydrazinium (HNF) est très prometteur. Il a pour principaux avantages une valeur énergétique élevée ($H_c = -5\,820$ kJ/kg) et les petites molécules des produits de décomposition, ce qui fournit un fort rendement en gaz. Cette matière suscite dans tous les pays un intérêt croissant et l'on peut s'attendre à ce qu'elle soit transportée dans le monde entier en quantités de plus en plus grandes. Pour l'instant, elle est fabriquée aux Pays-Bas.

Propriétés du nitroformate d'hydrazinium

3. La formule de renseignements à communiquer en vue du classement des matières (fig. 1 du Règlement type) est reproduite dans l'annexe. Il convient de préciser que la plupart de ces renseignements concernent la matière pure. Le présent document expose brièvement les résultats les plus caractéristiques. Le nitroformate d'hydrazinium ($\text{NH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3$) est un sel de trinitrométhane et d'hydrazine se présentant sous la forme d'une poudre cristalline jaune vif avec un poids moléculaire de 183 kg/kmol environ. Son bilan d'oxygène est de +13 % et l'enthalpie de formation est de -72 kJ/mol.

Cette matière est apte à la détonation avec une vitesse de propagation de 8,4 km/s. Le seuil de la sensibilité au choc est comparable à celui de la Composition B comprimée (environ 3 GPa avec une épreuve d'amorçage PPMA).

La sensibilité à l'impact est comprise entre 2 et 3 J (déterminée au moyen de l'épreuve du type 3 a) ii), épreuve au mouton de choc BAM) et la sensibilité au frottement varie entre de 16 et 36 N (déterminée au moyen de l'épreuve 3 b) i), épreuve de frottement BAM) selon la pureté du produit. La stabilité thermique (épreuve 3 c)) est satisfaisante; pendant 168 heures à 75 °C on ne constate aucune différence de température entre l'échantillon et le matériel de référence. L'épreuve de combustion à petite échelle (épreuve 3 d)) est négative. La conclusion générale est que cette matière ne satisfait pas à l'épreuve de frottement mais satisfait aux trois autres épreuves.

L'épreuve de chute de 12 mètres pour les matières emballées (épreuve 4 b) ii)), exécutée sur la matière emballée dans une caisse extérieure en carton, a fourni un résultat satisfaisant (pas d'incendie ou d'explosion).

Flegmatisation du nitroformate d'hydrazinium

4. De même que le PENT, le RDX et le HMX par exemple (qui ne peuvent être transportés que flegmatisés), le nitroformate d'hydrazinium a fait l'objet d'essais de flegmatisation. L'addition d'eau, d'alcool ou de cire n'a pas produit les résultats escomptés. Il faut donc recourir à des flegmatisants plus élaborés. Le principe de la flegmatisation consiste à employer un milieu liquide ou semi-liquide dans lequel les cristaux de nitroformate d'hydrazinium peuvent flotter et se déplacer librement pour suivre le mouvement rapide d'un effort de cisaillement. On utilise un liquide non solvant additionné de 5 à 6 % d'agent gélifiant. L'emploi d'un agent mouillant améliore encore le résultat. Pour l'instant, il n'est pas possible de traiter les gels contenant plus de 40 % (en poids) de nitroformate d'hydrazinium en raison de la viscosité élevée de ces mélanges, mais des recherches sont en cours.

La sensibilité à l'impact et la sensibilité au frottement mesurées sur des échantillons contenant 40 % de nitroformate d'hydrazinium sont respectivement de 30 J et 240 N. L'extrapolation des résultats pour diverses charges de nitroformate d'hydrazinium indique que les mélanges contenant 60 % de produit auraient une sensibilité au frottement de 100 N environ, mais ceci n'a pas encore été confirmé par l'expérimentation. Si les nouveaux résultats sont satisfaisants et disponibles en temps voulu pour la quinzième session, un document INF sera soumis pour les présenter et proposer de réduire le pourcentage de flegmatisant.

5. Etant donné que le liquide non solvant peut être volatil, il est nécessaire d'introduire une disposition analogue à la Disposition spéciale 28 du chapitre 3.3 pour empêcher que la concentration du flegmatisant ne tombe au-dessous d'une concentration minimale.

Propositions

6. Il est proposé d'inclure la rubrique suivante dans la liste des marchandises dangereuses au chapitre 3.2 du Règlement type :

No ONU	Nom et description	Classe ou division	Risques subsidiaires	Groupe d'emballage	Dispositions spéciales	Quantités limitées	Emballage et GRV		Citernes mobiles	
							Instructions d'emballage	Dispositions spéciales	Instructions de transport	Dispositions spéciales
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
XXXX	NITROFORMATE D'HYDRAZINIUM (HNF), DESENSIBILISE, contenant moins de 60 % de flegmatisant de type gel	1.1D			266, YYY		112			

7. Insérer une nouvelle disposition spéciale au chapitre 3.3 du Règlement type comme suit :

YYY Cette matière doit être emballée de façon que le pourcentage de flegmatisant ne tombe à aucun moment, au cours du transport, au-dessous du taux indiqué.

