

**Secrétariat**

Distr. générale
5 avril 2012
Français
Original: anglais

**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 et unième session

Genève, 25 juin-4 juillet 2012

Point 2 d) de l'ordre du jour provisoire

**Explosifs et questions connexes: Épreuve de passage de la déflagration
à la détonation et critères pour les compositions éclair**

**Proposition de nouvelle épreuve des compositions éclair
pour le classement des artifices de divertissement
à l'aide du tableau par défaut**

Communication de l'expert des États-Unis d'Amérique¹

Rappel des faits

1. À la trente-septième session, l'expert des États-Unis d'Amérique a présenté une nouvelle méthode pour l'épreuve de passage de la déflagration à la détonation des compositions éclair en remplacement de l'actuelle méthode HSL d'évaluation des compositions pyrotechniques (voir ST/SG/AC.10/C.3/2010/31), cette nouvelle méthode étant fondée sur les résultats obtenus avec 10 matériels différents. À la trente-neuvième session, l'expert des États-Unis d'Amérique a présenté une version révisée de l'appareillage et les résultats obtenus pour 12 matières supplémentaires à l'aide de cette version révisée (voir le document informel INF.44, trente-neuvième session). D'autres documents informels ont été présentés par l'expert du Japon (INF.22) et par l'expert de l'Allemagne (INF.16). Tous les essais effectués concordaient globalement avec les résultats obtenus par l'expert des États-Unis d'Amérique.

2. Dans la mesure où la méthode proposée est plus facile à exécuter et s'applique à des échantillons plus grands, le Groupe de travail des explosifs a estimé qu'elle constituait une alternative intéressante. De l'avis général, l'épreuve proposée par les États-Unis d'Amérique représente un progrès (voir le rapport du Groupe de travail des explosifs dans le document informel INF.58, trente-neuvième session). Diverses observations ont été

¹ Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour 2011-2012, adopté par le Comité à sa cinquième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/76, par. 116, et ST/SG/AC.10/38, par. 16).

formulées et les États-Unis d'Amérique en ont tenu compte pour rédiger la présente proposition révisée. Par exemple, l'Allemagne a soulevé des questions relatives à la dimension du mortier qui pourraient poser un problème de sécurité lors de l'exécution de l'épreuve. Elle a fait remarquer aussi que le poids du mortier pourrait influencer sur les résultats et a proposé d'étudier cette question plus avant. Le Japon et le Royaume-Uni ont fait observer que, d'après leurs travaux, le degré de granularité de la composition peut affecter les résultats et qu'il faudrait envisager d'inclure dans les épreuves des échantillons sous forme granulée. Ils ont admis que le poids du tube pouvait influencer sur la sécurité ou sur les résultats de l'épreuve et ont encouragé l'Allemagne à poursuivre ses recherches. D'autres experts comme ceux des Pays-Bas et de l'Australie ont également été d'avis que le poids de l'échantillon pouvait influencer sur les résultats et ont recommandé que cet aspect soit étudié plus avant. Pour le Royaume-Uni, cette épreuve d'exécution vraiment simple doit continuer d'être mise au point. Les Pays-Bas ont noté que l'épreuve fait apparaître seulement la détonation et que les critères retenus pourraient ne pas coïncider avec ceux concernant ce que l'on appelait «poudre éclair» il y a quinze ans. L'AEISG a demandé qu'on lui laisse encore un peu de temps pour examiner cette proposition et tenter de déterminer si des critères pourraient avoir été imposés inutilement. Le Royaume-Uni a fait observer que l'acceptation de l'épreuve serait plus facile si l'accent était mis sur les artifices de divertissement plutôt que sur la poudre éclair.

3. Compte tenu des observations du Groupe de travail, les États-Unis d'Amérique ont continué à travailler pour affiner l'épreuve et pour prouver sa fiabilité, en particulier pour ce qui est des aspects suivants: caractère reproductible des résultats, comparaison des résultats avec ceux donnés par la méthode HSL d'épreuve des compositions éclair, effet du poids du tube de confinement en acier sur la masse de l'échantillon et résultats préliminaires obtenus avec un matériel granulé. Cinq compositions supplémentaires ont en outre été examinées et viennent s'ajouter aux 22 déjà testées précédemment, ce qui porte à 29 compositions pyrotechniques différentes la base de données de l'épreuve du passage de la déflagration à la détonation des compositions éclair.

4. Les résultats expérimentaux obtenus avec les dispositifs d'essai pour l'épreuve du passage de la déflagration à la détonation et avec ceux de l'épreuve HSL des compositions éclair figurent dans l'annexe I (anglais seulement). Les propositions révisées pour l'adoption de l'épreuve de passage de la déflagration à la détonation des compositions éclair figurent dans l'annexe II.

Annexe I

[Anglais seulement]

A. Experimental results with DDT Test Fixtures

1. To address questions about the reproducibility of the DDT Flash Composition Test, the expert from the United States has redone testing on all the twenty-two compositions previously reported plus added five new compositions. All test conditions were identical to those used previously except that the steel confining sleeve had been slightly modified by the addition of a handle (See Figure 1.) which added approximately 200 grams to its weight. The added handle made it easier to place the confining sleeve over the fiberboard sample tube and also made a convenient place to attach a 12 meter long steel cable for safety reasons.

