

タイム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3報)

—酸化剤—可燃剤系組成物の燃焼挙動におよぼす可燃剤の種類の影響—

伊藤 葵*, 三浦真一*, 田村昌三*, 吉田忠雄*
村永浩太郎**, 安部隆幸**, 森崎 繁***

可燃剤の燃焼の激しさにおよぼす影響を比較するため、酸化剤として硝酸カリウムを選び、種々の異なる可燃剤を用いた硝酸カリウム—可燃剤系組成物について改良型タイムプレッシャー試験法により燃焼挙動を調べた。煙火原料組成物についても、同様にその燃焼の激しさを調べた。

その結果、各可燃剤の燃焼の激しさにおよぼす影響についての知見を得た。すなわち、赤燐およびアルミニウム粉末は激しい燃焼を示すが、イオウは着火感度は大きい、燃焼はそれほど激しくないといえる。また、煙火原料組成物として可塩素酸カリウム—アルミニウム—硫黄系のものは着火感度、摩擦感度も高いが、燃焼も極めて激しいことがわかった。

1. はじめに

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する方法として改良型タイムプレッシャー法 (T-P 法) が有効であること¹⁾、また、T-P 法による酸化剤—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²⁾については既に報告した。

本報告においては、酸化剤として硝酸カリウムを用い、硝酸カリウム—可燃剤系組成物の燃焼の激しさにおよぼす可燃剤の種類の影響について検討した結果を述べる。また、各種の酸化剤と可燃剤とからなる煙火原料組成物の燃焼の激しさについても述べる。

2. 実験方法

2.1 試料

着火剤は前報³⁾同様に鉛丹と珪素を重量比で7:3

の割合で混合したものを1g用いた。また酸化剤と可燃剤は市販の試薬—級品を用い、それらの試験直前に測定した粒度分布はTable 1に示す。酸化剤—可燃剤系組成物は前報¹³⁾同様に遠隔操作が可能な小型混合機を用いて所定量の酸化剤と可燃剤を3分間混合することにより調整した。

2.2 試験方法

第1報¹⁾で述べた標準試験条件により、燃焼により発生する圧力が100 psi から300 psi および300 psi から500 psi に到達するのに要する時間を測定し、圧力上昇の速さから燃焼の激しさを評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 硝酸カリウム—可燃剤系組成物の燃焼の激しさにおよぼす可燃剤の種類の影響

酸化剤—可燃剤系組成物のT-P法による圧力上昇の速さは、他の関連試験法同様、酸素バランスが0の付近で最大となるので³⁾、REITP-2法³⁾により酸素バランスが0となる組成での KNO_3 —可燃剤系組成物の燃焼の激しさを調べた。結果はTable 2に示す。

Table 2より、圧力上昇の速さからみた燃焼の激しさにおよぼす可燃剤の種類の影響について次の知見を得た。

- (i) 可燃剤として赤燐は著しく激しい燃焼を示し、次いで、アルミニウム粉末が激しい燃焼を示す。

昭和60年10月11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7383

**日本カーリット㈱ 保土ヶ谷工場管理部
〒240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区仏向町 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

Table 1 Particle size distribution of oxidizers and combustibles.

Substances	Particle size distribution (wt. %)							
	-24	24-32	32-42	42-60	60-100	100-150	150-200	200-(mesh)
Red phosphorus	55.9	21.6	17.8	4.1	0.7	0	0	0
Al powder	0.	0	0	0	0	3.5	19.2	77.3
Hemp charcoal	0	2.3	32.0	34.7	20.1	10.9	0	0
Cellulose A	0	0.2	0.6	74.1	21.7	0.4	1.4	1.6
Activated charcoal	0	0.6	0.6	1.2	29.9	41.1	17.4	9.3
Wood flour	0	0	0.	38.4	54.5	3.2	1.4	2.6
Si	0	0.4	20.6	35.0	30.6	8.0	2.4	3.0
S	0	7.4	6.7	8.2	15.7	41.4	20.5	0.1
Ti (80 meshes pass)	0	0	0	0	3.8	29.0	29.2	37.9
C ₁₀ H ₈	70.7	12.2	6.0	4.9	0.9	0.8	4.4	0.2
NH ₄ ClO ₄	5.2	0.8	1.0	2.1	19.5	45.6	7.9	17.8
KClO ₄	0	0	0	0	0	0.4	4.2	95.4
KClO ₃	0	0	0	0	0	2.9	10.6	86.5
KNO ₃	1.3	1.3	1.3	1.6	3.9	7.5	21.6	61.3
Sr(NO ₃) ₂	11.3	3.3	5.7	20.3	39.1	20.3	0.	0
Ba(NO ₃) ₂	87.7	7.3	3.1	1.2	0.6	0.2	0	0
Pb ₃ O ₄	0	0	1.0	19.0	69.7	6.5	1.4	2.5

