

煙火原材料および組成物の水による発熱挙動に関する研究

委沢俊雄*, 坂田 健**, 伊藤 葵***, 新井 充***

畑中修二****, 宮原 章****, 田村昌三***, 長田英世*****

煙火原材料であるアルミニウムおよびマグネシウム粉末ならびにそれらを含む煙火組成物に対する水分の発熱挙動に及ぼす影響について SC-DSC を用いて検討した。

水添加した場合、アルミニウム試薬を除いたアルミニウムおよびマグネシウム粉末は100~160℃付近で発熱を開始し、水含有率が大きい方が発熱量は大きくなるが、水含有率が少ない方がより低温側で発熱を開始する傾向が得られた。

アルミニウムのような金属粉末を含む煙火組成物も同様に湿状では低温側に発熱がシフトし、その発熱量は大きくなることがわかった。

1. はじめに

煙火では金属粉の用途は広く重要である。アルミニウム粉末は、発音剤、火の粉剤あるいは照明剤によく用いられ、マグネシウム粉末は照明剤などに用いられている¹⁾。発音剤の中で最もよく利用されているものの一つである雷薬は、他の煙火組成物に比べて熱や摩擦に対して鋭感であることが知られている^{2) 3)}。アルミニウムを含有するアルミニウム系雷薬については清水の解説⁴⁾ および畑中ら⁵⁾ の研究により各種感度が報告されている。

また、アルミニウム粉末を配合したものは水湿状態にすると発熱することが知られており¹⁾、発火事故を起こした事例も報告されている¹⁾。一方、マグネシウム粉末はアルミニウム粉末より水分に鋭感である⁶⁾とされているが、水分の影響に関して定量的評価は行わ

れていない。

ここでは煙火原材料として用いられるアルミニウム粉末とマグネシウム粉末およびそれらの組成物の発熱挙動に及ぼす水分の影響について SC-DSC を用いて検討した結果を報告する。

尚、本研究は、1992年6月16日茨城県の煙火製造所において発生した爆発事故原因推定の検討のため、各種試験の一環として行ったものである⁷⁾。

2. 実 験

2.1 試 料

アルミニウム粉末としては、三州火工(株)および第一薬品興業(株)から入手したフレーク状微粉1および2、三州火工(株)から入手したフレーク状粗粉、東洋アルミ(株)製のアトマイズド品および和光純薬工業(株)製の試薬を用いた。マグネシウム粉末としては、第一薬品興業(株)から入手したP100および純正化学(株)製の試薬を用いた。また、アルミニウム配合組成物としては澗剤1 (KClO₃: フレーク状粗粉Al: フレーク状微粉Al=55:36:9 (wt. %))を用いた。これらすべての試料は(社)日本煙火協会が器具煙火検査所より供給されたものである。

2.2 SC-DSC 測定

DSC 装置はメトラー社のTA4000/DSC20 モデルを使用し、データ解析は同社の TAプロセッサTC11で行った。試料は微量天秤で数mg を正確に秤量し、日本化薬(株)製の6mmφステンレス製密封セルに封入した。また、水の添加はマイクロシリンジを用いて行った。SC-DSC 測定は、昇温速度10℃/min、窒素ガス流速