2. The results of these re-tests, as compared to the original results are shown in Table I. In twenty-one of twenty-two cases, there was no change in the outcome. In almost every case, the results were quite reproducible in triplicate. However, in the case of Sample No. 3, the original single positive (+) result could not be duplicated, even after eight re-tests. It is believed that the first result, which was marginally positive (a very slight “tear” in the witness plate) was possibly the result of a non-uniform sample. The composition contained an unusually wide particle size distribution of magnesium metal powder, and the one sample first tested might have been higher in the ultra-small particle size fraction than realized.

Figure 1. Standard DDT test fixture

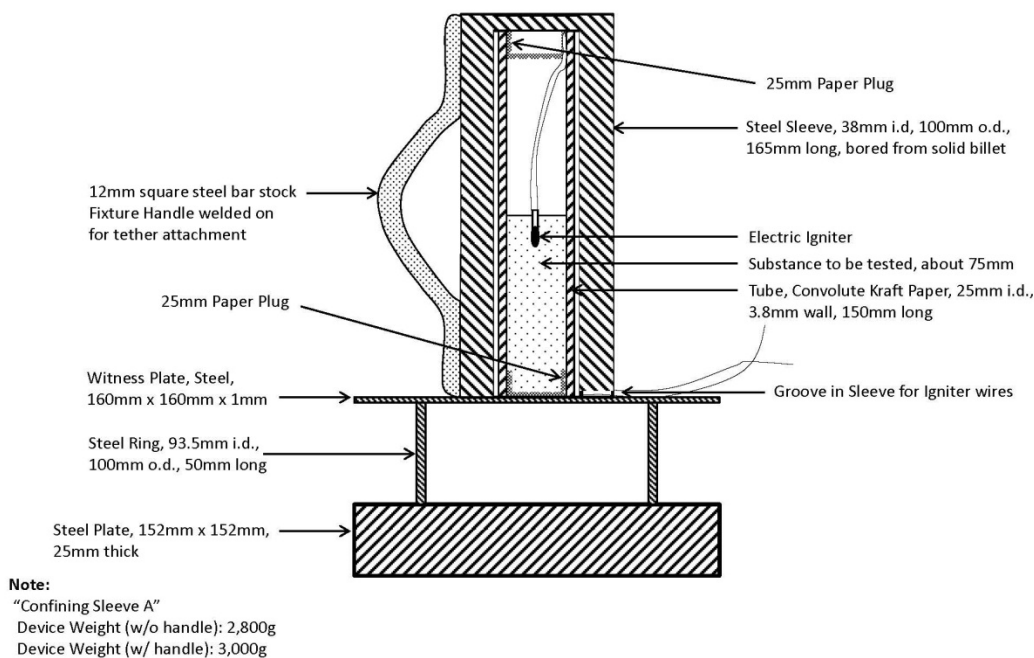


Table I

<i>Sample No.</i>	<i>Composition Descriptions</i>	<i>DDT Test Results With 2.8 Kg. Steel Confining Sleeve</i>	<i>Re-Tested in Triplicate with 3.0 Kg. Steel Confining Sleeve (Handle added)</i>
1	Goex Black powder -- 5FA “Unglazed”	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
2	35 wt.% Potassium Nitrate (100% < 37 µ)/ 31% wt. Potassium Perchlorate (100% < 37 µ) /13.5% wt. % Potassium Benzoate (fine powder)/ 10 wt.% Sulfur (fine powder)/10.5 wt. % Lampblack (nano-material).	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
3	70 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 37 µ) / 30 wt. % “Semi-coarse” Magnesium powder - - (297µ<25%>149µ; 148µ<58%>53µ; 52µ<5%>44µ; 12%<43µ)	(+): not tested further. Note: Very slight tear in witness plate	(-), (-), (-), (-), (-), (-), (-), (-) Could not reproduce earlier positive result in 8 trials
4	65 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 44µ)/ 35 wt. % Magnesium (105µ 5%>74µ; 73µ <39%>44µ; 46%<43µ)	(+): not tested further	(+), (+), (+)
5	65 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 44µ)/ 35 wt. % “Ground” Magnesium (100% <43µ)	(+): not tested further	(+), (+), (+)
6	70 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 37 µ)/ 30 wt. % “Atomized” Aluminum powder (74µ<2.4%>53µ; 52µ<2.9%>44µ; 94.7%<44µ)	(+): not tested further	(+), (+), (+)
7	65 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 44µ)/ 35 wt. % “Flake” Aluminum “A” (105µ <72%>53µ; 52µ <17%>44µ; 11.5%<43µ)	(+): not tested further	(+), (+), (+)
8	65 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 44µ)/35% “Flake ” Aluminum “B” (74µ<39% >53µ; 52µ<22%>44µ; 40%<43µ)	(+): not tested further	(+), (+), (+)
9	70 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 37 µ)/ 30 wt. % “Ground” Magnesium powder -- (74µ<37%>53µ; 52µ<11%>44µ; 52%<44µ)	(+): not tested further	(+), (+), (+) (+), (+), (+), (+), (+)
10	68 wt. % Barium Nitrate (105µ < 10% > 74 µ; 73 µ<12%>44 µ; 43 µ< 24%>37 µ; 53%<37 µ)/23 wt. % “Dark Flake” Aluminum (100%< 73 µ)/9 wt. % Sulfur (fine powder)	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
11	85 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/ 10 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/ 5 wt. % powdered charcoal	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)