(2) 前報²⁾で酸化剤の燃焼の激しさを比較するとき可燃剤として用いたセルロース A は、その燃焼の激しさからは、赤燐、アルミニウム粉末、麻炭より小さく、活性炭、木粉程度であり、ケイ素、硫黄、チタン、ナフタレンに比べて大きいといえる。

これらの結果から、前報²⁾で示したように、セルロース A を可燃剤として用いたとき、酸化剤との混合組成物の燃焼の激しさの評価が困難なものについても、より激しい燃焼をおこさせる可燃剤を用いることにより、酸化剤の燃焼の激しさの比較が可能となろう。

3.2 煙火原料組成物の燃焼挙動

煙火原料組成物について T-P 法による圧力上昇の速さから燃焼の激しさを比較検討した。圧力上昇の速さは試料量に比例する¹⁾ので、極めて激しい燃焼をおこす可能性のあるものについては、1g の試料を用いて試験を行った。結果は Table 3 に示す。

Table 3 より麻炭を可燃剤とした場合の酸化剤の燃焼性におよぼす影響を比較できる。すなわち、可燃剤としてセルロース A を用いた場合²⁾と同様に、酸化剤としてオキソハロゲン酸塩は激しい燃焼を示し、特に

可塩素酸アンモニウムの場合が顕著である。また、ここでは可燃剤として、セルロース A に比べてより激しい燃焼を示す麻炭を用いているため、混合組成物の燃焼がかなり激しくなっている。例えば、混合組成物の圧力上昇が 100 psi から 300 psi に到達するのに要する時間は、Sr(NO₃)₂-セルロース A 系では約 190 msec であるのに対して、Sr(NO₃)₂-麻炭系では約 14 msec とかなり短くなっている。KClO₄-Al-Ti 系の煙火原料組成物は、試料量が 1g でも極めて激しい燃焼を示す。

3.3 関連試験法によるデータとの比較

煙火原料組成物の T-P 法による燃焼の激しさを他の関連試験法によるデータと比較検討した。

3 種の煙火原料組成物についての各種試験法による結果について Table 4 に示した。

Table 4 より 3 種の煙火原料組成物の特性についての知見が得られる。ここで注目すべきことは硫黄を含む KClO₄-Al-S 系組成物は KClO₄-Al-Ti 系組成物に比べて、着火感度および摩擦感度も、T-P 法による圧力上昇の速さからの燃焼も激しい。この硫

Table 2 Effects of combustibles on the deflagration properties of the KNO_3 -combustible mixtures by the revised time-pressure test

Combustible (wt. %)	Igniter (g)	Time (m sec)	
		100—300 psi	300—500 psi
Red phosphorus 30	1	0.057	0.006
Al powder 35	1	1.1	0.5
Hemp charcoal 13	1	10.0	4.0
Cellulose A 20	1	48.7	35.5
	20	55.5	19.7
Activated charcoal 20	1	64.2	22.4
Wood flour 20	1	65.3	21.8
	20	74.5	48.0
Si 30	1	97.2	
	30	62.0	17.0
S 21	1	96.5	
Ti (80 meshes pass) 38	1	Slow decomposition	
	38	52.0	
Naphthalene 20	1	No ignition	
	20	No ignition	
	20	Slow decomposition	

Igniter : Pb_3O_4 (70 wt. %) + Si (30 wt. %)

Firing method : nichrome wire method from lower side

Sample : prepared by mixing for 3 minutes, 5 g

Rupture disc : brass, 0.15 mm in thickness

黄含有系の T-P 法による結果に 100~300 psi の圧力上昇時間では他の 2 種と差異が認められず、その燃焼の激しさに関する傾向は観察されないが、硫黄含有系では圧力上昇が 300 psi を超えるあたりで急激となるため、圧力上昇が 300 psi から 500 psi に到達する時間をとることにより、その燃焼の激しさを知ることができる。この意味からも T-P 法による燃焼の激しさの評価法としては Turner らにより提案された^{5) 6)} 圧力上昇が 100~300 psi の時間のみならず、300~500 psi の時間もとっておく必要があろう。

4. まとめ

改良型 T-P 法により種々の可燃剤についての KN O_3 -可燃剤系組成物および煙火原料組成物の燃焼の激しさを圧力上昇の速さから検討した。その結果、用いた可燃剤のうち、赤燐は著しく激しい燃焼を示し、次いで、アルミニウム粉末、麻炭が激しい燃焼を示す。

