

酸化銅(Ⅱ)－酸化ニッケル－マグナリウム混合物の熱挙動

－発音体の研究(第3報)－

古賀道生*, 松本 勝*, 宮原 章**, 吉永俊一*

現在、煙火用発音剤として、鉛丹とマグナリウムを重量比90:10で混合し、使用している。本研究は、鉛丹を使用しないで発音させることを目的として、酸化銅(Ⅱ)と酸化ニッケルおよびその混合物とマグナリウム混合系の熱反応および発音反応を検討し、以下の結果を得た。

- 1) 酸化銅(Ⅱ)と酸化ニッケルを重量比90:10で混合し酸化剤とし、マグナリウムと混合加熱すると発音が生じた。
- 2) 発音の反応は、酸化銅(Ⅱ)とマグナリウムの酸化還元反応である。
- 3) 酸化ニッケルは酸化銅(Ⅱ)の融点を降下させる作用があるが、マグナリウムとの反応は起こらなかった。

1. 緒 言

鉛は環境上有害な金属¹⁾であり、今後規制の方向に進み、使用できないようになることが考えられる。よって、前回の報告で、鉛丹の混合比を酸化銅(Ⅱ)添加により減少させる研究を行い、鉛丹の混合比を90%(マグナリウム10%)から65%(酸化銅(Ⅱ)25%, マグナリウム10%)まで減少させることができた²⁾。本研究では、従来の煙火用発音体の成分である鉛丹を使用しない発音剤を作成する目的で、酸化剤として酸化銅(Ⅱ)と酸化ニッケルを使用し、マグナリウムとの混合系の、熱的挙動について、示差熱重量分析、粉末X線回折、ホットサーモカップル法等で検討を行い、併せて発音については、発生した音をFFTアナライザーで測定し、従来の発音剤との比較検討を行った。

2. 実 験

2.1 試 料

酸化銅(Ⅱ)(CuO)は片山化学(株)製特級試薬、平均粒子径12 μ m、純度99.9%を使用し、酸化ニッケル(NiO)は片山化学(株)製特級試薬、純度99.5%、平

均粒子径15 μ m、を使用した。

マグナリウムは、みのり化成製マグナリウム(Mg/Al=3/7)、平均粒子径0.3 μ mを使用した。

発音剤試料は酸化銅(Ⅱ)、酸化ニッケル、マグナリウムを粉末で重量比を変え混合し調整した。

2.2 実験方法

熱分析はセイコー電子工業(株)製、示差熱－熱重量同時測定装置、TG/DTA-3000、SSC5000TAステーションを用いて行い、昇温速度10 $^{\circ}$ C/min.で測定した。

反応後の残留物の定性には理学電機工業(株)製、粉末X線回折装置ガイガーフレックスRADⅢAを使用した。

融点の測定は、共栄理化学器店製ホットサーモカップル装置を使用した。

発音現象は、試料が入った舟形セルをガスバーナーで加熱し確認した。発生する音の測定は、松下電気工業(株)製のVS3310シグナルチャンネルFFTアナライザーを使用し、発生音の大きさを測定した。

3. 結果及び考察

3.1 発音剤の熱反応性

3.1.1 従来の発音剤について

従来の発音剤である鉛丹とマグナリウムの熱反応性をFig.1(a), (b), (c)に示す。

Fig.1(a)の酸化剤である鉛丹のDTA, TGより、鉛丹は、500 $^{\circ}$ Cより分解を開始し、酸化鉛(PbO)(粉末X線回折により確認)と酸素に分解し、886 $^{\circ}$ Cで蒸発することが確認された。反応式を(1)式に示す。

