

図1 落下試験間接法(I)

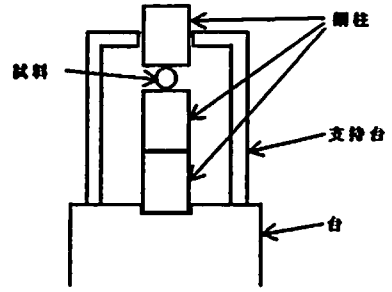


図2 落下試験間接法(II)

平玉の場合は落球重量35.4gで製品、組成物共に間接法(図1及び図2)を用いた。その他の場合は落球重量535gで製品には間接法(図2)、組成物には直接法を用いた。なお爆竹、クラッカーボールでは組成物を用いた試験は行なわなかった。

まず落高20cmから落球を落下させ10回連続不爆の時はそのまま落球試験を終了する。もし1回でも爆発した時は昇降法(up-down法)によって50%爆点エネルギーを求める。また、クラッカーボール、爆竹に関しては一度打撃して不爆だった製品をもう一度試験し、打撃前のものと比較した。

1) 昇降法¹²⁾

落高(H) (cm)をその常用対数値($\log H$)が1.0のところからはじめて0.1ずつ変化させ、爆発した時は落高を下げ、不爆の時は落高を上げる。 $\log H$ を1.0からはじめて最初に判定が爆発から不爆、又は不爆から爆発に変化した1回前から数えて20回をデータとして採用した。

2) 50%爆点(H_{50}) (cm)の算出

次式により算出する

$$\log H_{50} = c + d(A/Ns \pm 1/2)$$

n : 爆発又は不爆の回数で、回数の少ない方を用いる。

C : 最低レベル($i=0$)の落高の常用対数

d : $\log H$ の落高間隔

\pm : n に爆発の回数を用いたときは $-$ 、不爆の回数を用いたときは $+$ をつかう。

i : 最低の落高から順に0, 1, 2……(i)

$$Ns = \sum n, A = \sum (i \times n)$$

3) $\log H_{50}$ の標準偏差(S)の算出

次式により算出する

$$S = 1.62d \{ (Ns \cdot B - A^2) / (Ns^2 + 0.029) \}$$

$$B = \sum (i^2 \times n)$$

2.3.2 鉄-セリウム火花着火性試験

幅40mm, 長さ200mm, 厚さ5mmのセラミックス耐熱板上に試料を置き、5mmの距離から鉄-セリウム火花

の摩擦火花を当てた。1秒間隔で10回、試料が発火するまで点火の試みを続けた。

2.2.3 小ガス炎着火性試験

消防法危険物第2類(可燃性固体)の試験法¹⁰⁾にしたがって点火器具を用いて試料を点火し、発火するまでの時間を記録し3回の平均をとった。

3. 結果と考察

3.1 実験結果

試験の結果を表1に示した。また、平玉の落球式打撃感度試験の文献値との比較を表2に示した。

3.2 落球試験

3.2.1 製品単独

キングススキ、線香火花及び筒ロケットの製品1本1本は本試験における間接法では535gの鋼球を20cmの高さから10回落下させて発火したものはなかった。ただし、筒ロケットは原料火薬を入れたプラスチック製円筒が壊れて原料火薬がこぼれる状態となった。また、この条件の打撃を与えた筒ロケットを通常点火すると3~5mの高さまでしか上昇せず、そこで爆音を発した。筒ロケットはかなり強い打撃でも発火はしないが、ある程度の打撃を加えると火薬がこぼれるという危険な状態となる。

クラッカーボール及び平玉は打撃によって発火する製品なので当然打撃感度は高い。コロの間に試料が挟まれて打撃を受けたときの感度はクラッカーボールより平玉の方が約10倍敏感である。平玉についてはいくつかの感度測定例がある。その比較を表2に示す。

筆者らの以前の実験では塩素酸カリウム-赤燐接触混合物を打撃して発火しなかった場合に、この混合物に水をかけると発火する例がみられた。一度打撃を与えた物は高感度となっているおそれがあり得るとの想定で実験を行ったが、その差はみられなかった。また、下に2つの鋼柱を置いた間接打撃法では $\log E_{50}$ はあまり変わらなかったがははかなり大きくなった。

