

平玉薬の熱及び機械的作用に対する感度について

永石俊幸*, 松本 勝*, 吉永俊一*, 松浦義久*
 宮原 章**, 畑中修二**

平玉薬の熱及び機械的作用に対する感度を明らかにするために、その主成分である KClO_3 と P の混合系およびこれに S や Sb_2S_3 を添加した混合系について、熱分析、衝撃感度試験、摩擦感度試験をおこなった。

KClO_3 と P の反応は S を添加すると、より低温側から開始し、熱的に鋭感になる。

KClO_3 と P の混合物は他の KClO_3 と還元剤 (S , As_2S_3 および Sb_2S_3 など) の混合物にくらべて、機械的作用に対する感度は非常に大きい。

S や Sb_2S_3 を添加すると機械的作用に対する感度は低下する。特に S 添加の場合は Sb_2S_3 添加の場合より摩擦感度はかなり低い。これは S の融点が Sb_2S_3 に比べてかなり低いことに起因しているようである。このように熱分析の結果にもとづいて摩擦感度試験の結果をある程度説明できることがわかった。

1. 序 論

平玉 (paper sheet cap)¹⁾ は巻き玉と同様に玩具用ピストルなどにより発火させて、その爆発音を楽しむ玩具用煙火である。

その成分は塩素酸カリウム (含量 50~70%, 以下 KClO_3 と記す)、赤燐 (含量 8.5% 以下, P と記す)、および硫黄 (含量 25~36%, S と記す) であり、それに成形固化するために少量ののり剤 (カルボキシメチルセルロース, 以下 CMC と記す) を添加する。その他にも三硫化アンチモン (Sb_2S_3 と記す) や炭酸カルシウム等が添加されているものもある。成分からも明らかのように、平玉は非常に危険な混合物からできている。製造時の危険性も十分にあり、また使用時の危険性も大である。規定どおりに使用されていれば、単位量が微量であるので問題ないが、これを分解して中の粉末を寄せ集めて別の用途に用いたりすると非常に危なく、事故例も数多く報告されている⁴⁾。平玉に関係した事故件数とその内容については本誌に詳しく報告されている^{2), 3)}。一方、平玉の危険性についての実験報告は本誌も含めて二~三報告がなされている^{5) 6) 7)}。5), 6) は平玉としての危険性の評価についての

実験結果で、主に機械的作用に関するものである。7) は本報告とほぼ同じ内容の実験をおこなっているが、結果のみしか報告されていない。すなわち、個々の成分にたらず、それぞれの成分が平玉の危険性とどの様にかかわっているか、そして系の熱反応との関連性についてはふれられていない。また、 KClO_3 と各種の酸や塩類との混合物の機械的、熱的作用については文献 5), 7), 8) において報告されている。特に文献 8) においては本報告と関連した物質として S、鶏冠石 (As_2S_3) および Sb_2S_3 などがとりあげられており、熱的作用と機械的作用について詳しく述べられている。

KClO_3 と P の混合系の熱反応については 7) 以外には見当たらない。7) については反応の解析がなされていない。本報告は KClO_3 と P の混合系の熱反応性と機械的感度を明らかにし、更に第三成分として S や Sb_2S_3 を添加したときに熱的、機械的作用にどのような影響を与えるかを検討したものである。

2. 実 験

2.1 試 料

KClO_3 : 市販一般で、90 wt% 以上が $105\mu\text{m}$ 以下であるような粒度分布をもつ試料を用いた。純度は JIS-K1429 によって 99% であった。不純物として、X線回折や蛍光 X線回折により KCl と Fe が認められた。

P: 工業用で 95 wt% 以上が $75\mu\text{m}$ 以下であるような粒度分布を持つ試料を用いた。純度は JIS-K1448 によって 99% 以上であった。不純物として、微

昭和61年4月25日受理

*九州産業大学工学部工業化学科
 〒813 福岡県福岡市東区松香台 2-327
 TEL 092-681-1831 内線464

**日本煙火協会

〒183 東京都府中市押立町 1-13
 TEL 0423-65-9570

Table 1 Proportions of ingredients used for falling sphere and friction tests

KClO ₃ : P	KClO ₃ : P : S	KClO ₃ : P : Sb ₂ S ₃
95 : 5	78 : 3 : 19	78 : 3 : 19
91 : 9	76 : 5 : 19	76 : 5 : 19
87 : 13	74 : 8 : 18	74 : 8 : 18
83 : 17	72 : 10 : 18	72 : 10 : 18
	68 : 15 : 17	68 : 15 : 17
	64 : 20 : 16	64 : 20 : 16

(weight percent)

量の黄燐、燐酸、ホスフィン及び塩化物が認められた。

S : 工業用で90wt%以上が75μm以下であるような粒度分布を持つ試料を用いた。純度は常法⁹⁾によって99%以上であった。不純物としてケイ素や塩化物が認められた。