1996年8月8日受理

*九州産業大学工学部工業化学科
〒813 福岡市東区松香台2-3-1
TEL 092-673-5668
Fax 092-673-5699

** (社)日本煙火協会検査所
〒441-11 愛知県豊橋市石巻西川町字吉祥18-17
TEL 0532-88-5581

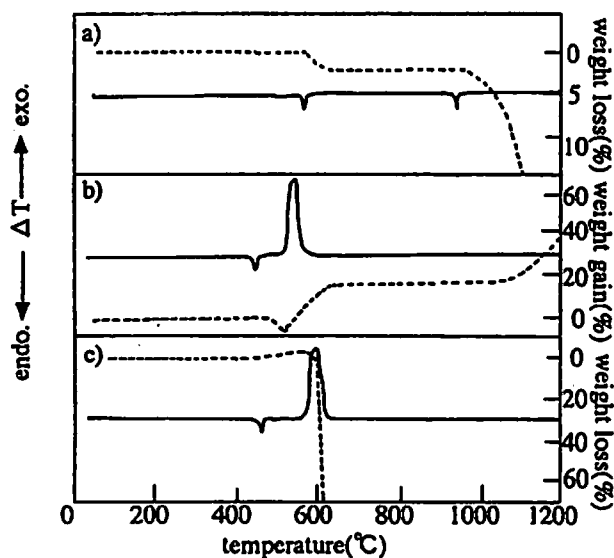


Fig. 1 DTA and TG curves of Pb_3O_4 , Mg/Al and mixture of Pb_3O_4 and Mg/Al in air
Sample weight; 10mg, heating rate; 10°C/min.
a) Pb_3O_4 b) Mg/Al c) Pb_3O_4 :Mg/Al=90:10 (by wt.)
----- ;TG ——— ;DTA

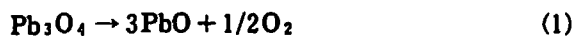


Fig. 1 (b) のマグナリウムの DTA, より, マグナリウムは, 420°C に共融点³⁾ の小さな吸熱ピークが認められ, 580°C 付近に酸化による急激な発熱ピークを示すことが確認された。TG では 580°C にマグナリウム中のマグネシウムと一部のアルミニウムの酸化による重量増加が確認された。

Fig. 1 (c) の鉛丹とマグナリウムの混合物の DTA, より, 420°C は (b) 図で示した共融点であり, 590°C 付近の急激な発熱ピークも (b) 図で示したマグナリウム中のマグネシウムと一部のアルミニウムの酸化によるものである。この酸化に使用される酸素は, 鉛丹の分解によるもの (窒素中でも酸化反応が起こる) と空気中の酸素によるものと考えられる。TG では 590°C に急激な重量減少が認められるが, この反応はマグナリウムの酸化熱により蒸発した酸化鉛と酸化皮膜で覆われたアルミニウム (Al) の酸化還元反応によるものと考えられ, 急激な重量減少は, 反応が激しく試料セルが吹き飛んだためである。反応式を (2) 式に示す。



この酸化還元反応 (テルミット反応) により, 酸化皮膜が破壊し破裂音を発生する⁴⁾。以上が従来の発音剤の熱挙動である。よって, 鉛丹の分解で生じた酸化鉛の蒸発温度である 886°C 前後で蒸発する他の金属酸化物を酸化剤として使用することを検討した。

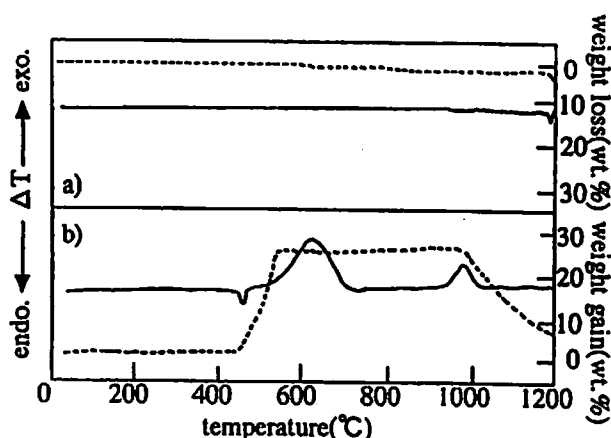


Fig. 2 DTA and TG curves of CuO and mixture of CuO and Mg/Al in air
Sample weight; 10mg, heating rate; 10°C/min.
a) CuO b) CuO:Mg/Al=1:1 (by wt.)
----- ;TG ——— ;DTA