12	80 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/10 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/10 wt. % powdered charcoal	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
13	75 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/10 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/15 wt. % powdered charcoal	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
14	70 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/10 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/20 wt. % powdered charcoal	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
15	65 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/10 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/25 wt. % powdered charcoal	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
16	60 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/10. wt % Sulfur (very fine ground flour)/30 wt. % powdered charcoal	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
17	52 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/17 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/5 wt. % powdered charcoal/26 wt. % Antimony trisulfide	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
18	50 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/30 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/20 wt. % powdered charcoal	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
19	70 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/20 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/10 wt. % powdered charcoal	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
20	60 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/30 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/10 wt. % powdered charcoal	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
21	60 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/20 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/20 wt. % powdered charcoal	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
22	48 wt. % Potassium Perchlorate (100 < 37µ)/52 wt. % Iron Powder (100% < 45µ and 94% < 37µ)	(-), (-), (-) Burned only	(-), (-), (-) Burned only
23	Eurenco CSB-4 single base porous smokeless flake powder	Not Tested Before (-), (-), (-)	
24	Alliantech Systems “Green Dot” double base coated smokeless flake powder	Not Tested Before (-), (-), (-)	
25	70 wt. % Potassium Perchlorate(97% < 74µ & 30% < 37µ) /30 wt. % Potassium benzoate (fine powder) – a “whistle-making” composition	Not Tested Before (+), (+), (+)	

26	40 wt. % Potassium Perchlorate(97% < 74µ & 30% < 37µ)/60 wt. % ground magnesium powder (100% <43µ)	Not Tested Before (+), (+), (+)
27	50 wt. % Potassium Perchlorate(97% < 74µ & 30% < 37µ)/27 wt. % antimony sulfide powder/23 wt. % “Atomized” aluminum powder (74µ<2.4%>53µ; 52µ<2.9%>44µ; 94.7%<44µ)	Not Tested Before (+), (+), (+)

In addition to the original 22 formulations or compositions re-tested, the expert for the United States has also tested five new compositions (23-27) which were included in Table I. Perhaps the most surprising test result was that for Formulation No. 27, a frequently used “Whistle Powder” mixture of ground potassium perchlorate and fine potassium benzoate (70/30 by weight). Even though this mixture contained NO metal particulate fuels, the results clearly show that the formulation met the proposed criteria for a “flash composition” as shown. Thus, it can be stated that “flash compositions” at least as defined by the proposed test method, need not always contain metal particulate fuels.

3. The question was asked by the expert from Germany whether increasing the weight of the steel confining sleeve or the quantity of sample would shift the result outcomes. To fully answer the German expert’s question, a brief review of how the final Alternate Flash Composition Test Method evolved to its current state is appropriate here.

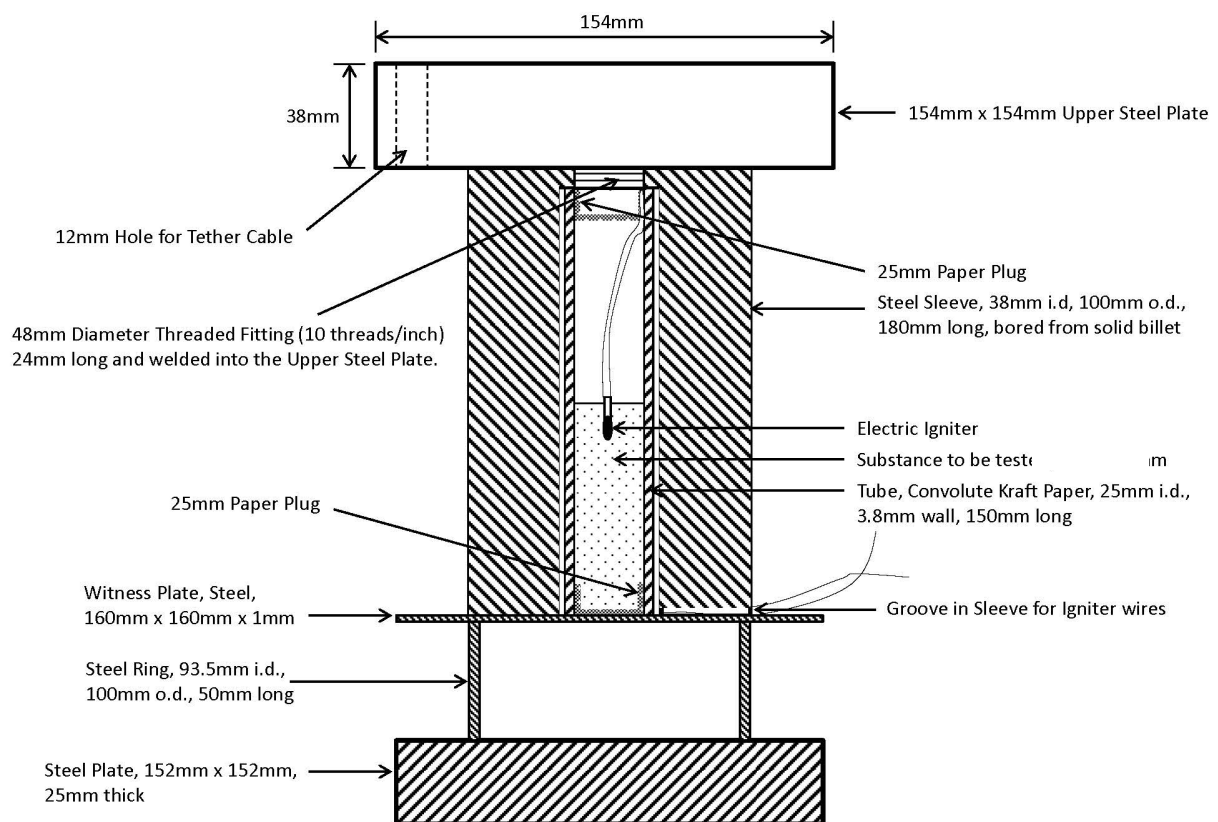
The test method was simply developed by a process of trial and error beginning with a small number of compositions which the expert from the United States knew were already being widely used in aerial fireworks “salute” shells. These included Formulation Sample Numbers 4-8 in Table 1. Initially, a 71 gram (3 ounce) sample size was selected, primarily because it was the approximate quantity of “Flash Compositions” commonly found in 80 mm (3 inch) diameter spherical aerial “salute” shells. For initial tests, almost no confinement was used other than a paperboard container, which was placed on top of the witness plate. A steel ring the same diameter as the support ring was also placed around the container, just to contain the horizontal flash effect. The 71 gram sample formulations 4-8 all easily and reproducibly punctured the witness plate when ignited with a Davey-Bickford electric match. The formulations sample size was then halved to 35 grams, with the same light confinement in the same paperboard containers and the results were unchanged from the 71 gram sample sizes for Formulations 4-8. However, when the sample size was halved again to 17.5 grams, negative (-) results started to occur, either through poor ignition or inadequate sample depth or both. It was decided to replace the wider paperboard containers with convolute fiberboard wound tubing of approx. 25 mm in diameter and approximately 150 mm in height and thereby improve the sample depth. This replacement was partially successful, but the sample size had to be increased, first to 20 grams and then ultimately to 25 grams for optimal reproducibility.