1993年9月24日受理

*日本化薬(株) 化工品事業部

〒100 東京都千代田区丸の内 1-2-1

TEL 03 (3212) 4365

FAX 03 (3285) 0374

**ゼネラル石油(株) 営業企画部

〒105-91 東京都港区西新橋 2-8-6

TEL 03 (3595) 8412

***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 (3812) 2111 (Ext. 7291)

****(社) 日本煙火協会 がん具煙火検査所

〒441-11 豊橋市石巻西川町吉祥 18-17

TEL 0532 (882) 5581

*****九州工業大学 名誉教授

〒215 川崎市麻生区高石 2-30-1

TEL 044 (951) 1296

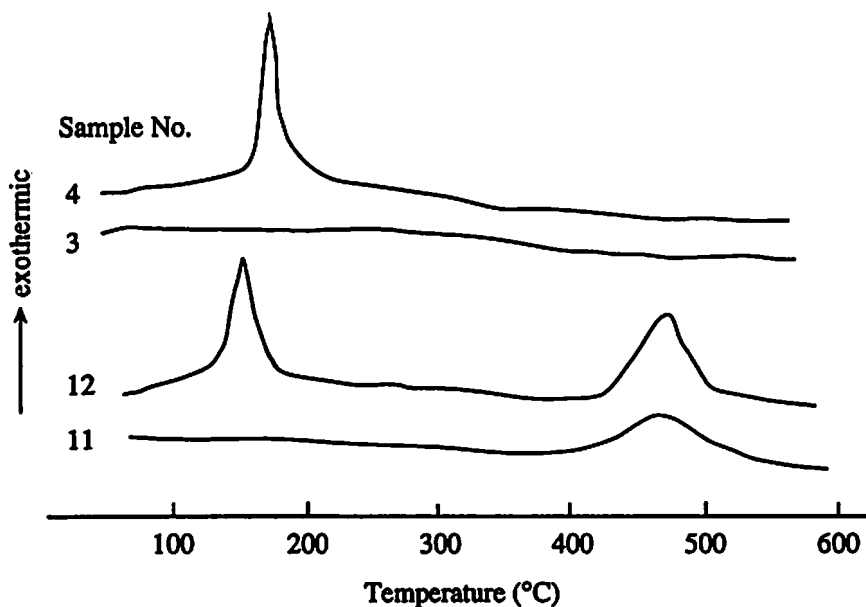


Fig. 1 Typical SC-DSC curves of metallic powder. Number of curve shows the sample in Table 1. Heating rate:10°C/min

Table 1 SC-DSC of metallic powder

No.	Sample	Sample mass (mg)	Water content (wt.%)	Mole ratio of water (-)	T _{DSC} (°C)	Q _{DSC} (J/g)
1	Aluminum 1 (flaky fine powder)	6.16	-	-	-	-
2	Aluminum 1 (flaky fine powder)	6.56	9.30	0.15	163	910
3	Aluminum 2 (flaky fine powder)	6.47	-	-	-	-
4	Aluminum 2 (flaky fine powder)	7.22	8.59	0.14	165	800
5	Aluminum (flaky coarse powder)	7.88	-	-	-	-
6	Aluminum (flaky coarse powder)	6.86	9.33	0.15	166	260
7	Aluminum (atomized)	6.87	-	-	-	-
8	Aluminum (atomized)	6.84	8.04	0.13	142	110
9	Aluminum (reagent powder)	7.67	-	-	-	-
10	Aluminum (reagent powder)	9.68	9.09	-	-	-
11	Magnesium (P100)	6.09	-	-	401	840
12	Magnesium (P100)	7.15	7.00	0.10	133	560
					433	960
13	Magnesium (reagent powder)	7.74	-	-	-	-
14	Magnesium (reagent powder)	7.14	10.22	0.15	150	390
					443	110

40ml/minで行った。

3. 結果と考察

3.1 煙火原材料への水添加の影響

SC-DSC 測定から発熱開始温度 (T_{DSC}:発熱ピークの変曲点における接線とベースラインとの交点) および発熱量 (Q_{DSC})を求めた。これらは危険性評価の指標として用いられ、T_{DSC}から危険性の起こり易さ、

Q_{DSC}から危険性の大きさに関する情報が得られる⁸⁾。

そこでまず、試料単独の場合と7~10wt.%の水分を含む場合について SC-DSC 測定を行い、熱分解挙動を比較した。

Fig.1に代表的な例として、フレーク状アルミニウム微粉2とマグネシウム粉末P100の試料単独および水を含む場合の熱分解曲線を示す。また、各試料の

Table 2 SC-DSC of metallic powder with various water content

Sample	Sample mass (mg)	Water content (wt.%)	Mole ratio of water (-)	T _{DSC} (°C)	Q _{DSC} (J/g)
Aluminum 1 (flaky fine powder)	7.14	—	—	—	—
Aluminum 1 (flaky fine powder)	7.20	1.67	0.03	149	130
Aluminum 1 (flaky fine powder)	7.29	3.57	0.06	157	250
Aluminum 1 (flaky fine powder)	7.55	5.17	0.08	163	630
Aluminum 2 (flaky fine powder)	7.60	—	—	—	—
Aluminum 2 (flaky fine powder)	7.65	1.57	0.02	145	170
Aluminum 2 (flaky fine powder)	7.06	3.12	0.05	165	250
Magnesium (P 100)	8.63	—	—	398	460
Magnesium (P 100)	7.72	1.68	0.02	96	160
				396	490
Magnesium (P 100)	7.34	2.86	0.04	103	180
				400	470
Magnesium (P 100)	8.15	4.60	0.07	116	480
				399	680

熱分解の結果をまとめたものをTable 1に示す。試料単独の場合、マグネシウム粉末P100が、401℃に840 J/gの発熱ピークを示す以外は試験したアルミニウム粉末およびマグネシウム粉末試薬の試料には顕著な発熱が認められなかった。