3.1.2 酸化銅 (II) を酸化剤とした発音剤について

先ず, 酸化剤として, 鉛丹の代わりに酸化銅 (II) を使用し, マグナリウムと反応させて熱反応性について検討した。Fig. 2 (a) の酸化銅 (II) の DTA 曲線より, 1190°C 付近までは熱的に安定であることが認められた。その後, 1200°C 付近から DTA の吸熱と TG の減少が認められた (文献値の融点 1236°C)⁵⁾。

次に, 酸化銅 (II) とマグナリウムの重量比 50:50 の混合物の空気中の DTA, TG 曲線を Fig. 2 (b) に示す。Fig. 2 (b) の DTA 曲線より, 420°C 付近の小さな吸熱ピークはマグナリウムの共融点であり, 580°C 付近にマグナリウムの酸化による発熱ピークは認められるが, 同温度での TG の減少は認められず, 酸化銅 (II) の蒸発は認められなかった。よって, 酸化銅 (II) はマグナリウムの酸化熱では Fig. 1 (c) の鉛丹を使用したときのように, 融解および蒸発をさせることが不可能であることが判った。

3.2 酸化銅 (II), 酸化ニッケルとマグナリウム混合系の熱反応性について

3.2.1 酸化銅 (II) の融点降下について

3.1.2 で酸化銅 (II) の融点が高く, マグナリウムとの酸化還元反応が起こらないことが判った。よって, 酸化銅 (II) の融解および蒸発温度を低下させる目的で, 酸化銅 (II) と酸化ニッケルの混合物を種々の重量比で, 融点の変化をホットサーモカップル法⁶⁾で求めた。融点測定方法を Fig. 3 の加熱顕微鏡写真で示し, 酸化銅 (II) と酸化ニッケルの混合比に対する融点の変化を Fig. 4 に示す。実際は沸点を求めるべきであるが, 沸点は測定困難なので, 沸点に関係のある融点について測定した。

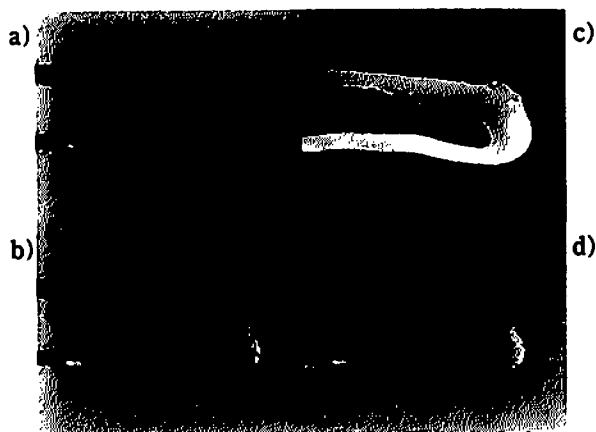


Fig. 3 Measurement of melting point by hot thermocouple
Sample; CuO-NiO mixture (80/20 by wt.),
Temperature; a) at room temp., b) melting point, 1140°C, c) quenching of (b), d) after quenching