4. Because of the relative instability of a tall, thinner sample formulation holder under ambient wind conditions on a typical outdoor test site, the fiberboard tube was then enclosed in a 150 mm high section of inexpensive steel pipe having a diameter just slightly larger than the fiberboard. This led to much more reproducible results, but the inexpensive steel pipe sleeves had to be frequently replaced because they bulged out from the force of the explosions. The final solution was to custom design a confining sleeve, precisely bored from a solid billet of steel a size, weight and thickness which would prove rugged enough so as to only need very infrequent replacement. It was decided at this point to also add top confinement to the steel sleeve design to make it more similar to other DDT apparatus. Several prototype designs were tried for the steel confining sleeve, some lighter and some heavier, but the final dimensions of what became the “Standard” 3 Kilogram fixture

(shown in Figure 1) were chosen based on the fixture ruggedness and overall handling convenience for the technicians conducting the tests. The confining sleeves were all machined out of non-stainless steels and will slowly corrode depending on ambient moisture, but their service life, due to continual end abuse (rising in air and falling back from achieved heights of up to 15 meters) is perhaps a few months to a year, well below any presumed long term corrosion effects that may occur.

5. However, it is logical to assume that the more the confining sleeve weighs, the longer the confinement will remain around the sample tube and therefore the more force might be directed downward on the witness plate. To prove this, a very heavy steel confining sleeve was fabricated which weighed approximately five to six times more than the "Standard" confining sleeve shown in Figure 1. This heavy confining sleeve fixture is depicted in Figure 2 below.

Figure 2. Heavy steel confining sleeve fixture



Note:

"Confining Sleeve B"
Device Weight: 17,094g

Table II. Comparison of standard and heavy steel confining sleeve results

<i>Sample No</i>	<i>Composition Descriptions</i>	<i>DDT Test Results With Standard Steel Confining Sleeve "A"</i>	<i>DDT Test Results with Heavy Steel Confining Sleeve "B".</i>
1	Goex Black powder -- 5FA "Unglazed"	(-), (-), (-)	(-), (-), (-)
2	35 wt. % Potassium Nitrate (100% < 37 µ) / 31% Potassium Perchlorate (100% < 37 µ) / 13.5% wt. Potassium Benzoate (fine powder) / 10 wt. % Sulfur (fine powder) / 10.5 wt. % Lampblack (nano-material).	(-), (-), (-)	(+), (+), (+)
3	70 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 37 µ) / 30 wt. % "Semi-coarse" Magnesium powder -- (297µ<25%>149µ; 148µ<58%>53µ; 52µ< 5%>44µ; 12%<43µ)	(-), (-), (-)	(+), (+), (+)
10	68 wt. % Barium Nitrate (105µ < 10% > 74 µ; 73 µ<12%>44 µ; 43 µ< 24%>37 µ; 53%<37 µ) / 23 wt. % "Dark Flake" Aluminum (100%< 73 µ) / 9 wt. % Sulfur (fine powder)	(-), (-), (-)	(+), (+), (+)
13	75 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ) / 10 wt. % Sulfur (very fine ground flour) / 15 wt % powdered charcoal	(-), (-), (-)	(-), (+), (+)
17	52 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ) / 17 wt. % Sulfur (very fine ground flour) / 5 wt. % powdered charcoal / 26 wt % Antimony trisulfide	(-), (-), (-)	(-), (+), (+)

Results with the heavier confining "B" sleeve on six compositions that previously had given negative "(-)" results with the standard "A" sleeve, showed that all had been shifted to positive "(+)" outcomes except Goex 5FA black powder.

