タイムープレッシャー法による反応性物質の燃焼挙動に関する研究（第2報）

酸化剤-セルロース系組成物の燃焼特性に及ぼす酸化剤の種類の影響

田村昌三*，三浦貞一*，平尾勝彦**，大内博史***
伊藤　葵*，吉田忠雄*，村永浩太郎****，
安部隆幸****，森崎　繁*****

改良型タイム-プレッシャー法（T-P法）により，酸化剤—セルロース系組成物の燃焼挙動を調べ，酸化剤の比較を行った。

T-P法による圧力上昇の速さは，他の試験法同様に酸素バランスが0となる組成で最大となる。そこで，その組成での各酸化剤—セルロース系組成物の圧力上昇の速さから，酸化剤の燃焼の激しさにおよぼす影響について比較した結果，オキソハロゲン酸塩類，特に過塩素酸アンモニウムは激しい燃焼性を与える酸化剤といえる。

1. はじめに

反応性物質のエネルギー危険性の実験的評価法の一つとして，筆者らは改良型タイムープレッシャー（T-P）試験装置を用いて，反応性物質の燃焼の激しさを定量的に評価することを試みた[1]。その結果，改良型T-P法は反応性物質の燃焼の激しさをその圧力上昇の速さから定量的に評価できる有効な試験法であることがわかった。また，試験条件についても種々検討し，標準試験条件に関する知見を得た。

本報告においては，以上の知見を基に改良型T-P法を用いて代表的な反応性物質である酸化剤—セルロース系組成物の燃焼の激しさにおよぼす酸化剤の種類の影響について検討した結果を述べる。

昭和60年5月1日受理

* 東京大学工学部反応化学科
〒113 東京都文京区本郷 7—3—1
TEL 03-812-2111 内線 7292
** 東京大学工学部境界領域研究施設
〒115 東京都目黒区駒場 4—6—1
TEL 03-485-3111 内線 378
*** 新日本製鉄㈱中央研究本部第二技術研究所
〒229 神奈川県相模原市淵野辺 5—10—1
TEL 0427-54-2111
**** 日本カーリット㈱保土ケ谷工場管理部
〒240 神奈川県横浜市保土ケ谷区仏向町 1625
TEL 045-331-3041
***** 労働省産業安全研究所化学研究部
〒108 東京都港区芝 5—35—1
TEL 03-453-8441

2. 実験方法

2.1 試　料

着火剤としては市販の試薬一級品の鉛丹およびケイ素を重量比で7：3の割合に混合したものを1g用いた。

可燃剤は市販の試薬一級品のセルロースA（粒径：100-200メッシュ）を用い，酸化剤も市販の試薬一級品を用いた。酸化剤とセルロースとの混合は遠隔操作が可能な小型混合機を用いて行った。塩素酸カリウム-セルロース系組成物の燃焼時の圧力上昇の速さにおよぼす混合方法の影響について調べた結果をTable 1に示す。Table 1より，組成物は混合機を用いて3 min間混合することにより調製した。

2.2 試験方法

前報[1]で述べたように改良型T-P装置を用い，標準試験条件で圧力が100 psiから300 psiおよび300 psiから500 psiに到達するまでの時間から圧力上昇の速さを求め，燃焼の激しさを評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 酸化剤—セルロース系組成物の組成と燃焼の激しさ

代表的酸化剤として塩素酸カリウム，硝酸カリウムおよび重クロム酸カリウムを選び，酸化剤—セルロース系組成物の密閉下での燃焼の激しさにおよぼす組成割合の影響について検討した。結果は，塩素酸カリウ

Table 1 Effects of mixing conditions on the deflagration properties of the $KClO_3$-cellulose mixtures by the revised time-pressure test

Sample : $KClO_3$ (76 wt. %) + cellulose A (24 wt. %), 5 g
Igniter : Pb_3O_4 (70 wt. %) + Si (30 wt. %), 1 g
Firing method : nichrome wire method from the lower side
Rupture disc : brass, 0.15 mm in thickness

Mixing method	Time	
	100-300 psi (msec)	300-500 psi (msec)
Mixing by hand	7.0	1.8
Mixing with mixer		
0 min.	51.6	43.8
3 min.	6.8	1.9
10 min.	9.2	2.8