前報²⁾で酸化剤の燃焼の激しさの評価に可燃剤として用いたセルロース A は活性炭、木粉とほぼ同程度

で、前述の可燃剤より燃焼の激しさの程度は小さい。また、煙火原料組成物として KClO_4 -Al-Ti 系および KClO_4 -Al-S 系は着火感度、熱感度、摩擦感度も高く、かつ、激しい燃焼を示すといえる。

謝 辞

本研究は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なった。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, 46 (1986)
- 2) 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, 17 (1986)
- 3) 大内博史, 宇田川玲子, 吉田忠雄, 安全工学, 22, 12 (1983)
- 4) 村永浩太郎, 伊藤 葵, 大内博史, 田村昌三, 吉

Table 3 Deflagration properties of pyrotechnic compositions by the revised time-pressure test.

Oxidizer (wt. %)	Combustible (wt. %)		Sample 1g Igniter 1g		Sample 5g Igniter 1g		Sample 5g Igniter 2g	
			Time (m sec)		Time (m sec)		Time (m sec)	
			100—300 psi	300—500 psi	100—300 psi	300—500 psi	100—300 psi	300—500 psi
NH ₄ ClO ₄ (90)	Hemp charcoal	(10)	1.3	0.4				
KClO ₄ (85)	"	(15)	3.2	1.0				
KClO ₃ (87)	"	(13)	4.6	1.9	0.6	0.3		
KNO ₃ (87)	"	(13)	5.0	3.1	10.0	4.0		
Sr(NO ₃) ₂ (88)	"	(12)	Vely slow decomposition		13.6	5.9		
Ba(NO ₃) ₂ (91)	"	(9)	No ignition		35.0	10.0	41.0	15.8
Pb ₃ O ₄ (96)	"	(4)			No ignition			
KNO ₃ (65)	Al powder	(35)	4.5	5.0	1.1	0.5		
			6.8	8.7				
KNO ₃ (62)	Ti (80 mesh pass)	(38)			Slow decomposition		52.0	—
KClO ₄ (72)	Al (14) + Ti (80 mesh pass)	(14)	0.6	0.1				
KClO ₄ (72)	Al (14) + Ti (10—30 mesh)	(14)	0.7	0.2				
KClO ₄ (67)	Al (20) + S	(13)	0.6	0.03				

Igniter : Pb₃O₄ (70 wt. %) + Si (30 wt. %)

Firing method : nichrome wire method from lower side

Sample : prepared by mixing for 3 minutes, 1g or 5g

Rupture disc : brass 0.15 mm in thickness

Table 4 Comparison of the revised time-pressure test data with their related test data for the pyrotechnic compositions.

Oxidizer (wt. %)	Combustible (wt. %)	Time-pressure* 1/dt (m sec ⁻¹)		2Q REITP 2 ^b (kcal/g)	MKIII Ballistic mortar test ^c B' value	BAM Cerium- iron spark test ^c	BAM Ignition test ^c	Drop hammer test ^d		Friction test ^d	
		100—300 psi	300—500 psi					Height (cm)	Explosion	Weight (kg)	Ignition
KClO ₄ (72)	Al (14) Ti (10—30 mesh) (14)	1.6	9.2	1.67	88	0/5	1/5	40	1/6	8	1/6
KClO ₄ (72)	Al (14) Ti (80 mesh pass) (14)	1.5	5.7	1.67	88			40	1/6	16 12	2/5 0/6
KClO ₄ (67)	Al (20) S (13)	1.6	33.3	1.71	97	1/5	4/5	50 40	2/6 0/6	2	1/6

*Data were obtained under the standard conditions except for sample 1g.

田忠雄, 村井 一, 火薬と保安, 16, (2), 9 (1984); 16, (3), 10 (1984)

6) B. C. Turner, "The Time/Pressure Test Part 1 Design and Experimental Method", RARDE (1972)

5) B. C. Turner, OECD-IGUS Committee Paper (1984)

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

**Effects of Combustibles on the Deflagration
Properties of the KNO_3 -Combustible Mixtures**

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

We have examined the deflagration properties of the KNO_3 -combustible mixtures and pyrotechnic compositions by using the revised time-pressure test.

As the result, we have obtained some finding with the effect of each combustible on the deflagration properties of its mixtures with KNO_3 . Namely, red phosphorus and aluminium powder can be powerful combustibles giving violent deflagration. However, sulfur may not give violent deflagration, although its mixtures with oxidizing agents are high by sensitive to ignition. We can also say that the KClO_4 -Al-S mixture should not only be sensitive to ignition, heat and friction but also have a violent deflagration property.

(*Dept. of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113.

**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.)