6. The question then evolves as to whether the heavier "B" sleeve should actually replace the standard "A" sleeve in the DDT Flash Composition test method? There are two counter-arguments against taking that decision in the view of the expert from the United States. The first is that shifting more and more pyrotechnic compositions into the category of "flash compositions" which really do not have a potential for violent energetic release when accidentally ignited in a low state of confinement typically found in fireworks articles do not pose a significant risk in transport may "over-regulate" the fireworks industry. The second is the operational concern of conducting the testing with a 17 kilogram steel sleeve that increases the risk of accidental ignition in the event of a sudden drop in its final positioning on the steel witness plate and puts the operator at risk of injury. For these reasons, replacement of the Standard "A" confining sleeve with the heavier "B" confining sleeve is not preferred.

7. The question was also raised by the expert from Japan as to whether granulating or “coating” of a composition which tested positive in the propose DDT Flash Composition would alter its performance. Some preliminary trials were made using 25 grams of sample No. 6 (a 70/30 potassium perchlorate / atomized aluminum mixture) coated onto rice hulls at two different volumetric ratios as show in Figure 3. Results are shown in Table III below.

Figure 3



Table III. Comparison of Uncoated and Coated Compositions

Sample No.	Composition - 25 grams of Pyrotechnic Composition in All Tests	DDT Test Result with Standard Confining Sleeve "A"
6	70% Potassium Perchlorate (100% < 37 μ) / 30% "Atomized" Aluminum powder (74μ<2.4%>53μ; 52μ<2.9%>44μ; 94.7%<44μ)	(+), (+), (+)
6RH1.2	Composition Sample 6 Coated with acetone/vinyl acetate "sol" onto Rice Hulls at approximately at 1:1 volumetric ratio	(-)
6RH5	Composition Sample 6 Coated with acetone/vinyl acetate "sol" onto Rice Hulls at approximately at 1:3 volumetric ratio	(-)

8. These results, although limited, do show that the proposed alternate Flash Composition test method is amenable to testing substances which are non-uniform agglomerates such as rice hulls coated with 25 grams of a formulation known to have previously tested as a “flash composition”, which is another advantage when compared to the HSL Flash Composition Test fixture which is much more quantity limited.

9. The issue of overall operational safety of the proposed DDT Flash Composition Test has been previously raised by the expert from Canada. The chief concern to the operating personnel would be from the flying steel confining sleeve as it is propelled straight up into

the air by the force of the burning 25 gram pyrotechnic sample material, but also from lateral hazard from the witness plate and supporting ring which can be thrown at high speeds as well. To address these concerns, the test methodology has now been revised to include a 12 meter long steel cable at least 1.2 cm in diameter to be attached to the standard “A” steel confining sleeve by looping it through a rugged handle which has been added along its side. The other end of the steel cable is attached to a passenger car or truck tire, which is in turn chained to either a mooring post or to a 25 kilogram cement filled container. The attached steel cable line, as it stretches during the flight of the confining sleeve, pulls it away from the witness plate and test ring, so that it cannot damage them further. To protect operators from injury from a “flying” witness plate and supporting ring, the DDT Test Fixture could also be placed behind a heavy wire or heavy plywood enclosure at least 1.5-2.0 meters in height.

B. Experimental Results with HSL Flash Composition Test Fixtures

10. The expert from the United States also sought to compare the DDT Flash Composition Method and the HSL Flash Composition Test Method results for the same formulations. Two HSL Time-Pressure Fixtures were constructed from the drawings and directions provided in Appendix 7 of the Manual of Tests and Criteria. Since the Chemring Energetics LLC “Vulcan” igniters were found to be unavailable in the United States, a study was first made of various available igniters to determine which might be the most suitable replacement for the “Vulcan” igniter. The results of this study are shown below in Table IV.

Table IV. Comparison of ignition sources in the HSL flash composition fixture

<i>Test Number</i>	<i>Igniter Type</i>	<i>Response Time</i>	<i>PSI</i>
1001	Davey Fire “F” Igniter	9.2ms, 9.2ms, 8.8ms	28, 24, 36
1002	Davey Fire “Mini F” Igniter	10.0ms, 14.0ms, 12.0ms	36, 40, 32
1003	Davey Fire “B” Igniter	9.6ms, 7.2ms, 11.6ms	60, 56, 72
1004	Davey Fire “BR” Igniter	8.8ms, 5.6ms, 5.6ms	100, 92, 88
1005	Atlas Igniter	20.0ms, 13.2ms, 24.8ms	68, 68, 84
1006	Schafner “Standard” Igniter	8.4ms, 18.4ms, 12.8ms	20, 32, 28
1007	Schafner “Green” Igniter	8.0ms, 8.0ms, 8.0ms	40, 24, 40
1008	Schafner “High Sensitive” Igniter	13.6ms, 8.0ms, 13.6ms	52, 76, 60
1009	Schafner “1WPP” Igniter	8.0ms, 8.0ms, 2.8ms	68, 76, 64
1010	Schafner “52.651PP” Igniter	8.0ms, 8.0ms, 8.0ms	124, 160, 128
1011	J-Tek #1 Igniter	40.0ms, 8.0ms, 12.8ms	28, 48, 44

Based on this comparison the Davey Fire “F” Igniter was chosen for use as having the best combination of shortest average response time and lowest average contributory pressures.

11. In attempting to gather data using the HSL Flash Composition Test Fixture on the same pyrotechnic compositions previously examined using the proposed DDT Flash Composition Test Fixture, the expert from the United States experienced significant

difficulties with the apparatus in its current design which slowed or hindered this effort. Specifically, the inset screws which hold the igniter wire in position and make electric contact with the connecting pins to the firing circuit were very prone to fouling and breakage. The minute plastic insulator that goes against one of the set screws was found to melt and seal the screw holes if the apparatus were not cooled down thoroughly between tests. The plastic insulated leg (See Figure 4 below.) also frequently was damaged by heat and/or pressure and had to be constantly replaced. As a result of these equipment design limitations, data gathering was extremely slow with frequent clean-outs and replacements of the set screws and plastic parts. Often, only a few tests could be run before the whole apparatus had to be dis-assembled, cleaned or re-bored and re-threaded.