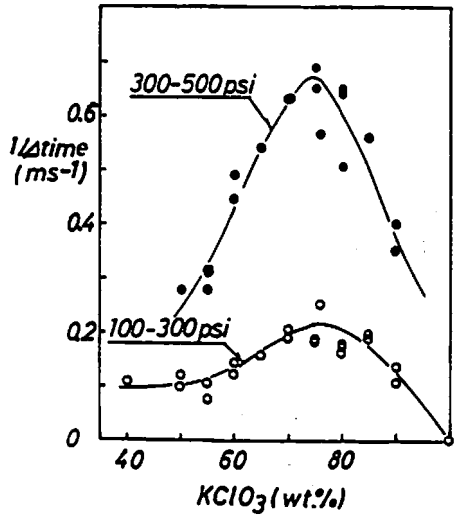

Fig. 1 Effects of the $KClO_3$ content on the deflagration properties of the $KClO_3$-cellulose A mixtures by the revised time-pressure test
Sample : 5 g, prepared by mixing for 3 minutes
Igniter : Pb_3O_4 (70 wt. %) + Si (30 wt. %), 1 g
Firing method : nichrome wire method from the lower side
Rupture disc : brass, 0.15 mm in thickness

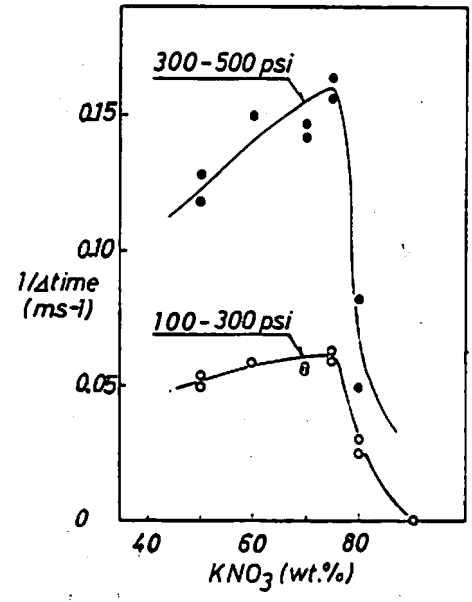

Fig. 2 Effects of the KNO_3 content on the deflagration properties of the KNO_3-cellulose A mixtures by the revised time-pressure test
Sample : 5 g, prepared by mixing for 3 minutes
Igniter : Pb_3O_4 (70 wt. %) + Si (30 wt. %), 1 g
Firing method : nichrome wire method from the lower side
Rupture disc : brass, 0.15 mm in thickness

ム—セルロース系組成物については Fig. 1 に，硝酸カリウム—セルロース系組成物については Fig. 2 にそれぞれ示す。尚，重クロム酸カリウム—セルロース系組成物ではいずれの組成のものについても標準試験条件下では顕著な圧力上昇が認められなかった。

また，比較のため，REITP-2[3]による反応熱，IMO 燃速試験[3)4)5)]による開放下での着火時の燃焼速度[6)7)]および TNO 爆燃試験[8)]による部分密閉下での燃焼速度[6)7)]の組成による変化を Fig. 3 にあわせて示した。

Fig. 1～Fig. 3 から以下のことがいえる。

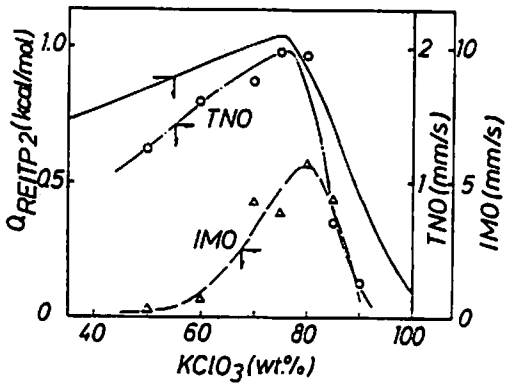

Fig. 3 Effects of the $KClO_3$ content on $Q_{REITP-2}$, TNO deflagration rates and IMO burning rates for the $KClO_3$-cellulose A mixtures