Au lieu d'insérer une nouvelle disposition spéciale, on peut aussi modifier en conséquence la Disposition spéciale 28.

* * * * *

AnnexeFORMULE DE RENSEIGNEMENTS A COMMUNIQUER A L'ONU EN VUE DU CLASSEMENT
OU DU RECLASSEMENT D'UNE MATIERESoumise par : **l'expert des Pays-Bas**Date : **Avril 1998**

Fournir tous les renseignements pertinents, y compris les sources des principales données relatives au classement. Les données doivent se rapporter au produit tel qu'il est présenté au transport. Indiquer les méthodes d'essai. Répondre à toutes les questions - le cas échéant, répondre "non connu" ou "sans objet". Si les renseignements ne sont pas disponibles sous la forme requise, fournir toute autre information dont on dispose, avec les commentaires nécessaires. Biffer les mentions inutiles.

SECTION 1. IDENTIFICATION DE LA MATIERE

- 1.1 Nom chimique : **Nitroformate d'hydrazinium**
- 1.2 Formule chimique : **(N₂H₅C(NO₂)₃)**
- 1.3 Autres noms/synonymes : **HNF**
- 1.4.1 Numéro ONU : 1.4.2 Numéro CAS :
- 1.5 Classement proposé dans les Recommandations
- 1.5.1 Désignation officielle de transport : **Nitroformate**
(3.1.2 */) **d'hydrazinium (HNF),**
désensibilisé,
ne contenant pas moins
de 60 % de flegmatisant
de type gel
- 1.5.2 Classe/division : **1.1D**
- Risque(s) subsidiaire(s) :
- Groupe d'emballage : **sans objet**
- 1.5.3 Dispositions spéciales proposées, le cas échéant : **YYY**
(ou 28 modifiée), 266
- 1.5.4 Méthode d'emballage proposée : **Instruction d'emballage 112**

*/ Ces références renvoient aux chapitres, sections et paragraphes du Règlement type pour le transport des marchandises dangereuses.

SECTION 2. PROPRIETES PHYSIQUES

- 2.1 Point ou plage de fusion : **122-124...** BC
- 2.2 Point ou plage d'ébullition : **sans objet (se décompose au point de fusion)**
- 2.3 Densité relative/masse volumique :
- 2.3.1 à 15 BC :
- 2.3.2 à 20 BC : **1,8**.....
- 2.3.3 à 50 BC :
- 2.4 Pression de vapeur à :
- 2.4.1 50 BC : kPa
- 2.4.2 65 BC : kPa
- 2.5 Viscosité à 20 BC */ : m²/s
- 2.6 Solubilité dans l'eau à 20 BC : **100**.... g/100 ml
- 2.7 Etat physique à 20 BC (2.2.1.2 **/) : **~~solide~~/liquide/~~gazeux~~** */
- 2.8 Aspect aux températures de transport normales, couleur, odeur, etc. : **poudre cristalline jaune vif**.....
- 2.9 Autres propriétés physiques pertinentes :
.....
.....

SECTION 3. INFLAMMABILITE

- 3.1 Vapeurs inflammables
- 3.1.1 Point d'éclair : BC creuset ouvert/creuset fermé
(2.3.3 **/)
- 3.1.2 La matière entretient-elle une combustion ? **oui/non**
(2.3.1.2 **/)

*/ Voir la définition de "liquide" à la section 1.2.1 du Règlement type pour le transport des marchandises dangereuses.

**/ Ces références renvoient aux chapitres, sections et paragraphes du Règlement type pour le transport des marchandises dangereuses.

3.2 Température d'auto-inflammation :BC

3.3 Limites d'inflammabilité (LII/LSI) : %

3.4 La matière est-elle une matière solide inflammable ? oui/~~non~~
(2.4.2 */)

3.4.1 Dans l'affirmative, donner des précisions

.....

.....

SECTION 4. PROPRIETES CHIMIQUES

4.1 La matière nécessite-t-elle une inhibition/stabilisation ou un autre traitement (transport sous atmosphère d'azote par exemple) pour empêcher des réactions dangereuses ? oui/~~non~~

Dans l'affirmative, indiquer :

4.1.1 L'inhibiteur/le stabilisant utilisé :

4.1.2 Autre méthode :

4.1.3 Durée d'efficacité à 55 BC :

4.1.4 Conditions dans lesquelles la méthode est inefficace :

.....

4.2 La matière est-elle une matière explosive au sens du paragraphe 2.1.1.1 ? (2.1 */) oui/~~non~~

4.2.1 Dans l'affirmative, donner des précisions : **fabriquée pour produire un effet pratique explosif, peut détoner avec une vitesse de 8,4 km/s, le seuil de la sensibilité au choc est comparable à celui de la Composition B comprimée, la matière pure est thermiquement stable, la matière pure est trop sensible au frottement, la matière flegmatisée satisfait aux prescriptions des épreuves de la série 3**

4.3 La matière est-elle un explosif flegmatisé ? (2.4.2.4 */) oui/~~non~~

4.3.1 Dans l'affirmative, donner des précisions :

.....

.....