Figure 4. HSL Fixture Plastic Insulated Component Damage



12. Twenty-two of the pyrotechnic compositions that were previously tested with the DDT Flash Composition Test Method were re-tested using the HSL Flash Composition Test as given in Annex 7 of the UN Manual of Tests and Criteria and the results are shown in Table V below. All tests were run three times and the shortest interval of the three firings was used for classification per Paragraph 3.2 of Annex 7 in the UN Manual of Tests and Criteria (5th Revision).

13. Good agreement between the HSL Flash Composition Test Results shown in Table V and the proposed DDT Test Results in Table I was achieved for Formulations 4-8, Formulations 11, 12 and 22.

Table V. HSL flash composition test results

<i>Sample No.</i>	<i>Composition Descriptions</i>	<i>Pressure Rise Times, milliseconds</i>	<i>Final Classification (based on shortest rise Time)</i>
1	Goex Black powder -- 5FA "Unglazed"	2.88, 1.88, 2.24	(+) Flash Composition
2	35 wt. % Potassium Nitrate (100% < 37 µ)/ 31 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 37 µ) /13.5 wt.% Potassium Benzoate (fine powder)/ 10% Sulfur (fine powder)/10.5%Lampblack (nano-material).	3.90, 1.00, 0.88	(+) Flash Composition
3	70% wt. Potassium Perchlorate (100% < 37 µ) / 30 wt. % "Semi-coarse" Magnesium powder -- (297µ<25%>149µ; 148µ<58%>53µ; 52µ<5%>44µ; 12%<43µ)	6.3, 4.9, 6.8	(+) Flash Composition
4	65 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 44µ)/ 35 wt. % Magnesium (105µ 5%>74µ; 73µ <39%>44µ; 46%<43µ)	7.6, 0.96, 1.9	(+) Flash Composition
5	65 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 44µ)/ 35 wt. % Magnesium (105µ 5%>74µ; 73µ <39%>44µ; 46%<43µ)	0.40, 0.68, 0.32	(+) Flash Composition
6	70 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 37 µ)/ 30 wt. % "Atomized" Aluminum powder (74µ<2.4%>53µ; 52µ<2.9%>44µ; 94.7%<44µ)	2.8, 50.8, 92.0	(+) Flash Composition
7	65 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 44µ)/ 35 wt. % "Flake" Aluminum "A" (105µ <72%>53µ; 52µ <17%>44µ; 11.5%<43µ)	0.40, 0.44, 1.08	(+) Flash Composition
8	65 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 44µ)/35 wt. % "Flake " Aluminum "B" (74µ<39% >53µ; 52µ<22%>44µ; 40%<43µ)	0.44, 0.48, 0.56	(+) Flash Composition
9	70 wt. % Potassium Perchlorate (100% < 37 µ)/ 30 wt. % "Ground" Magnalium powder -- (74µ<37%>53µ; 52µ<11%>44µ; 52%<44µ)	9.6, 9.6, 114	(-) Not Flash Composition
10	68 wt. % Barium Nitrate (105µ < 10% > 74 µ; 73 µ<12%>44 µ; 43 µ< 24%>37 µ; 53%<37 µ)/23 wt. % "Dark Flake" Aluminum (100%< 73 µ)/9 wt. % Sulfur (fine powder)	2.0, 1.8, 1.4	(+) Flash Composition
11	85 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/ 10 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/ 5 wt. % powdered charcoal	8.3, 8.4, 85	(-) Not Flash Composition
12	80 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/10 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/10 wt. % powdered charcoal	8.2, 80, 91	(-) Not Flash Composition

13	75 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/10 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/15 wt. % powdered charcoal	1.74 , 8.2, 8.2	(+) Flash Composition
14	70 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/10 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/20. wt % powdered charcoal	2.64 , 42.8, 25.2	(+) Flash Composition
15	65 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/10 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/25 wt. % powdered charcoal	2.12 , 34.0, 8.0	(+) Flash Composition
16	60 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/10 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/30 wt. % powdered charcoal	2.96 , 11.2, 12.8	(+) Flash Composition
17	52 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/17 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/5 wt. % powdered charcoal/26 wt. % Antimony trisulfide	2.08 , 8.4, 19.2	(+) Flash Composition
18	50 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/30 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/20 wt. % powdered charcoal	3.68 , 34.8, 13.6	(+) Flash Composition
19	70 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/20 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/10 wt % powdered charcoal	2.32 , 20.0, 25.0	(+) Flash Composition
20	60 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/30 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/10 wt % powdered charcoal	4.32 , 19.4, 19.6	(+) Flash Composition
21	60 wt. % Potassium Perchlorate (97% < 74µ & 30% < 37µ)/20 wt. % Sulfur (very fine ground flour)/20 wt % powdered charcoal	2.16 , 24.4, 6.8	(+) Flash Composition
22	48 wt. % Potassium Perchlorate (100 < 37µ)/52 wt. % Iron Powder (100% < 45µ and 94% < 37µ)	➤ 8	(-) Not Flash Composition

14. Anomalous correlation results between the HSL Flash Composition Test Results in Table V and the proposed DDT Flash Composition test results were seen with Formulations 1-3, 9, 10 and 13-21. In all these cases but one (Formulation No. 9), the HSL Flash Composition Test gave a positive outcome whereas the DDT Flash Composition gave a negative outcome, indicating that the HSL Flash Composition was giving a more “conservative” assessment of the hazard of that particular formulation than the proposed DDT Flash Composition Test. Formulation No. 9 which gave a negative outcome in the HSL Flash Composition Test and a positive outcome in the proposed DDT Flash Composition Test, both initially and upon seven additional trials, represents the only unexplainable experimental result. The specific potassium perchlorate/Magnalium mixture in Formulation No. 9 is known to have been used in “salute” shells for producing typical large aural effects, so the HSL Test results are of concern.