Sb₂S₃ : 工業用で99wt%以上が75μm以下であるような粒度分布を持つ試料を用いた。純度はSbの分析¹⁰⁾とSの分析¹¹⁾の両方から求めた結果、69%で不純物として遊離のSやSb₂O₃が認められ、その他にもアルミニウム、酸化ケイ素および硫酸塩が検出された。

2.2 示差熱分析 (DTA) と熱重量分析 (TG)

KClO₃ と P, KClO₃ と S, KClO₃ と S と P と Sb₂S₃ 系の熱反応を解析するために DTA と TG による熱分析をおこなった。用いた装置は島津製作所製の D TATG 同時測定装置の DT 30, TG 30-D および理学電機製の CN-8076 F 1 を使用した。測定は空気中と窒素中で行った。

2.3 X線回折

反応生成物の確認のために、X線回折の測定をおこなった。装置は理学電機製の粉末X線回折装置 RAD-3 A 型である。

2.4 電気伝導度

固体内の電子や原子の動きをみるために、KClO₃ や P, Sb₂S₃ の錠状の試料について電気伝導度の測定をおこなった。武田理研製のエレクトロメータ TR 11型の装置を用い、電極は径 10mm の白金電極を使用した。

2.5 衝撃感度試験

衝撃感度試験は産科科学製の起爆薬用の落球感度試験機を用いた。落球 (鋼製) の重さは 4g で、落高を変えて完爆、半爆を爆点とみなし、6 回の試験において 1 回爆発した点 (1/6 爆点) を求めた。そのときのエネルギーは落球の重量と落高の積に等しいとおい

た。試料の各成分比は表 1 と表 2 に示す。表 1, 2 には記載していないが、ノリ剤として CMC が外割で約 3% 含まれている。

Table 2 Proportions of ingredients used for falling sphere and friction tests

KClO ₃ : P : S	KClO ₃ : P : Sb ₂ S ₃
85 : 10 : 5	85 : 10 : 5
80 : 10 : 10	80 : 10 : 10
72 : 10 : 18	72 : 10 : 18
60 : 10 : 30	60 : 10 : 30

(weight percent)

2.6 摩擦感度試験

摩擦感度試験は産科科学製の爆薬用摩擦感度試験機 (BAM 式摩擦感度試験機¹¹⁾) を用い、衝撃感度試験と同じように 1/6 爆点を求めた。摩擦荷重負荷の補正は荷重変換器を使用して行った。摩擦棒や摩擦棒は J IS 仕様¹²⁾ である。

なお熱分析、衝撃感度試験および摩擦感度試験に用いた試料の組成比は重量比で、実際に用いられている平玉薬の組成に近いものである。

3. 結果と考察

3.1 熱分析

3.1.1 KClO₃

Fig. 1 (a) に DTA と TG の結果を示す。350℃ の吸熱ピークは KClO₃ の融点である。520~650℃ の間に二段階の発熱反応がある。TG ではそれに対応して重量減少を示す。最終的に 650℃ での減少率は 44% となった。X線回折によると中間体として KClO₄ が認められ、最終生成物として KCl が確認できた。以上を反応式で表すと、