(1)酸化剤—セルロース系組成物の燃焼による圧力上昇の速さは組成により異なり，酸素バランスが0付近で最大となる。

(2)燃焼による圧力上昇の速さは，酸化剤の種類により次の順に大きい。

$K_2Cr_2O_7 < KNO_3 < KClO_3$

(3)燃焼による圧力上昇の速さの組成による変化はREITP-2計算による反応熱，IMO燃焼速度およびTNO燃焼速度の場合と同様の傾向を示す。

3.2 酸化剤－セルロース系組成物の酸化剤の種類と燃焼の激しさ

酸化剤—セルロース系組成物の燃焼による圧力上昇の速さの組成による変化はREITP-2による反応熱の計算値の場合とほぼ対応しているので，REITP-2計算により最大反応熱を与える組成を用いて各種の酸化剤—セルロース系組成物の燃焼による圧力上昇の速さを調べ，酸化剤による比較を行った。結果はTable 2に示す。

Table 2より，T-P法は酸化剤—セルロース系組成物の燃焼の激しさの評価に有効であり，酸化剤の燃焼の激しさにおよぼす効果として次の知見が得られた。

(1)オキソハロゲン酸塩系は激しい燃焼をおこし，その程度は過塩素酸塩に比べて塩素酸塩が，また，カリウム塩に比べてナトリウム塩が大きい傾向を示す。

(2)硝酸塩系ではナトリウム塩，カリウム塩，セシウム塩，アンモニウム塩の場合に比較的激しい燃焼がおこるが，リチウム塩，ストロンチウム塩，銀塩の場合にはゆるやかな燃焼を示し，その他の金属塩の場合には着火による圧力上昇がほとんど見られなかった。

(3)亜硝酸カリウムの場合は硝酸カリウムの場合と燃焼の激しさはほぼ同程度であるが，亜硝酸ナトリウムの場合は硝酸ナトリウムの場合に比べて燃焼の激しさの程度は小さい。

(4)過マンガン酸カリウムの場合は比較的激しい燃焼を示すが，重クロム酸カリウムの場合には着火はおこるが圧力上昇は検出されなかった。

4. まとめ

T-P法により各種酸化剤—セルロース系組成物の密閉下での燃焼挙動を調べた結果は次のようにまとめられる。

(1)T-P法による圧力上昇の速さは酸化剤—セルロース系組成物の組成により異なり，関連試験法同様，酸素バランスが0付近で最大となる。

(2)酸化剤—セルロース系組成物のT-P法による圧力上昇の速さからこの系の燃焼の激しさにおよぼす酸化剤の影響に関する知見を得た。すなわち，検討した酸化剤のうち，オキソハロゲン酸塩系組成物は激しい燃焼を示し，特に過塩素酸アンモニウム系組成物はその程度が大きい。次いで，ナトリウム，カリウム　アンモニウム，セシウムなどの硝酸塩，カリウム，ナトリウムなどの亜硝酸塩，過マンガン酸カリウムなどの酸化剤系組成物の燃焼が激しい。

謝　辞

本研究は（財）火薬工業技術奨励会および宇宙科学研究所岩間教授のお世話による宇宙科学研究所特別事業費からの研究助成により行った。ここに謝意を表する。

文　献

1) 田村昌三，三浦真一，平尾勝彦，大内博史，伊藤葵，吉田忠雄，村永浩太郎，安部隆幸，森崎繁，工業火薬協会誌，47，(1986)

2) 大内博史，宇田川玲子，吉田忠雄，安全工学，22，12 (1983)

3) OECD Chemical Group, A 80/25 OECD Test Guideline for the Determination of High Inflammability of Powdered, Granular and Pasty Substances, (1979)

4) IMO Subcommittee on the Carriage of Dangerous Goods, Status Report on the Formulation of Criteria for Crass 4 and 5.1 Submitted by the United Kingdom, CDGXXX II/Inf. 4, 11 November, 1980.