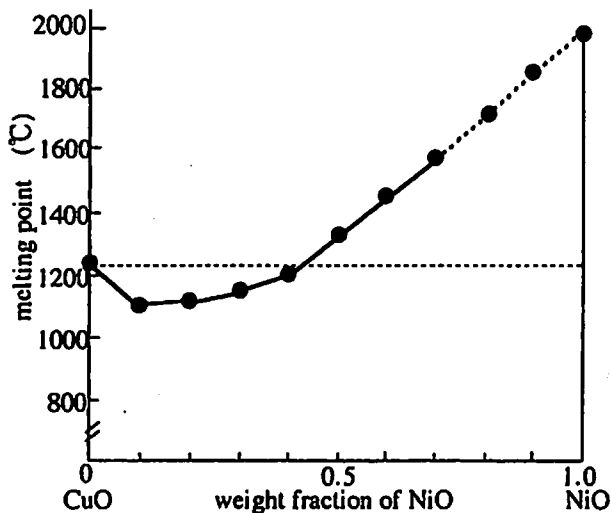


Fig. 4 Melting point of CuO-NiO mixtures

Fig. 3 の a) は試料 (粉体; 酸化銅 (II) と酸化ニッケルの混合物) をホットサーモカップルのフィラメントに乗せた状態であり, b) はフィラメントを加熱し, 試料が融解した瞬間である。c) は融解直後に急冷をした状態で, d) はその 5 分後の状態である。Fig. 3 b) の状態になった瞬間の温度を測定し, 融点とした。Fig. 4 より酸化銅 (II) と酸化ニッケルの混合物は, 酸化銅 (II) : 酸化ニッケルの重量比が 90 : 10 から 70 : 30 まで, 酸化銅 (II) 単体の融点 (文献値 1236°C) よりも低下 (90 : 10 で 1140°C) することが認められた。図中の点線部分は, ホットサーモカップル法の検出限界を越えた温度であるため, 酸化ニッケルの融点 (文献値 1984°C⁷⁾) と酸化銅 (II) と酸化ニッケルの 30 : 70 重量比混合物の融点を結んだ線である。

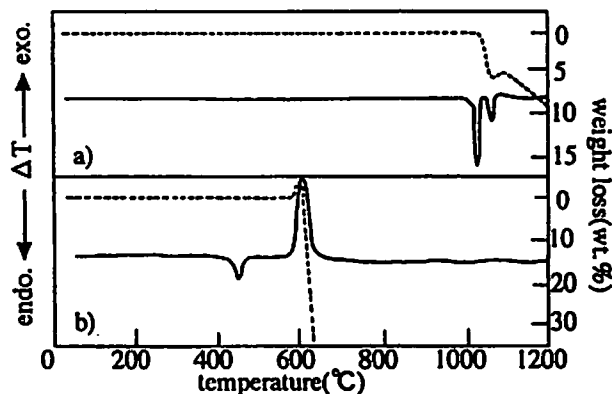
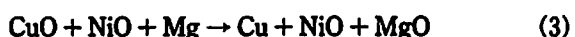


Fig. 5 DTA and TG curves of the mixtures of (a) CuO and NiO, and (b) CuO, NiO and Mg/Al
a) CuO:NiO=80:20 (by wt.)
b) CuO:NiO:Mg/Al=50:10:40 (by wt.)
Sample weight; 10mg, heating rate; 10°C/min.
----- ; TG ——— ; DTA

3.2.2 酸化銅 (II), 酸化ニッケルとマグナリウムの三成分系発音剤の熱反応性について

次に, 金属酸化物 (酸化銅 (II) と酸化ニッケル) の二成分混合物の DTA, TG を Fig. 5 (a) に示す。Fig. 5 (a) より, 酸化銅 (II) は, 単体では (Fig. 2 (a)) 1190°C まで熱的变化は認められなかったが, 酸化銅 (II) と酸化ニッケルの二成分系では 1140°C で吸熱ピークが認められ, 酸化ニッケルと混合することにより融点が低下していることが確認された。TG では同温度より, 重量減少が認められ, 融解した酸化銅 (II) が蒸発しているものと考えられる。

Fig. 5 (b) に, 金属酸化物 (酸化銅 (II) : 酸化ニッケル=90 : 10) : マグナリウム=50 : 50 の重量比で混合した三成分系の DTA, TG を示す。Fig. 5 (b) より, 590°C 付近で DTA の急激な発熱と TG の急激な減少が認められた。この DTA の発熱は試料の酸化還元反応である。TG の急激な減少は, 反応が激しすぎて試料セルが吹き飛び重量減少となって現れたものと考えられる。反応を検討するためにセル内の残留物を粉末 X 線回折で測定した結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 より, 酸化銅 (II) は金属銅に還元され, 酸化ニッケルは酸化ニッケルのままで, 反応に関与せず, 酸化ニッケルは酸化銅 (II) の融点を下げるための融剤的な役割を果たしたものである。このときの反応式を (3), (4) 式に示す。