*/ Ces références renvoient aux chapitres, sections et paragraphes du Règlement type pour le transport des marchandises dangereuses.

- 4.4 La matière est-elle une matière autoréactive ? (2.4.1*/) **oui/non**
Si oui, indiquer :
- 4.4.1 La case de sortie du diagramme de décision ...
Quelle est la température de décomposition auto-accélérée
(TDAA) (point de décomposition exothermique)
pour un colis de 50 kg ? ... °C
La température doit-elle être régulée ? (2.4.2.3.4*/) oui/non
- 4.4.2 Température de régulation proposée pour
un colis de 50 kg ... °C
- 4.4.3 Température critique proposée pour
un colis de 50 kg ... °C
- 4.5 La matière est-elle pyrophorique ? (2.4.3*/) **oui/non**
4.5.1 Dans l'affirmative, donner des précisions :
.....
.....
- 4.6 La matière est-elle sujette à l'auto-échauffement ? (2.4.3*/) **oui/non**
4.6.1 Dans l'affirmative, donner des précisions :
.....
- 4.7 La matière est-elle un peroxyde organique ? (2.5.1*/) **oui/non**
Si oui, indiquer :
- 4.7.1 La case de sortie du diagramme de décision ...
Quelle est la température de décomposition
auto-accélérée (TDAA) (point de décomposition exothermique)
pour un colis de 50 kg ... °C
La température doit-elle être régulée (2.5.3.5.1*/) oui/non
- 4.7.2 Température de régulation proposée
pour un colis de 50 kg ... °C
- 4.7.3 Température critique proposée
pour un colis de 50 kg ... °C

*/ Ces références renvoient aux chapitres, sections et paragraphes du
Règlement type pour le transport des marchandises dangereuses.

4.8 La matière émet-elle des gaz inflammables au contact de l'eau ? (2.4.4 */) ~~oui~~/non

4.8.1 Dans l'affirmative, donner des précisions :

4.9 La matière a-t-elle des propriétés comburantes ? (2.5.1 */) ~~oui~~/non

4.9.1 Dans l'affirmative, donner des précisions :

4.10 Action corrosive sur le matériau des emballages (2.8 */) :

4.10.1 Acier doux : mm par an à BC

4.10.2 Aluminium : mm par an à BC

4.10.3 Autres matériaux d'emballage (à préciser) :
 mm par an à BC
 mm par an à BC

4.11 Autres propriétés chimiques pertinentes :

SECTION 5. EFFETS BIOLOGIQUES NOCIFS

5.1 DL₅₀ à l'ingestion : **128..** mg/kg; animal : **rat**.....
 (2.6.2.1.1 */)

5.2 DL₅₀ à l'absorption cutanée : **non toxique** mg/kg; animal : **rat**.....
 (2.6.2.1.1 */)

5.3 CL₅₀ à l'inhalation : mg/l; durée d'exposition :heures
 (2.6.2.1.3 */)
 ou ml/m³; animal :

5.4 Concentration de vapeur saturée à 20 BC : ml/m³
 (2.6.2.2.4.3 */)

*/ Ces références renvoient aux chapitres, sections et paragraphes du Règlement type pour le transport des marchandises dangereuses.

5.5 Résultats des essais cutanés (2.8 */) : **non irritant, non corrosif**

Durée d'exposition :**4**... heures

Animal : **lapin albinos**.....

5.6 Autres données : **peut être mutagène, d'après le test d'Ames effectué sur Salmonella typhimurium**.....

5.7 Effets sur l'homme :
.....

SECTION 6. INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES

6.1 Mesures recommandées en cas d'urgence

6.1.1 Incendie (indiquer les agents d'extinction appropriés et ceux à ne pas utiliser) : **eau, produits chimiques secs, CQ**

6.1.2 Fuite de matière : **enlever la matière puis rincer à l'eau**

6.2 Est-il prévu de transporter la matière en

6.2.1 Grands récipients pour vrac ? (6.5 */) ~~oui~~/non

6.2.2 Citernes mobiles ? (6.6 */) ~~oui~~/non

Si la réponse est affirmative, donner des précisions dans les sections 7 ou 8 ci-dessous, respectivement.

SECTION 7. TRANSPORT EN GRANDS RECIPIENTS POUR VRAC (GRV) (à ne remplir que si la réponse sous 2.6.2.1.1 est oui)

7.1 Type(s) proposé(s) :

*/ Ces références renvoient aux chapitres, sections et paragraphes du Règlement type pour le transport des marchandises dangereuses.

SECTION 8. TRANSPORT EN CITERNES MOBILES

(à ne remplir que si la réponse sous 2.6.2.1.2 est oui)

- 8.1 Description de la citerne mobile prévue
(y compris le type de citerne OMI s'il est connu) :
.....
.....
.....
- 8.2 Pression minimale d'épreuve :
- 8.3 Epaisseur minimale du réservoir :
- 8.4 Caractéristiques des orifices de vidange par le bas, s'ils existent :
.....
- 8.5 Dispositifs de décompression :
- 8.6 Taux de remplissage :
- 8.7 Matériaux à ne pas utiliser pour la construction :
.....