3.2.2 組成物

玩具煙火組成物はキングススキ(A, B 2種の組成

表 1. 玩具煙火実験結果

| 試料 | 落雷式打撃感度試験 | | | | | 着火性試験 | | SCD-SC | | |
|--------|-----------|--------|------|----------------------------|----------|----------|-------|----------------|-------------------|-----|
| | | 重量 (g) | 10回法 | $\log E_{50}$ $\log(J)$ | σ | 小ガス炎 (s) | 鉄セリウム | T_{DSC} (°C) | Q_{DSC} (cal/g) | |
| キングススキ | 製品 | 間接 | 535 | 0/10 | | | | | | |
| | 薬A | 直撃 | 535 | | -0.31 | 0.10 | 4.5 | 8回 | 313 | 377 |
| | 薬B | 直撃 | 535 | | -0.44 | 0.09 | 18.2 | 20回 | 307 | 144 |
| 線香花火 | 製品 | 間接 | 535 | 0/10 | | | | | | |
| | 組成物 | 直撃 | 535 | 0/10 | | | 6.5 | 16回 | 316 | 369 |
| 爆竹 | 製品 | 間接 | 535 | 0/10 | | | | | | |
| クラッカー | 製品 | 間接 | 535 | | -0.44 | 0.02 | 14.2 | 20回 | | |
| | 製品打撃済 | 間接 | 535 | | -0.43 | 0.10 | | | | |
| 笛ロケット | 製品 | 間接 | 535 | 0/10 | | | | | | |
| | 組成物 | 直撃 | 535 | 0/10 | | 8.8 | 8.7 | | | |
| 平玉 | 製品 | 間接 | 35.4 | | -1.35 | 0.37 | | | | |
| | 製品打撃済 | 間接 | 35.4 | | -1.22 | 0.24 | | | | |
| | 組成物 | 間接 | 16.4 | | -1.73 | 0.06 | 瞬時 | 1.7回 | 199 | 787 |

物が含まれている), 線香花火, 笛ロケット及び平玉について試験した。爆竹及びクラッカーボールは解体が危険なので組成物を取り出すことはしなかった。試験された5種の組成物の中で平玉組成物, キングススキ組成物B, キングススキ組成物Aの3つは本試験法で50%爆点が測定できた。

平玉組成物は製品より2倍強感度であるが塩素酸カリウム-赤燐接触混合物のそれ($\log E_{50}$ (間接) = -2.1 ~ -3.1) よりかなり鈍感である。これは組成物に糊が含まれているためであろう。キングススキ組成物A及びBの打撃感度はRDXと同等である。線香花火組成物及び笛ロケット組成物の打撃感度は535g落球, 直接打撃, 20cm落高では測定できない程度に鈍感であった。

以上の結果をまとめると測定を行った5種の玩具煙火組成物の打撃感度の順序は次のようである。

組成物 平玉 > キングススキB > キングススキA
 $\log E_{50}$ -1.73 -0.44 -0.31

組成物 > 笛ロケット, 線香花火
 535g, 20cm 0/10 0/10

3.3 着火性試験

着火性試験は組成物のみについて行った。ただし, 笛ロケットの導火については鉄-セリウム火花試験を行ったが, 1回で着火した。クラッカーボールは鉄-

セリウム火花試験では20回で着火せず, 小ガス炎では14.2秒で着火した。

3.3.1 小ガス炎試験

小ガス炎試験の結果は表1に示した。着火性試験の順序は下のようである。

組成物 平玉 > キングススキA > 線香花火 > 笛ロケット
 t 瞬時 4.5秒 6.5秒 8.8秒

組成物 > キングススキB
 t 18.2秒

キングススキ組成物Bは着火性が悪いが, 着火性の良い組成物Aが先に燃え, その炎で確実に着火するものと思われる。

表 2 平玉の落球打撃感度

| 方法 | 落球重量 (g) | $\log E_{50}$ | σ | 文献 |
|----------|----------|---------------|----------|-----|
| 間接 | 29.9 | -1.32 | | 9) |
| 間接 | 18.7 | -1.29 | | 9) |
| 直撃 | | -1.57 | 0.11 | 10) |
| 間接 | 35.4 | -1.36 | 0.15 | 本研究 |
| 間接* | 35.4 | -1.35 | 0.37 | " |
| 間接(打撃済)* | 35.4 | -1.22 | 0.24 | " |