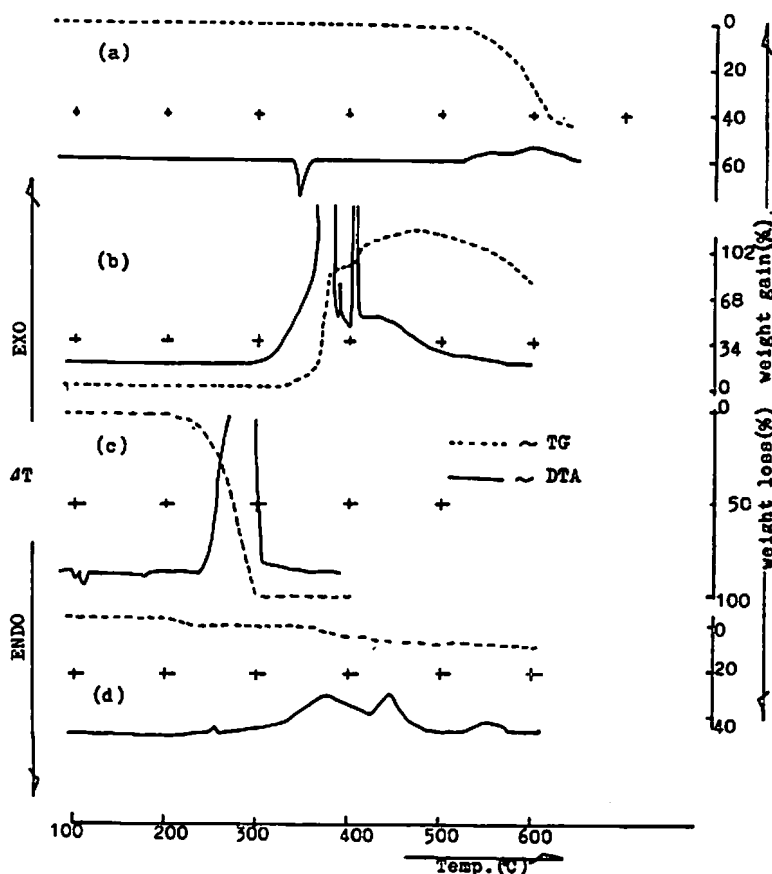


Fig. 1 DTA and TG curves of various ingredients in air (a) KClO_3 , (b) P, (c) S, (d) Sb_2S_3

350°C $\text{KClO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{KClO}_3 (\text{l})$

525~650°C $2 \text{KClO}_3 (\text{l}) \rightarrow \text{KClO}_4 (\text{s}) + \text{KCl} + \text{O}_2 (\text{g})$

$\text{KClO}_4 (\text{s}) \rightarrow \text{KCl} + 2 \text{O}_2 (\text{g})$

となり、総括反応式は $\text{KClO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{KCl} + 3/2 \text{O}_2 (\text{g})$ で理論重量減少率は46%で、ほぼ実験値に等しい。これらの結果は文献とも一致する^{13)~14)}。

Fig. 2に KClO_3 の電気伝導度の測定結果を示す。常温から200°Cまでは殆ど伝導性を示さないが、温度の上昇と共に伝導性は良くなる。すなわち文献8)によると担体として酸素を挙げているが、酸素を発生する以下の温度からもうすでに KClO_3 固体中を酸素が移動していることがわかる。

3.1.2 P

DTAとTGの結果をFig. 1 (b)に示す。DTAからPは365~400°Cに急激な二段の発熱反応を示しその時の重量増加率は113%であった。500°CよりTGは減少を示し、DTAはなだらかな吸熱を示す。X線回折は300~500°Cでは明確なX線パターンを示さず、

この間の物質の確認は出来なかった。500°C以上では P_2O_5 が認められた。以上の結果から次のような熱変化を考えることができる。

360~370°C $2 \text{P} (\text{s}) + 3/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{P}_2\text{O}_3 (\text{s})$

400~420°C $\text{P}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{P}_2\text{O}_4 (\text{s})$

420~450°C $\text{P}_2\text{O}_4 (\text{s}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 (\text{s})$

500°C~ $\text{P}_2\text{O}_5 (\text{s}) \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 (\text{g})$ (昇華)

Pの総括反応式、 $2 \text{P} (\text{s}) + 5/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 (\text{s})$ に基づいて計算した重量増加率は113%で、実験値と良く一致している。電気伝導度はFig. 2に示すが、0に近く温度による変化は殆んどない。

3.1.3 S

Fig. 1 (c)にDTAとTGの結果を示す。DTAは100, 110, 170°Cに吸熱ピークを、240~300°Cに大きな発熱ピークを示す。TGは230°Cから減量を開始している。X線回折からは生成物の確認はできなかった。文献によると¹⁶⁾、Sの熱変化は次のようにあらわすことが出来る。