15. Moreover, the classification of traditional black powders like formulation No. 1 as “flash compositions” using the HSL Flash Composition Test Criteria raises the question of fireworks industry “over-regulation” because black powder, either a propellant or expellant

composition, has historically not been considered a “flash composition”. As noted in Table II, even with heavy steel confinement, Goex 5FA black powder did not damage the witness plate sufficiently to be considered a “flash composition” in the strictest sense.

Annexe II

Propositions révisées pour l'adoption de l'épreuve de passage de la déflagration à la détonation des compositions éclair

Proposition 1: Réviser comme suit le NOTA 2 du 2.1.3.5.5 des Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Règlement type (Tableau de classification par défaut des artifices de divertissement):

Le terme «Composition éclair» dans ce tableau se réfère à des matières pyrotechniques, sous forme de poudre ou en tant que composant pyrotechnique élémentaire, telles que présentées dans les artifices de divertissement, qui sont utilisées pour produire un effet sonore, ou utilisées en tant que charge d'éclatement ou en tant que charge propulsive, à moins qu'il ne soit démontré que le temps de montée en pression de ces matières est supérieur à 8 ms pour 0,5 g de matière pyrotechnique dans l'«Épreuve HSL des compositions éclair» à l'appendice 7 du Manuel d'épreuves et de critères, ou si l'on obtient au moins deux résultats positifs (+) à un maximum de dix (10) essais pour un poids net de 25 g de matière pyrotechnique lors de l'épreuve de passage de déflagration à la détonation des compositions éclair spécifiée dans l'annexe XX du Manuel d'épreuves et de critères.

Proposition 2: Ajouter le mode opératoire ci-après en tant que nouvel appendice XX au Manuel d'épreuves et de critères:

Épreuve de passage de la déflagration à la détonation des compositions éclair

Introduction

L'épreuve de passage de la déflagration à la détonation des compositions éclair peut être utilisée pour déterminer si une matière pyrotechnique, sous forme de poudre ou en tant que composant pyrotechnique élémentaire, telle que présentée dans les artifices de divertissement, qui est utilisée pour produire un effet sonore, ou utilisée en tant que charge d'éclatement ou en tant que charge propulsive, peut être considérée comme une «composition éclair» aux fins du Tableau de classification par défaut des artifices de divertissement, qui figure à la section 2.1.3.5.5 du Règlement type de l'ONU.

Appareillage et matériels

Le dispositif d'essai pour l'épreuve de passage de la déflagration à la détonation des compositions éclair se compose d'un tube porte-échantillon qui est réalisé par enroulements superposés de carton épais, d'un diamètre intérieur de 25,4 mm et d'une hauteur de 150 mm, l'épaisseur maximale de la paroi étant de 3,8 mm, et fermé à la base par une feuille de papier ou de carton fin, suffisant à maintenir l'échantillon. Ce tube est placé au centre d'une plaque témoin en acier doux laminé de forme carrée analogue à celle qui est utilisée pour l'épreuve 5a de l'ONU – épreuve de sensibilité à l'amorce –, de 1 mm d'épaisseur et de 160 mm de côté. L'allumage se fait par introduction d'un allumeur électrique à la partie supérieure de l'échantillon explosif dans le tube. Tout allumeur électrique approprié peut être utilisé à cette fin, à condition que les fils aient au moins

30 cm de longueur. Les fils sont recourbés de manière à ce que l'allumeur électrique se trouve à peu près au centre de la colonne contenant l'échantillon, à une profondeur de 10 mm environ. Une autre feuille de papier ou de carton est alors introduite à la partie supérieure du tube pour maintenir en position les fils de l'allumeur. Les fils qui se trouvent à l'extérieur du tube porte-échantillon sont ensuite recourbés le long de la paroi extérieure du tube jusqu'à la base.

Un manchon de confinement en acier doux creusé dans un bloc massif d'une profondeur supérieure de 1 mm à celle de la longueur totale du tube porte-échantillon, d'un diamètre intérieur de 38 mm, d'un diamètre extérieur de 100 mm et de 165 mm de haut, auquel est fixée une poignée en acier résistant, et qui comporte une entaille ou une rainure dans un rayon de l'extrémité ouverte suffisant pour permettre le passage des fils de l'allumeur, pesant environ 3 kg, est ensuite placé au-dessus du tube porte-échantillon et enfoncé jusqu'à la plaque témoin.