*鋼柱2つ

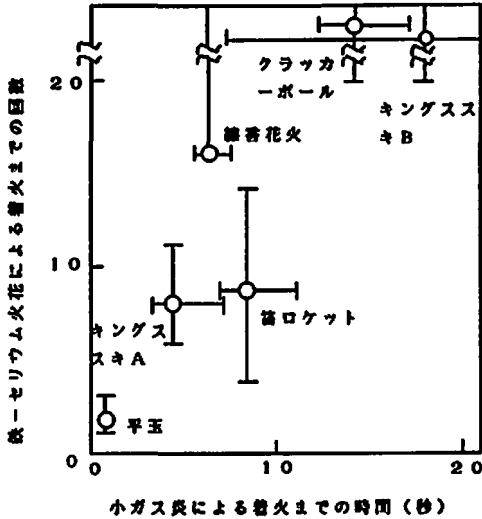


図3 小ガス炎試験結果に対する鉄-セリウム火花試験結果のプロット

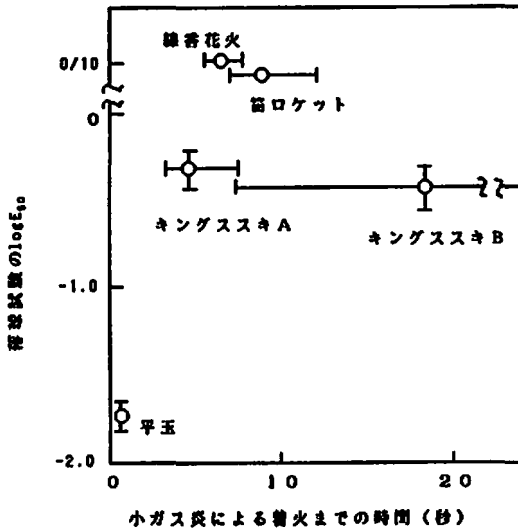


図4 着火性に対する打撃感度のプロット

3.3.2 鉄-セリウム火花試験

鉄-セリウム火花試験の結果は次のようであった。

組成物 平玉 > キングススキA > 笛ロケット
 火花回数 1.7 8 8.7

組成物 > 線香花火 > キングススキB
 火花回数 16 20

この順序は笛ロケット組成物が逆転しただけでその他は小ガス炎試験の場合と同じであった。

3.3.3 小ガス炎試験と鉄-セリウム火花試験の比較

図3に鉄-セリウム火花による着火までの回数的小

ガス炎による着火までの時間に対するプロットを示した。ほぼ相関があることがわかる。線香花火組成物のみは小ガス炎では着火し易いが鉄セリウム火花では着火し難い。また、小ガス炎の方が測定のパラッキが小さい。着火性の特に高い物質以外では小ガス炎試験の方が信頼性は高いようである。しかし、小ガス炎試験でもある程度のパラッキがある。この1つの理由はチャッカマンによる小ガス炎の試料と接触するときの形状が一定となり難いことがあげられる。ガス炎は位置によって温度が違ふことが知られており、一定温度の部分で試料と接触し続けることが難しい。

3.3.4 打撃感度と着火性の相関

実験した玩具煙火組成物の打撃感度 ($\log E_{50}$) の着火性に対するプロットを図4に示した。特に高感度の平玉組成物は着火感度も非常に高いが、他の組成物では打撃感度と着火性との相関はみられない。

4. 結論

感度試験を試みた結果、玩具煙火の製品は安全に作られていることがわかった。ただし、打撃などにより包装が壊れ、薬がこぼれた状態になったときには注意が必要であると思われる。

文献

- 1) Takeo Shimizu, "Fireworks. The art, Science and Technique", Maruzen Co. Ltd (1981)
- 2) 石川 昇, 日下部正夫, 須藤秀治, 佐久間常昌, 「BAM摩擦感度試験機による煙火材料火薬の摩擦感度」, 工業火薬, 35, 138 (1974)
- 3) 永石敏幸, 松本 勝, 吉永俊一, 松浦義久, 宮原章, 畑中修一, 「平玉薬の熱及び機械的作用に対する感度」, 工業火薬, 47, 356 (1986)
- 4) 細谷 文夫, 「原料用火薬を含む原料薬の特性値の基本的事項」, 煙火保安基準作成委員会資料, 全国火薬類保安協会 (1988)
- 5) H. Treumann 私信
- 6) Ahti Maki, Kemira Oy and Vitavouri, "Testing and Hazard Classification of Pyrotechnic Compositions in Finland", Proceeding of 10th Pyrotechnic Seminar, ICI, Karlsruhe (1985)
- 7) 和田有司, 矢橋英郎, 細谷文夫, 吉沢二千六, 田村昌三, 吉田忠雄, 「煙火の星及び星組成物の安全に関する研究 (I) , モデル星組成物の打撃感度, 着火性, 摩擦感度及び安全性」, 工業火薬, 投稿中
- 8) 矢橋英郎, 細谷文夫, 和田有司, 劉 榮海, 田村昌三, 吉田忠雄, 「煙火の星及び星組成物の安全に関する研究 (II) , モデル星及び星剤の雷管起爆試験及び小ガス炎着火性試験」, 工業火薬, 投稿中
- 9) 徳永 脩, 「巻玉, 平玉の隆界爆点」, 工業火薬,

- 29, 445 (1968)
- 10) 吉田忠雄, 田村昌三編著, 「反応性物質と火工品の安全」, 大成出版社 (1988)
- 11) H.koenen, K.H.Ide and K.H.Swart, "Sicherhis - technische Kenndaten explosionsfahigen stoffe", Explosivestoffe, 9.4.30 (1961)
- 12) W.J.Dixon and F.J.Massey, Jr., "Intrduction to Statistical Analysis", McGraw Hill, Tronto (1969)

**Studies on Drop-ball Test, Flame Test and DSC Test
for Toy Fireworks and its Charged compositions**

by Hideo YABASHI*, Yuji WADA*, Fujiroku YOSHIZAWA*,
Masamitsu TAMURA*, Fumio HOSOYA**, Tadao YOSHIDA*

Drop-ball test, flame test and DSC test were applied to toy fireworks. As the results, it was found that the its charged compositions are more sensitive than products in impact and flame sensitivities. And most of compositions are safety in thermal disturbance.

(*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering Tokyo University,
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

**Technology Development Center, Hosoya Fireworks co., Ltd., 1847 Osawa,
Akikawa city, Tokyo 197, Japan)