100°C $\text{S} (\alpha) \rightarrow (\beta)$

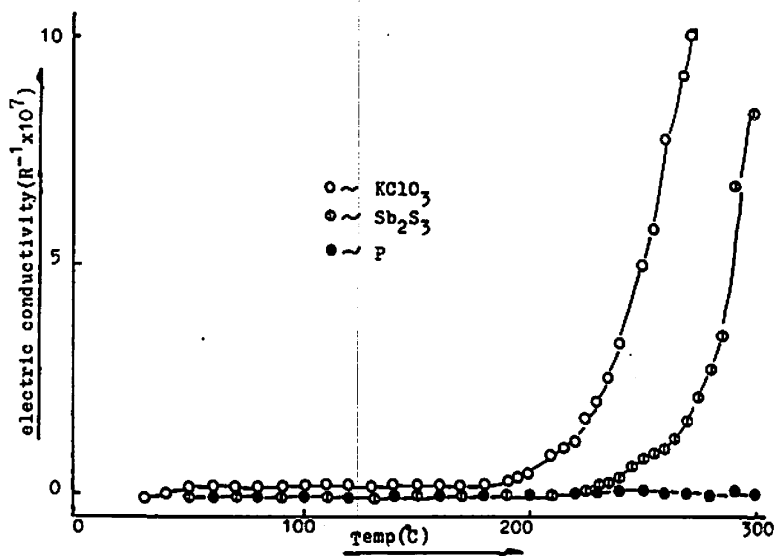


Fig. 2 Electric conductivity measurement of ingredients in air

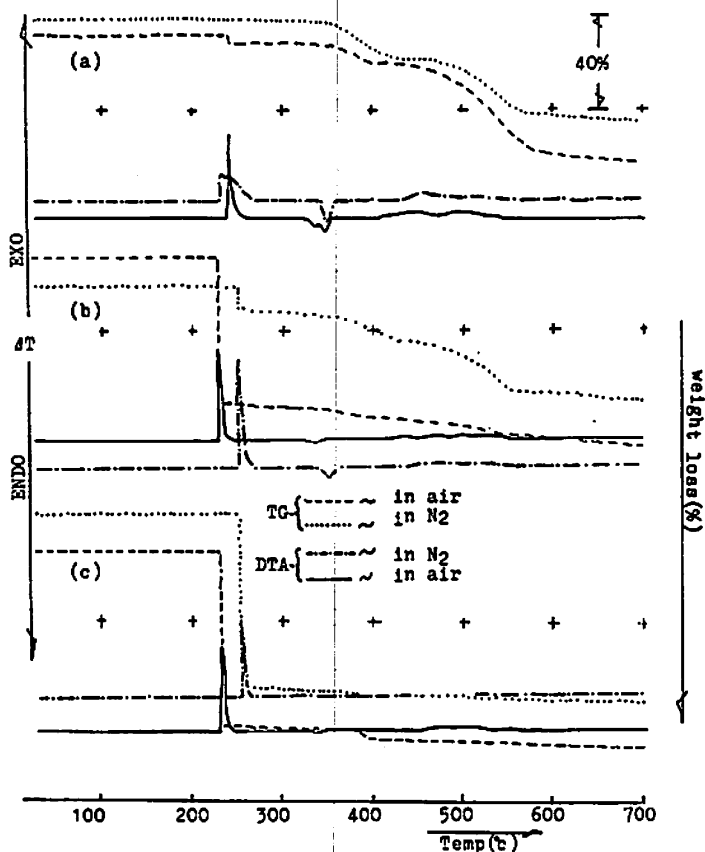


Fig. 3 DTA and TG curves of the mixtures of $KClO_3$ -P
(a) $KClO_3 : P = 97 : 3$, (b)

110°C S(β) $\rightarrow$ S(λ): 融点

170°C S(λ) $\rightarrow$ S(μ)

240~300°C S(l)+O₂(g) $\rightarrow$ SO₂(g)

Sの電気伝導度はSが110°Cで融解するので測定していない。

3.1.4 Sb₂S₃

Fig. 1 (d)にDTAとTGの結果を示す。240°Cの小さな発熱は不純物のSの燃焼である。380, 440, 560°Cに広い吸熱帯がみられる。DTA曲線は先に発表したもの¹⁵⁾とすこし異なるが、X線回折によると生成物の温度分布はほぼ一致している。よってSb₂S₃の熱変化は次のようになる。

260°C Sb₂S₃(s)+9/2 O₂(g) $\rightarrow$ Sb₂S₃(s)+3S O₂(g)

400°C~ Sb₂O₃(s)+1/2 O₂(s) $\rightarrow$ Sb₂O₄(s)

500°C Sb₂S₃(s) $\rightarrow$ Sb₂S₃(l): 融点

600°C~ Sb₂O₄+0.5 O₂ $\rightarrow$ Sb₂O₃

Sb粉末の酸化反応の実験によると¹⁶⁾Sb₂O₄からSb₂

O₃への酸化反応は報告されていない。始めの物質がSbとSb₂S₃で、異なる為か反応経路が異なる為であろう。電気伝導度はFig. 2に示すように220°C付近から増加している。即ち酸化反応開始以前から固体内では電荷担体(Sb, Sあるいは電子)が移動しているようである。

3.2 2成分系の熱変化

3.2.1 KClO₃とPの混合系

Fig. 3に混合系のDTAとTGを示す。空气中、窒素中ともDTAの発熱ピークは240~260°Cに鋭く現れている。TGも減量が急激で試料の一部が飛散しているようである。発熱ピークは窒素中においてほぼ10°C高温側に移行している。300°C以上ではKClO₃単体の熱変化と同じようであるが、分解温度はかなり低阻に移行している。これは生成したKClやP₂O₅による触媒作用であろう。X線回折により300°CでKClO₃, KClO₄, P₂O₅, およびKClが、800°CでKClとP₂O₅が確認された。以上のことより次のような反応