水を含有した場合には、アルミニウム粉末試薬を除いていずれも低温側に発熱ピークが認められた。

フレーク状アルミニウム微粉1は、163℃で、フレーク状アルミニウム微粉2は、165℃で発熱を開始し、その発熱ピークは鋭く、発熱量はそれぞれ910J/g、800 J/gと大きい。

フレーク状アルミニウム粗粉は、同様に166℃で、アトマイズドアルミニウムは、142℃で発熱を開始するが、発熱ピークは緩やかに発熱量も先の2種に比べ大きくない。

このことからフレーク状アルミニウム微粉が水と反応しやすい特性があることがわかった。

マグネシウム粉末P100は、先に述べたように、試料単独で401℃で発熱を開始し、840J/gの発熱量を示した。これに水添加した場合、133℃に新しく発熱ピークが出現し、その発熱量は560J/gである。しかも試料単独の場合に認められたように370~560℃の間に960 J/gの発熱が観察された。低温側のピークの方が鋭く、この発熱量は全発熱量の約37%に相当する。

マグネシウム粉末試薬に水添加した場合、この粉末試薬はP100よりもやや低温の150℃で発熱を開始し、その発熱量は390J/gである。また試料単独の場合観察されなかった440~550℃の領域において緩やかな発熱が観察されるが、特徴的なのは低温側に発生する鋭い

ピークの発熱である。

先の実験で水添加により低温側での発熱が顕著なフレーク状アルミニウム微粉2種とマグネシウム粉末P100を選んで水分添加量の影響を調べた。

結果をTable 2に示す。アルミニウム粉末2種とマグネシウム粉末について水分含有率とQ_{DSC}との関係をFig. 2に示す。マグネシウム粉末の場合水分添加により新たに発生する低温側のQ_{DSC}を対象とした。いずれも水分含有率とQ_{DSC}の間には直線関係が得られ、水分含有率1wt.%当り約90Jの発熱量を発生することになる。

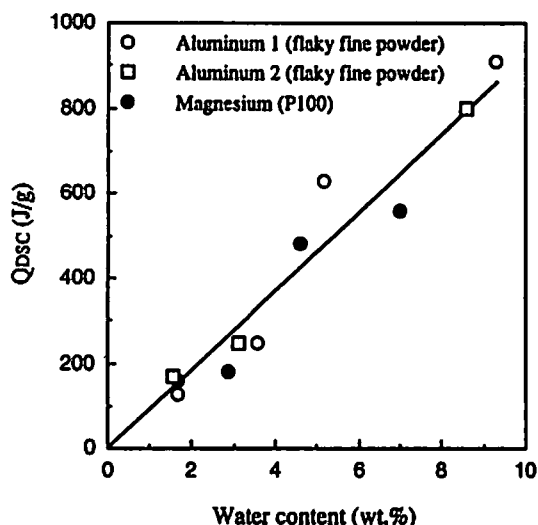


Fig. 2 Relationship between Q_{DSC} and water content for metallic powder

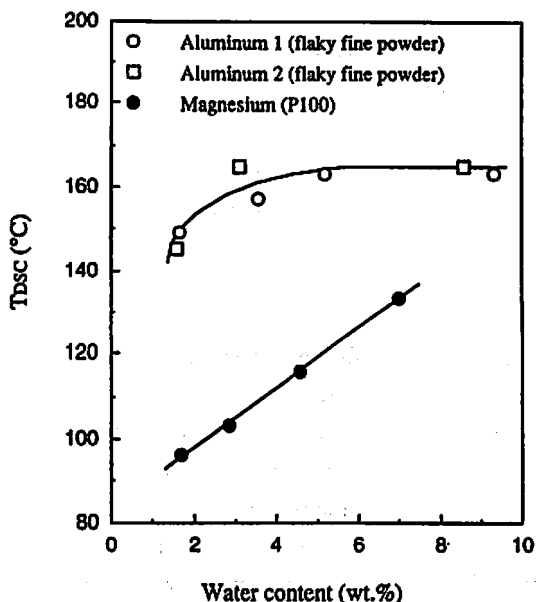


Fig. 3 Relationship between T_{DSC} and water content for metallic powder

同様に、Fig. 3にアルミニウム粉末2種とマグネシウム粉末について水分含有率と T_{DSC} の関係を示す。アルミニウム粉末2種では、水分含有率が低い方が低温側で発熱を開始し、水分含有率が約4wt. %以上の場合は発熱温度は165℃とほぼ一定値となる。一方、マグネシウム粉末では水分含有率と T_{DSC} との間には直線関係が得られ水分含有率が低い方がより低温側で発熱を開始している。