3.3 酸化銅 (II), 酸化ニッケルとマグナリウム三成分系混合物の発音について

酸化銅 (II), 酸化ニッケルおよびマグナリウム三

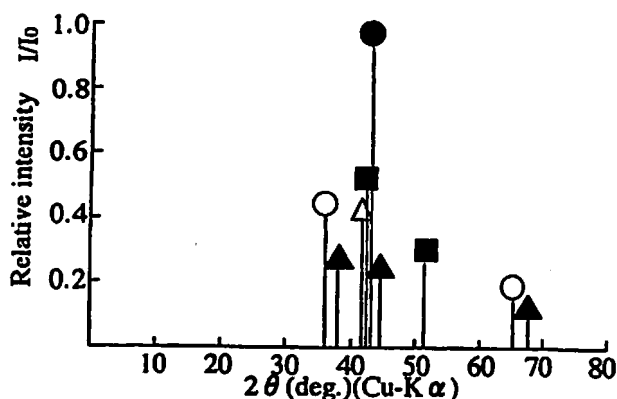


Fig. 6 X-ray powder diffraction of CuO-NiO-Mg/Al mixture heated up to 620°C
●:MgO, ▲:MgAlO, ○:MgAl₂O₄, ■:Cu, △:NiO

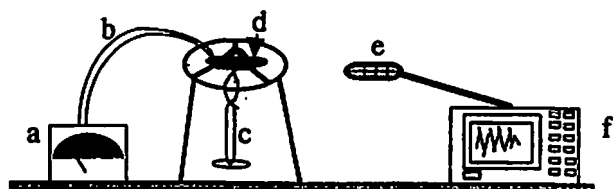


Fig. 7 Apparatus for sound producing system
a; thermometer, b; thermocouple, c; gas burner, d; cell, e; microphone, f; FFT analyser

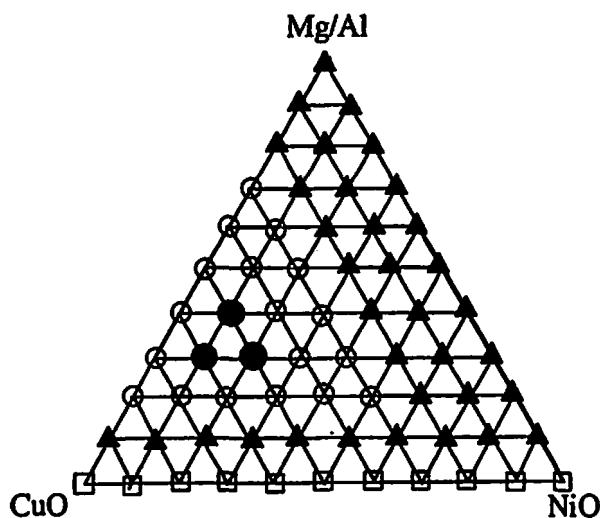


Fig. 8 Explosive composition in the CuO-NiO-Mg/Al system
●:explosive noise, ○:small clacking
▲:flash or smoke, □:no explosion

成分系混合試料の発音を確認するために、Fig. 7の装置を用い、試料100mgを舟形セルに入れ、ガスバーナーで加熱し、各混合比における発音の有無と発音した場合はその温度を確認し、ダイアグラム上に記したものをFig. 8に示す。測定結果は、●;爆発音、○;小