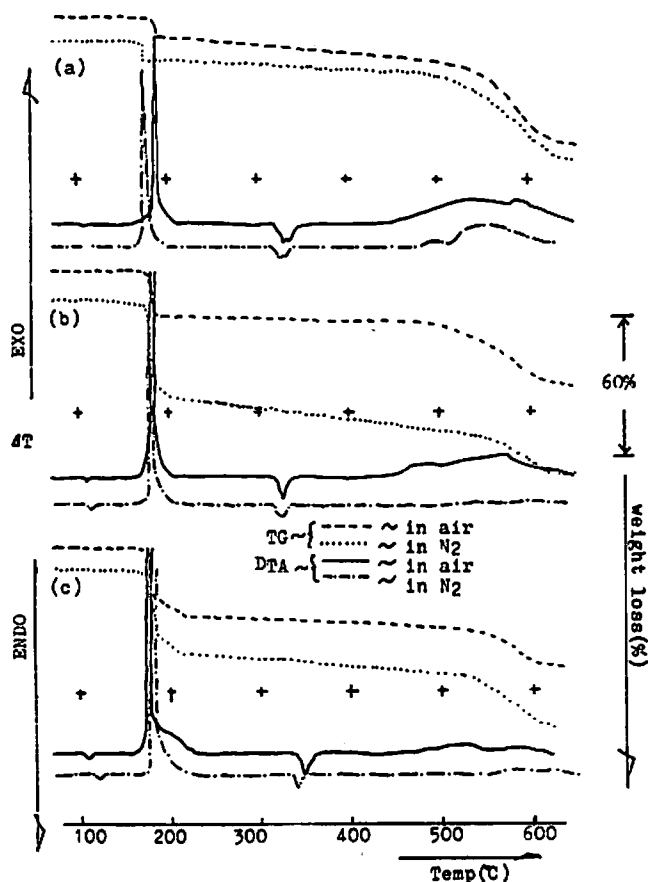


Fig. 4 DTA and TG curves of the mixtures of KClO₃-S
(a) KClO₃:S=95:5, (b)"=90:10, (c)"=80:20

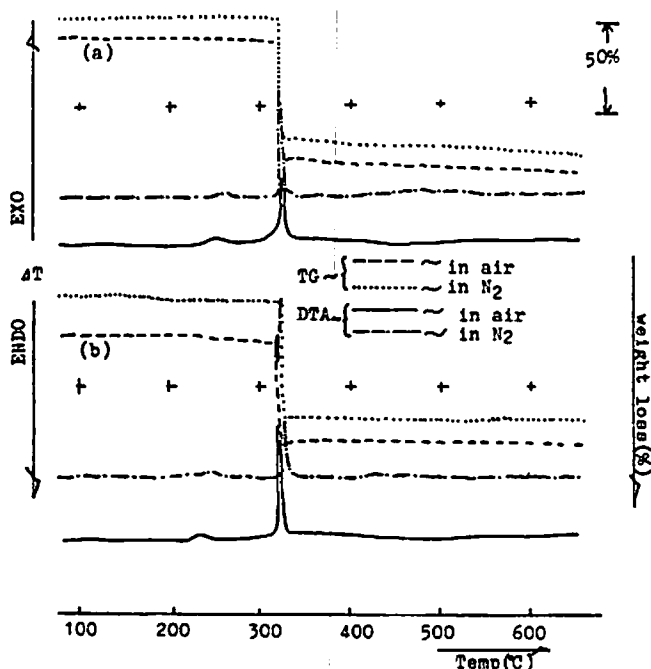
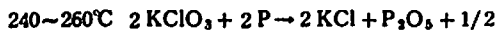


Fig. 5 DTA and TG curves of the mixtures of KClO_3 - Sb_2S_3 ,
(a) $\text{KClO}_3 : \text{Sb}_2\text{S}_3 = 64 : 36$, (b) $\text{KClO}_3 : \text{Sb}_2\text{S}_3 = 31 : 69$

式を考えることができる。



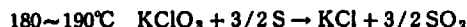
O_2 , Pの酸化反応



Pの含有量が多くなるとピークの高さは高くなるが、 KClO_3 とPの反応の化学量論比(重量比で10:2.4)を考慮するとPの酸化反応も起きているといえる。 KClO_3 の電気伝導度は 200°C をすぎたところから著しく増加しているが、このためにPの酸化反応(KClO_3 による)が低温で起こったと推測される。

3.3.2 KClO_3 とSの混合系

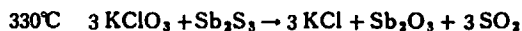
Fig. 4にDTAとTGの結果を示す。 $170 \sim 180^\circ\text{C}$ に大きな発熱ピークがある。雰囲気の影響は認められない。Sの割合が多くなると発熱ピークの高さも高くなる。 200°C 以上では KClO_3 の熱変化と一致する。この場合も生成したKClの触媒作用で若干低温側に移行している。 200°C で生成物としてKClのみが確認された。このことより次のような反応が考えられる。



170°C に液体Sの転移がみられるが、 KClO_3 の電気伝導度とその温度付近から増加し初めているのでSと KClO_3 の固体反応が生じたものと推測される。