いずれも発熱反応の開始が金属粉末と水蒸気との接触による酸化反応によるとすると蒸発潜熱の関係から低い水分含有量の方がより低温で水蒸気を発生することから低温側で発熱開始するものと思われる。また、アルミニウム粉末の場合水分含有率が約4wt. %以上で T_{DSC} が一定となるのはこの時点でアルミニウム粉末と水蒸気との反応熱が蒸発潜熱をうまわることによるのかも知れない。この点の解明は今後の課題である。

以上 SC-DSC 測定の結果、アルミニウム粉末試薬を除いてアルミニウム粉末およびマグネシウム粉末は湿潤状態では100~160℃付近で急激に発熱を開始することがわかった。

加速速度熱量計 (ARC)を用いた断熱下での自己発

熱分解開始温度 (T_{ARC})と T_{DSC} との関係⁹⁾を用いると、断熱下での湿潤状態のアルミニウム粉末およびマグネシウム粉末は80~125℃で発熱を開始すると推定される。

3.2 煙火組成物への水添加の影響

滝剤1について検討した。これは単独では340℃で発熱を開始し、1220J/gの発熱を示すが、水を10.9wt. %含有したものは192℃で発熱を開始し、その熱量は5870 J/gと極めて大きくなった。

このことは組成物中にアルミニウムのような水と反応するものが存在すると、それと水との発熱反応により組成物の反応が低温側で開始することを示している。

4. まとめ

煙火原材料であるアルミニウムおよびマグネシウム粉末の湿状での SC-DSC 測定の結果、アルミニウム試薬以外のアルミニウムおよびマグネシウム粉末は100~160℃付近で発熱を開始し、水含有率が大きい方が発熱量は大きくなるが、水含有率が少ない方がより低温側で発熱を開始する傾向が得られた。

アルミニウムのような金属粉末を含む煙火組成物も同様に湿状では低温側に発熱がシフトし、組成物の反応がおこりその発熱量は大きくなることがわかった。

以上からアルミニウムおよびマグネシウム粉末並びにそれらの金属粉を含む煙火組成物は吸湿しないよう保存することが大切である。

文 献

- 1) 清水武夫, 「花火」, p. 66, 一橋書房 (1961)
- 2) 石川昇, 日下部正夫, 須藤秀治, 佐久間常品, 工業火薬, 35, 138 (1974)
- 3) 清水武夫, 工業火薬, 24, 343 (1963)
- 4) 清水武夫, 工業火薬, 47, 334 (1986)
- 5) 畑中修二, 宮原章, 工業火薬, 50, 498 (1989)
- 6) 鴻尾貞弘, 工業火薬, 34, 139 (1973)
- 7) 高压ガス及び火薬類保安審議会 火薬部会火薬類事故調査分科会 (茨城県煙火事故調査委員会), 「茨城県北相馬郡守谷町で発生した煙火製造所における事故に関する調査報告書, 平成4年10月19日
- 8) 吉田忠雄, 田村昌三編著, 「反応性化学物質と火工品の安全」, 大成出版社 (1988)
- 9) 伊藤葵, 岡本圭史, 阿久津好明, 田村昌三, 吉田忠雄, 安藤隆之, 森崎繁, 工業火薬, 51, 76 (1990)

Study on the exothermic reaction of the materials and compositions for fireworks with moisture

by Toshio MATSUZAWA*, Ken SAKATA**, Mamoru ITOH***
Mitsuru ARAI***, Syuji HATANAKA****, Akira MIYAHARA****
Masamitsu TAMURA*** and Hideyo OSADA*****

We have examined exothermic reaction of aluminum powder, magnesium powder and the firework composition containing it with moisture by using SC-DSC.

When water was added, all the aluminum and magnesium powder except aluminum reagent powder showed the exothermic reaction at the temperature range of 100°C~160°C. As a water content increases, energy release from the exothermic reaction has a tendency to become larger but its initiation temperature has a tendency to become higher. Also, the composition of firework containing metallic powder like aluminum showed the exothermic reaction at the lower temperature and energy release from it became larger when water was added.

(*Explosives & Catalysts Division, Nippon Kayaku Co., Ltd., 1-2-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan

**Marketing Planning & Economics Department General Sekiyu K. K. 2-8-6, Nishi-Shinbashi, Minato-ku, Tokyo 105-91 Japan

***Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

****Inspection Center of Toy Fireworks, Japan Pyrotechnics Association, 18-17 Kichijyo, Ishimakinishigawa-cho, Toyohashi, Aichi 441-11, Japan

*****Emeritus Professor, Kyusyu Institute of Technology 2-30-1, Takaishi, Asao-ku, Kawasaki, Kanagawa 215, Japan)