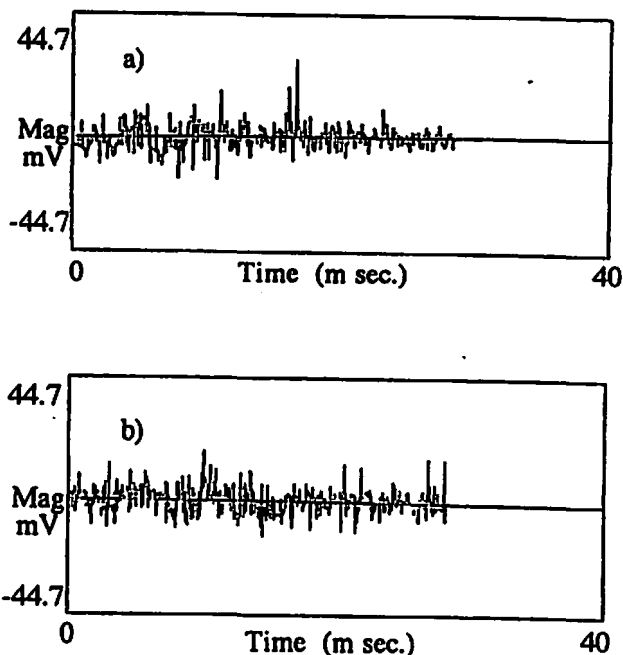


Fig. 9 Noise level by FFT analyzer for Pb₃O₄-Mg/Al and CuO-NiO-Mg/Al mixtures
Composition; a) Pb₃O₄-Mg/Al=90:10 (by wt.), b) CuO-NiO-Mg/Al=50:10:40 (by wt.)

い破裂音、▲;発火または発煙、□;反応無しの4つの基準で示す。Fig. 8より、図の最下部(CuOとNiO系)では、反応しなかった。これは、還元剤であるマグナリウムが含まれておらず、酸化還元反応が起こらないからである。最も激しい爆発音が生じたのは、酸化銅(Ⅱ):酸化ニッケル:マグナリウム=50:10:40, 50:20:30, 60:10:30であり、この周辺に小さい破裂音や発火または発煙の領域がある。発音した温度は、全ての試料で590℃付近であった。このことより、激しい発音を生じる条件として、マグナリウムは30~40%、酸化剤の金属酸化物の比率は、酸化銅(Ⅱ)を主体(80~90%)として、少量の酸化ニッケル(20~10%)を加えたものが好ましいことが判った。

以上の発音測定の結果と、3.1.2のホットサーモカップルによる融点測定の結果より、金属酸化物の比率は酸化銅(Ⅱ):酸化ニッケル=90:10, 80:20の比率が融点降下が大きく、また、これを用いた発音体は、激しい発音を生じることが確認された。

3.4 発音の測定について

発音を生じた酸化銅(Ⅱ):酸化ニッケル:マグナリウム=50:10:40重量比混合物と従来の発音体の発音剤である、鉛丹:マグナリウム=90:10重量比混合物の発音をFFTアナライザーで測定した結果をFig. 9に示す。両混合物とも、発音の大きさはほとんど変わらず、発音温度は両試料とも590℃であった。FFT

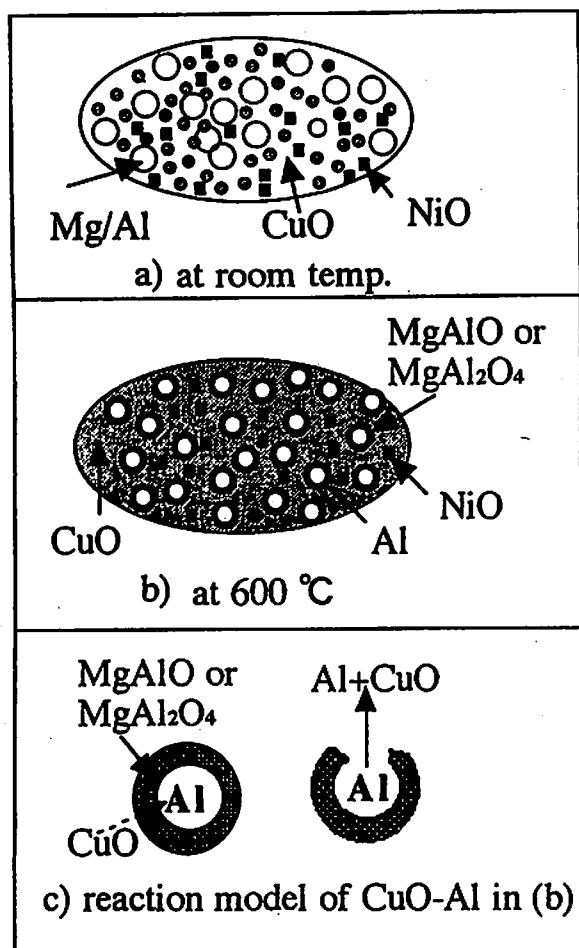


Fig. 10 Reaction model of CuO-NiO-Mg/Al sound composition

アナライザーの波形は連続する破裂音が認められた。爆発音であれば、波形は減衰形であるので、この粉体混合物では瞬間的な爆発反応は起さず破裂音の連続であることがFFTアナライザーの波形より確認された。