3.3.3 KClO_3 と Sb_2S_3 の混合系

Fig. 5にDTAとTGの結果を示す。雰囲気によらず 330°C 付近に発熱ピークがある。 350°C 以上での熱変化はDTAやTGからは明確ではないが、 $500, 800^\circ\text{C}$ でのX線回折により生成物として KClO_4 , KCl , Sb_2O_3 , Sb_2S_4 , Sb_2O_5 が認められた。よって次のような反応が考えられる。



KClO_3 の熱分解

KClO_3 , Sb_2S_3 とも電気伝導度は反応温度よりかなり低温から増加しているが、反応する迄に至っていない。しかし、Fig. 1 (d)のDTAから Sb_2S_3 の酸化反応が始まる温度付近から混合系の反応がおきている。

以上、2成分系の熱変化を考察してきたが、いずれも KClO_3 とP, Sあるいは Sb_2S_3 との反応が起きており、その反応温度はS, P, Sb_2S_3 の順に高くなった。

3.3 KClO_3 とPの混合系へのSあるいは Sb_2S_3 の添加効果(三成分系の熱変化)

Fig. 6 (a), (b)にSを添加したときの、(c), (d)に Sb_2S_3 を添加したときのDTAとTGを示す。図からS添加ではFig. 4にみられるように、 KClO_3 とSの反応が起こる温度で急激な発熱ピークがあり、 Sb_2S_3 添加の場合はFig. 3と同様に KClO_3 とPの反応が

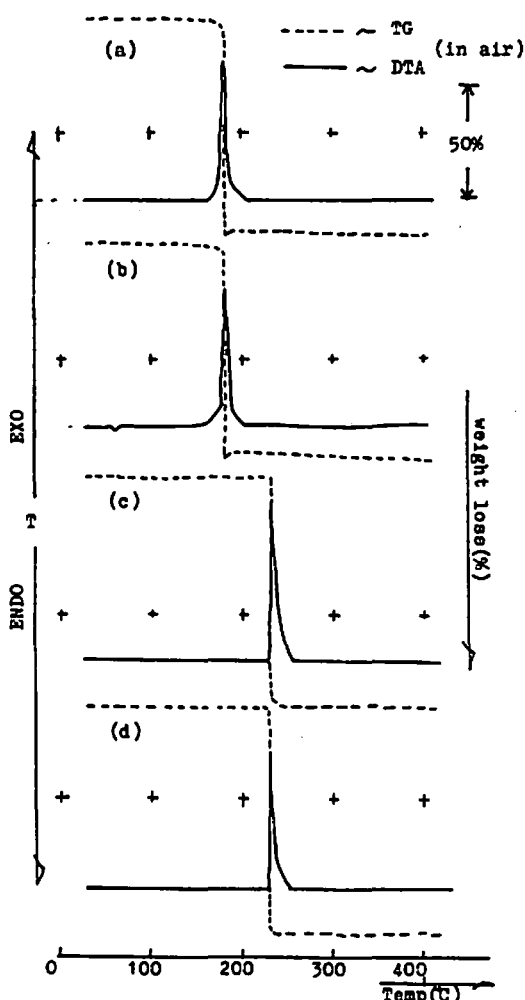


Fig. 6 DTA and TG curves of the mixtures of
(a) KClO_3 : P : S = 70 : 20 : 10,
(b) " = 72 : 10 : 18
(c) KClO_3 : P : Sb_2S_3 = 79 : 10 : 11
and (d) " = 60 : 10 : 30

起こる温度で急激な発熱ピークがある。X線回折から、急激な発熱ピークをすぎた 300°C において、S 添加のときは、 KClO_3 と S および KClO_3 と P の反応で見い出される生成物が確認された。また Sb_2S_3 添加の場合は KClO_3 と P 及び KClO_3 と Sb_2S_3 の反応で生成する物質が確認された。すなわち、S 添加の場合はまず KClO_3 と S の反応が起こり、その発熱により系の温度が上昇して KClO_3 と P の反応が誘発されたといえる。また Sb_2S_3 添加では KClO_3 と P の反応が起こり、それによって KClO_3 と Sb_2S_3 の反応が引き起こされたといえる。以上のことから、S を添加することにより、 KClO_3 と P の反応は低温側に移動し、 Sb_2S_3