5) U. N. Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, Division 4.1, 4.2, 4.3 of

Table 2 Deflagration properties of the oxidizer-cellulose A mixtures by the revised time-pressure test

Sample : 5 g, prepared by mixing for 3 minutes
Igniter : Pb_3O_4 (70 wt. %) + Si (30 wt.%)
Firing method : nichrome wire method from the lower side
Rupture disc : brass, 0. 15 mm in thickness

Oxidizer	(wt. %)	Igniter (g)	Time (msec) 100-300 psi	300-500 psi
NH_4ClO_4	81	1	0. 49	...
$NaClO_4$	70	1	3. 7	1.3
			5. 5	1. 5
$KClO_4$	70	1	5. 0	2. 1
			4. 3	2. 1
$NaClO_3$	70	1	3. 7	0. 98
			3. 0	0. 96
$KClO_3$	70	1	5. 3	1. 6
			4. 9	1. 6
$KMnO_4$	85	1	37. 9	25. 7
$K_2Cr_2O_7$	85	1	no pressure rise	
NH_4NO_3	80	1	32. 5	8. 7
			34. 2	11. 2
			43. 4	16. 4
$LiNO_3$	60	1	102. 4	46. 2
			107. 6	39. 0
$NaNO_3$	65	1	12. 2	5. 0
KNO_3	75	1	17. 9	10. 1
$CsNO_3$	70	1	23. 1	11. 1
			26. 2	15. 5
$Mg(NO_3)_2$	65	1	no pressure rise	
$Ca(NO_3)_2$	65	1	no ignition	
		2	no ignition	
$Sr(NO_3)_2$	70	1	185. 6	82. 2
$Ba(NO_3)_2$	80	1	no ignition	
		2	no pressure rise	
$Cr(NO_3)_3$	70	1	no ignition	
		2	no ignition	
$Co(NO_3)_2$	70	1	no pressure rise	
		2	no pressure rise	
$Ni(NO_3)_2$	70	1	no pressure rise	
$CuNO_3$	65	1	no pressure rise	
$AgNO_3$	75	1	729. 8	400. 0
			246. 6	117. 6
$Zn(NO_3)_2$	70	1	no ignition	
		2	no pressure rise	
$Al(NO_3)_3$	70	1	no ignition	
$Pb(NO_3)_2$	75	1	no pressure rise	
		2	468. 0	269. 4
$NaNO_2$	70	1	50. 8	26. 6
KNO_2	75	1	13. 8	7. 0
		1	17. 1	7. 4
		1	18. 5	11. 2
	80	1	12. 7	6. 1

Class 4 and Division 5. 1 of Class 5 Submitted by the Rapporteur from the Federal Republic of Germany, United Nations Secretariat, ST/SG/AC. 10/C. 2/R. 317, 17 Nobember, 1981.

6) 吉田忠雄，大内博史，伊地知哲郎，武井秀一，井上篤雄，田村昌三，災害の研究，14，222 (1983)

7) 武井秀一，伊地知哲郎，大内博史，村永浩太郎，安部隆幸，田村昌三，吉田忠雄，工業火薬協会誌，45, 204 (1984)
8) U. N. Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, Flowchart Scheme for Organic Peroxides Transmitted by the Rapporteurs from the Netherlands, United Nations Secretariat, ST/SG/AC. 10/C. 2/R. 198, 4 January, 1980.

A Study on the Deflagration Properties of Reactive Materials by Using the Revised Time-Pressure Test (II)

Effects of Oxidizers on the Deflagration Properties of Oxidizer-Cellulose Mixtures

by Masamitsu TAMURA*, Shinichi MIURA*, Katsuhiko HIRAO**, Hiroshi OHUCHI***, Mamoru ITOH*, Tadao YOSHIDA*, Kotaro MURANAGA****, Takayuki ABE**** and Shigeru MORISAKI*****

We have examined the deflagration properties of the oxidizer-cellulose mixtures by using the revised time-pressure test.

As the results, we can observe the maximum rate of pressure rise at the composition which has zero oxygen balance. The finding is similarly observed in its related test data. In addition, we would be able to say from the comparison of their maximum rates of pressure rise that NH_4ClO_4, $KClO_4$, $NaClO_4$, $KClO_3$ and $NaClO_3$, especially NH_4ClO_4, should be oxidizer giving higher deflagration properties.

(*Dept. of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7—3—1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113
**Institute of Interdisciplinary Research, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 4—6—1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153
***Plate, Bar, Shape and Wire Rod Laboratory, R and D Laboratories 2, Nippon Steel Corp., 5—10—1 Fuchinobe, Sagamihara 229
****Hodogaya Factory, The Japan Carlit Co., Ltd., 1625 Bukko-cho, Hodogaya-ku, Yokohama 240
*****Research Institute of Industrial Safety, Ministry of Labour, 5—35—1 Shiba, Minato-ku, Tokyo 108)