3.5 発音機構について

Fig.10に、金属酸化物とマグナリウムとの爆発反応について図解する。Fig.10 (a) の室温で混合された酸化銅(II)と酸化ニッケルとマグナリウムの混合物は加熱により空気中の酸素で酸化され、その酸化熱で酸化銅(II)が融解後蒸発する(Fig.10b)。蒸発した酸化

銅(II)は酸化皮膜(MgAlO , MgAl_2O_4)で覆われたアルミニウムと激しく反応し、そのときに酸化皮膜を破壊する(Fig.10c)。酸化ニッケルは、直接反応には関与していないが酸化銅(II)の蒸発温度の低下に寄与しているものと考えられる。

4. 結 論

以上の結果より、以下のことが結論される。

- 1) 酸化銅(II)-酸化ニッケル-マグナリウムの三成分混合系で鉛丹を使用しない新しい発音剤を開発した。その発音剤の三成分混合比は、酸化銅(II):酸化ニッケル:マグナリウムの重量比で50:10:40, 50:20:30, 60:10:30であり、約590℃で発音した。
- 2) 発音機構は、先ず、マグナリウム中のマグネシウムが酸化され、次にマグナリウム中のアルミニウムが表面が酸化される。このマグネシウムの酸化熱で、酸化銅(II)が蒸発し、酸化皮膜で覆われたアルミニウムとテルミット反応を起こし、このときに酸化皮膜を破壊し発音を生じる。この場合、酸化ニッケルは、酸化銅(II)の蒸発温度を低下させる融剤的作用をするものと考えられる。

この論文は、火薬学会1996年度春季研究発表講演会で発表したものをまとめたものである。

文 献

- 1) 和田攻, 沼田真, 荒木峻, 「環境科学事典」, 東京化学同人, (1985), p882
- 2) 古賀道生, 松本勝, 吉永俊一, 九州産業大学研究報告, 32, p135, (1995)
- 3) 日本金属学会編, 「金属データブック」, 丸善, (1984), p.425
- 4) 古賀道生, 松本勝, 永石俊幸, 吉永俊一, 火薬学会誌, 55, p80, (1994)
- 5) 日本化学会編, 「化学便覧」, 丸善, (1984), p.127
- 6) R. A. Mercer, R. P. Miller, J. Sci. Instrum., 40, 352 (1963)
- 7) 日本化学会編, 「化学便覧」, 丸善 (1984), p.166

Thermal behavior of the mixtures of copper oxide, nickel oxide and magnalium

by Michio KOGA*, Masaru MATSUMOTO*, Akira MIYAHARA**
and Shunichi YOSHINAGA*

Sound composition of fireworks are made of red lead and magnalium (weight ratio 9:1). Lead is known to be harmful metal for human health. In this study, to the use of the mixture of copper oxide(II) and nickel oxide was studied instead of red lead as oxidizer, and the following results are obtained.

- 1) The mixtures of copper oxide(II), nickel oxide and magnalium(5:1:4 by weight) produced explosive sound when heated at 590°C.
- 2) The main reaction of producing explosive sound is the thermite reaction of copper oxide(II) with aluminum which is covered with alumina and aluminate.
- 3) Though nickel oxide does not react with magnalium, it act as a fusing agent to lower the melting point of copper oxide(II).

(*Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University 3—1, Matsukadai 2-Chome, Higashi-ku, Fukuoka 813, Japan

**Japan Pyrotechnics Association, 18—17, Kisseyou, Ishimaki Nishikawa, Toyohasi, Aichi 441—11, Japan)