Sous le tube porte-échantillon et le manchon de confinement en acier qui le recouvre se trouve une plaque témoin en acier de forme carrée, elle-même posée sur une entretoise annulaire en acier d'une hauteur de 51 mm environ, d'un diamètre intérieur de 93,5 mm environ et d'un diamètre extérieur de 100 mm environ, l'épaisseur de la paroi étant de 6,5 mm. Puis, l'ensemble de ce dispositif est pavé sur une plaque d'embase en acier de forme carrée de 25 mm d'épaisseur environ et de 152 mm de côté (voir la figure YY ci-après). La poignée du manchon en acier peut être fixée solidement à un câble de sécurité en acier pour limiter son déplacement par tout moyen approprié. À titre de précaution, le dispositif d'épreuve peut être entouré sur trois côtés par un fort grillage à simple torsion, un bloc de béton ou du contreplaqué d'au moins 18 mm d'épaisseur, pouvant aller jusqu'à 1,5 m de hauteur.

Mode opératoire

Avant l'épreuve, toutes les matières pyrotechniques dont la sensibilité pourrait dépendre de l'humidité sont placées pendant au moins vingt-quatre heures dans des dessiccateurs à une température comprise entre 28 et 30 °C. Vingt-cinq (25) grammes de poids net de la matière pyrotechnique soumise à l'épreuve, sous forme de poudre ou de granulés ou comme enduit sur un substrat, est pesée puis versée avec précaution dans un tube porte-échantillon en carton dont l'extrémité inférieure est fermée au moyen de l'un des bouchons en papier ou en carton. Après le remplissage, un bouchon en papier ou en carton peut être introduit sans forcer à la partie supérieure pour éviter le déversement de l'échantillon pendant son transport jusqu'au banc d'essai. La hauteur de la matière dans le tube varie selon sa densité. On doit d'abord tasser l'échantillon en tapant légèrement le tube sur une surface non susceptible de produire des étincelles. La densité finale de la matière pyrotechnique dans le tube devrait être aussi proche que possible de sa densité lorsqu'il est contenu dans un dispositif pour artifices de divertissement. Le tube porte-échantillon se trouve au centre du manchon de confinement en acier (voir le diagramme de la figure YY) qui repose sur la plaque témoin, l'entretoise annulaire et la plaque d'embase en acier.

La plaque d'embase en acier, l'entretoise annulaire et la plaque témoin sont prépositionnées sur le banc d'essai. S'il y a lieu, le bouchon en papier ou en carton qui avait été posé éventuellement sur le tube porte-échantillon est enlevé et l'allumeur électrique est introduit au sommet de la composition pyrotechnique soumise à l'épreuve et placé visuellement à une profondeur approximative de 10 mm. Le bouchon en carton de l'extrémité supérieure est inséré ou réinséré, ce qui fixe la position de l'allumeur dans le tube porte-échantillon et sa profondeur. Les fils sont recourbés et descendus le long de la paroi puis, à la partie inférieure, dirigés vers l'extérieur. Le tube porte-échantillon est placé verticalement, exactement au centre de la plaque témoin en acier. Le manchon de

confinement en acier de 3 kg «retenu par une bride» est placé au-dessus du tube porte-échantillon et recentré. Les fils sont placés de manière à passer par la rainure pratiquée au bord inférieur du manchon de confinement en acier, prêts à être reliés au circuit de mise à feu.

L'ensemble du dispositif est sécurisé afin qu'aucun élément ne puisse être déplacé ou changer d'orientation. À titre de mesure de sécurité, le quatrième côté de l'appareil d'épreuve peut alors être fermé au moyen d'un panneau mobile formé d'un grillage à simple torsion ou de plaques de contreplaqué de 18 mm jusqu'à une hauteur d'au moins 1,5 m. L'allumeur électrique est ensuite amorcé à partir d'un emplacement sûr par rapport au dispositif d'épreuve. Après l'amorçage et un temps d'attente permettant aux débris éventuels de retomber, la plaque témoin est récupérée et examinée. L'épreuve est exécutée au moins deux fois et jusqu'à dix (10) fois si nécessaire.

Critères d'épreuve et méthode d'évaluation des résultats

On considère que le résultat d'une épreuve est positif (+) si, lors d'un essai au moins, la matière soumise à l'épreuve a subi un phénomène de passage de la déflagration à la détonation. Ce phénomène est attesté si la plaque témoin est arrachée, perforée, percée ou pénétrée d'une autre manière (c'est-à-dire si on peut voir à travers). NOTA: Des renflements ou des plis dans la plaque témoin ne sont PAS considérés comme étant la preuve d'une détonation et les résultats sont alors considérés comme «(-)».

Pour qu'une matière pyrotechnique réponde à la définition d'une «composition éclair» aux termes de l'épreuve de passage de la déflagration à la détonation des compositions éclair, il doit se produire au moins deux phénomènes de détonation positifs (+) lorsqu'on effectue jusqu'à dix (10) essais consécutifs. Par exemple, si l'on observe deux phénomènes positifs (+) consécutifs au cours des deux premiers essais, la matière pyrotechnique peut être considérée comme «composition éclair» sans qu'il soit nécessaire de poursuivre l'épreuve. Si toutefois il ne se produit qu'un seul phénomène de détonation positif (+) au cours des deux premiers essais et que l'on observe ensuite des résultats négatifs (-), l'épreuve doit être poursuivie jusqu'à ce qu'on obtienne un autre résultat positif (+) ou jusqu'à ce que dix (10) essais aient été exécutés, selon ce qui survient en premier. Si après dix essais consécutifs il ne s'est toujours produit qu'un seul résultat positif (+), la matière pyrotechnique n'est PAS considérée comme répondant à la définition d'une «composition éclair».

Figure YY