S₂ 添加ではその効果は認められない。しかし三成分は総て反応に関与していることがX線回折から明らかである。

3.4 衝撃感度試験

Fig. 7 (a), (b) にその結果を示す。 KClO_3 -S や KClO_3 - AS_2S_3 の場合と比較すると¹⁾、はるかに感度が高いことがわかる。(a) 図はPの含有率の影響を示している。Pの含有率が高くなると感度はすこしずつ上がるが、ある程度以上になるとほぼ一定となる。またSや Sb_2S_3 の添加はPの含有率が低いとき、感度を下げているが、Pの含有率が高くなると、影響はなくなる。(b) 図はPの含有率を一定にしてSや Sb_2S_3 の添加効果を示したもので、添加率が高くなると感度は低下するが、Sと Sb_2S_3 の差異は明確でない。製造業者の話¹⁰⁾によると、衝撃感度についてはバインダー（本実験ではCMC）の影響が非常に大きいようである。この点については今後の課題である。これらの添加剤は衝撃感度においては単なる希釈剤としての役割しか持っていないようである。

3.5 摩擦感度試験

Fig. 8 (a), (b) にその結果を示す。(a) 図はPの含有率の影響をみたものであるが、衝撃感度と同様な結果である。またSを添加したほうが Sb_2S_3 添加よりも感度は低下している。これはPの含有率を一定にしてSや Sb_2S_3 の添加効果を示している(b)図と良く対応している。Sと Sb_2S_3 の添加効果の差異は衝撃感度試験では明確でなかったが、摩擦感度試験では明らかにSの添加が効果的であることは注目に値する。

3.6 熱及び機械的作用に対する感度

熱分析の結果から熱的感度は KClO_3 -S > KClO_3 -P > KClO_3 - Sb_2S_3 の順になった。また機械的感度に対しては、 KClO_3 -P $\gg$ KClO_3 -S, KClO_3 - Sb_2S_3 であった。 KClO_3 -S と KClO_3 -P の混合系に対する熱的感度と機械的感度の順位が入れかわっている。これはSの融解、転移などの吸熱相変化が比較的低温でおこること (Fig. 1(c)) と、それぞれの作用下において、試料へのエネルギーの与え方 (作用時間とエネルギー量) が異なることによる。すなわち、熱的作用の実験では吸熱変化がおこっても試料に継続的に熱エネルギーが供給されているのでその影響はない。しかし機械的作用の実験では短時間でしかも有限のエネルギーしか試料に与えられないので吸熱変化がおこればそれにエネルギーが消費されるので、発火の為のエネルギーはそれだけ減少し、結果として感度がおちることになる。 KClO_3 と P の混合物にSを添加したときも同様に考えられる。 Sb_2S_3 を添加したときは、 Sb_2S_3 の融解は高温でおこることと KClO_3 - Sb_2S_3 の反応温度

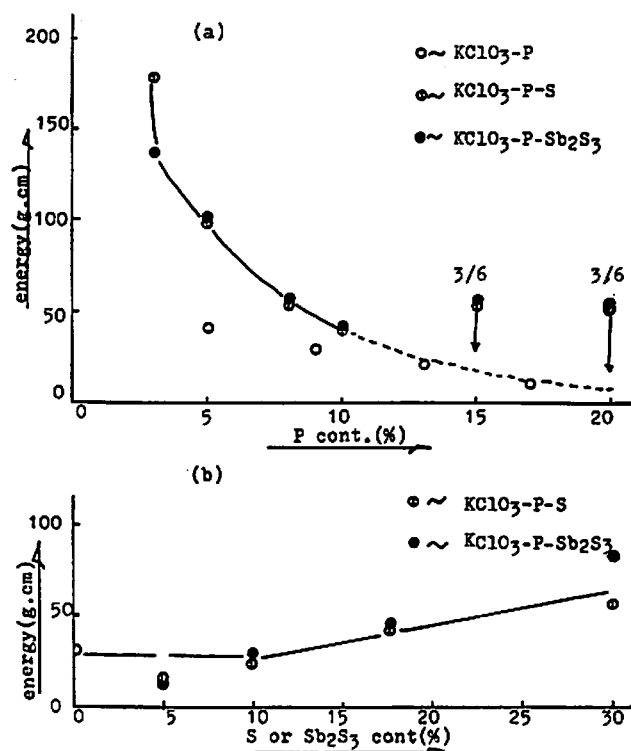


Fig. 7 Falling sphere test showing the effect of
(a) P content and (b) S or Sb_2S_3 content

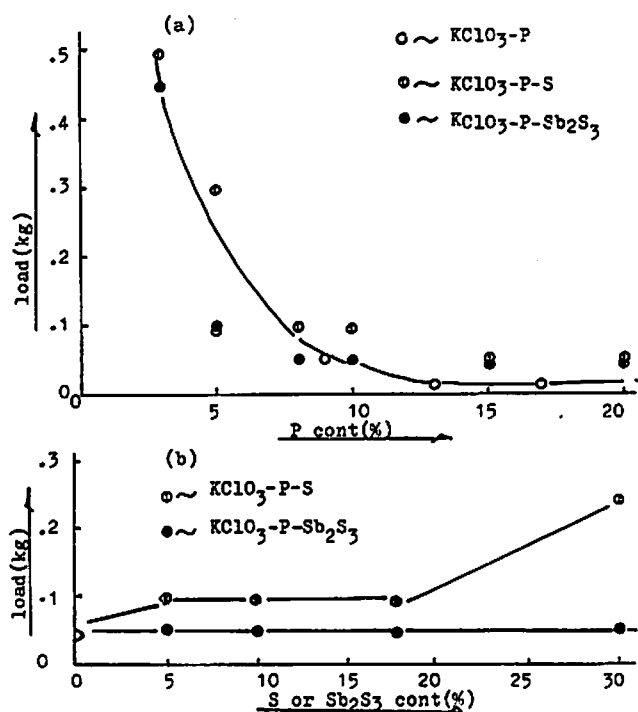


Fig. 8 Friction test showing the effect of
(a) P content, and (b) S or Sb_2S_3 content

が三つの混合物中で一番高いことなどにより単なる希釈剂的な役割しかないようである。

5. 結 論

平玉の主成分の KClO_3 と P の混合系について、熱分析、衝撃感度および摩擦感度試験が検討された。またこの混合系に S や Sb_2S_3 などを添加して、熱変化や両試験に及ぼす影響が明らかにされた。結果は次のように要約された。

(1) KClO_3 -P 系の衝撃感度や摩擦感度は非常に高い。

P の含有率が高くなると両感度とも高くなるが、12-3% で飽和に達する

(2) 熱変化については S は KClO_3 と P 系の反応を低温側に移行させる。 Sb_2S_3 は影響はない。

(3) S や Sb_2S_3 は衝撃感度をすこし低下させるが両添加剤の差異は認められず、単なる希釈剤とみられる。

(4) 摩擦感度試験では S が Sb_2S_3 よりも感度を低下させた。これは S の融点が低いことによる。

(5) 熱分析の結果にもとづいて、S や Sb_2S_3 の添加効果について、機械的作用の結果を説明できる。

文 献

1) JIS K4852

2) 浜野元継, 工業火薬協会誌, 30, 474 (1968)

3) 浜野元継, ibid, 32, 53 (1971)

4) 通産省立地公署局保安課, 火薬類, 高圧ガス取締月報', 210号 28 (1982) 石油産業新聞社

5) 清水武夫, 工業火薬協会誌, 24, 343 (1963)

6) 徳永脩, ibid, 29, 445 (1968)

7) 全国火薬類保安協会, "がん具煙火の安全基準審議報告書", 13 (1981)

8) 長田英世, "学位論文" 167 (1961)

9) 日本化学会編, "新実験化学講座, 分析化学 I", 214 (1975)

10) Treadwell and Hall, "Analytical Chemistry" vol 2 614 (1942), Ninth English Edition

11) 石塚考, 岡崎一正, 工業火薬協会誌, 34, 86 (1973)

12) 山本祐徳, 浅羽哲郎, ibid, 11, 190 (1950)

13) 長田英世, ibid, 15, 311 (1954)

14) W. K. Ludoloff and S. E. Fveeman, J. Phys. Chem., 73 1209 (1969)

15) 吉永俊一, 永石俊幸, 松本勝, 工業火薬協会誌, 34, 41 (1973)

16) 原泰毅, 長田英世, ibid, 33, 339 (1972)

17) 私信

18) 吉田忠雄, 田村昌三, 吉田正典, 工業火薬協会誌, 39, 118 (1978)

On Thermal and Mechanical Sensitivities of Paper Sheet Cap Compositions

by Toshiyuki NAGAISHI*, Masaru MATSUMOTO*, Shunichi YOSHINAGA*,
Yoshihisa MATSUURA*, Akira MIYAHARA and Shuuzou HATANAKA**

The thermal and mechanical sensitivities were examined for a system of KClO_3 -P mixture diluted with S or Sb_2S_3 , which is used for the main compositions of paper sheet caps by means of DTA, TG, X-ray analysis, impact test and friction test. The following results were obtained :

- (1) In the thermal analysis, when S was added to KClO_3 -P mixture, the reaction temperatures decreased more than those of the mixture without S. Sb_2S_3 had no effect.
- (2) In the impact test, the sensitivity decreased slightly for addition of S as well as for Sb_2S_3 . These ingredients seem to act only as a diluent.
- (3) In the friction test, the sensitivity decreased more for addition of S than for Sb_2S_3 .

This was explained by the fact that the solid S melts under friction due to the low melting point of S compared with that of Sb_2S_3 .

(*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyushu Sangyou University,

813, Matsuka-dai 2-327, Higashi-ku, Fukuoka, Japan

**Japan Pyrotechnics Association

183, Oshitate-chou 1-13, Fuchu-shi, Tokyo, Japan)
