



## 酸化剤及び酸化剤組成物の反応性と危険性評価 (VII)

### 塩素酸カリウム-可燃物接触混合物の落球式打撃感度試験

劉 榮 海\*, 吉沢二千六\*\*, 田中則章\*\*\*, 金子良昭\*\*\*\*

和田有司\*\*, 田村昌三\*\*, 吉田忠雄\*\*

塩素酸カリウム-可燃物接触混合物の落球式打撃感度試験を行った。可燃物としては赤リン、硫黄、セルロース粉末を用いた。直接打撃法では、赤リンとの混合物は感度が高過ぎて測定できなかった。硫黄とセルロースの混合物は爆、不爆の判定が不明確であった。5種類の落球(2.09~7.05g)を用いた間接打撃法では塩素酸カリウム-赤リン混合物の50%爆点の常用対数値( $\log E_{50}$ )は-2.75~-2.41であり、落球の種類を変えても50%爆点エネルギー( $E_{50}$ )は誤差の範囲内ではほぼ一定であった。また、塩素酸カリウム-赤リン混合物について粒度の影響を検討したところ、塩素酸カリウムの結晶物質(特級試薬)を用いた場合は、メノウ乳鉢で粉砕した粉末試料に比べて打撃感度が高かった。これは硝酸カリウム-赤リン混合物とは逆の結果である。累積爆発率の分布についても考察した。

#### 1. はじめに

塩素酸カリウムはマッチ、煙火等の原料として使われてきた。煙火については、塩素酸カリウムを用いることにより、硝酸カリウムを原料とした煙火に較べて美しい色を出すことができるようになった、という煙火史上のいきさつがある。一方、塩素酸カリウムは可燃物と混ざると鋭感な爆発物を作り易く、危険性の高い酸化剤である。このため、日本では煙火原料として塩素酸カリウムを使うことを抑制し、代わりにより危険性の少ない過塩素酸カリウムを使用することが推奨されている。

最近、消防法の一部が改正され、消防法危険物の分類、各付けは適当な試験法によって行うことが提案された<sup>1)</sup>。この中で、酸化剤(酸化性固体)-可燃物の爆発性は落球式打撃感度試験による感度測定によって判定することが提案されている。

筆者らはその基礎資料を集積してきた<sup>2)~6)</sup>。その中

昭和63年6月8日原稿受理

\*南京華東工学院

中国南京市孝陵衛 200号

\*\*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(Ext. 7293)

\*\*\*住友化学工業㈱プロセス研究所

〒792 愛媛県新居浜市惣開町 5-1

TEL 0897-37-2809

\*\*\*\*日本化薬㈱

〒757 山口県厚狭郡南陽町大字部 2300

TEL 08367-2-1234

で、酸化剤(酸化性固体)の爆発危険性の序列を決めるためには、直撃法又は間接法のバラツキの少ない方の試験法を用い、昇降法(アップアンドダウン法)を用いて20回の試験を行うことを提案した。これから50%爆点( $H_{50}$ )及び50%爆点エネルギー( $E_{50}$ )を求め、この $E_{50}$ の大小で酸化剤(酸化性固体)の危険性の大小を論ずるのが良いとした。一方、新しい消防法では、酸化剤(酸化性固体)の爆発危険性の分類は三つであり、硝酸カリウム及び塩素酸カリウムを標準物質として定めている。消防法危険物の分類を行うためだけであれば、必ずしも $E_{50}$ を求める必要はない。硝酸カリウム及び塩素酸カリウムについての最適な試験条件を定め、それと同じ条件で、分類しようとする酸化剤(酸化性固体)について試験を行い、標準物質の感度と比較すれば良い。

このような見地から、筆者らはまず硝酸カリウム-赤リン系混合物について種々の影響因子を検討した<sup>7)</sup>。そして、検討した範囲では255gの落球を用いた直撃法による落球式打撃感度試験が最も適当であろうと結論した。

ここでは、もう一つの標準物質である塩素酸カリウム系の混合物について落球式打撃感度試験の影響因子を検討したのでその結果を報告する。なお、塩素酸カリウム-赤リン系混合物は非常に鋭感であり、軽い落球しか使えないので試験が困難であるという問題点がある。そのため、より鈍感な混合物を与える可燃物として微粉セルロースや硫黄粉末の使用も検討した。

## 2. 実験

### 2.1 資料

塩素酸カリウムは小宗化学薬品特級(99.5%)をメノウ乳鉢ですりつぶして用いた。赤リンは小宗化学薬品特級の1級試薬を用いた。セルロースは東洋濾紙製セルロースC(300メッシュ全通)を使用した。硫黄は細井化学特級250メッシュ95%通過の細粒品を用いた。

### 2.2 装置

葦持科学器械製の落球式打撃感度試験機(以下落球試験機<sup>3)</sup>)を用いた。落球は日本工業規格(JIS)に規定されている、95.2g(1.13インチφ)、111g(1.19インチφ)、225g(1.50インチφ)、255g(1.56インチφ)、398g(1.69インチφ)、535g(2.00インチφ)のものを用いた。そのほかに、打撃感度の非常に高い塩素酸カリ

ウム-赤リン系に対応するために、2.09g(呼び直径Dw8mm)、2.97g(Dw9mm)、4.08g(Dw10mm)、5.42g(Dw11mm)、7.05g(Dw12mm)、210g(Dw40mm)の玉軸受用鋼球(JIS B1501)も使用した<sup>3)</sup>。試料をのせ、あるいは試料の上のせる鋼柱は12mmφ×12mmのころ軸受用円筒ころ<sup>3)</sup>で、ビッカース硬度966のものである。

### 2.3 昇降法(アップアンドダウン法)による試験手順とデータ処理

#### 2.3.1 直接打撃法(直撃法)

- 1) 直径12mm、高さ12mmの鋼柱の上に、約2mgの赤リンを小型スパチュラを用いてのせる。
- 2) 赤リンの上にメノウ乳鉢で粉碎した酸化剤(酸化性固体)約2mgを静かにのせる。可塑性の酸化剤(酸化性固体)試料の場合は、赤リンの上に軽く押しつける。

Table 1 Results of the drop ball test for potassium chlorate-combustible contact mixtures

combustible	cellulose C	sulfur	red-phosphorus
mass of ball(g)	535	111	2.97
dia. of ball	2.00 in.	1.19 in.	9.00 mm
impact method	direct	direct	indirect <sup>a)</sup>
$H_{50}$ (cm)	6.0	11.5	6.17
$\log H_{50}$	0.78	1.06	0.79
$\sigma$	0.07	0.15	0.17
$E_{50}$ (J)	0.32	0.13	$1.80 \times 10^{-3}$
$\log E_{50}$	-0.50	-0.90	-2.75
judgement by	smoke	smoke and noise	noise and spark
S of firing at 3m (dB) <sup>b)</sup>	71 <sup>c)</sup> (logH=1.0~1.2)	70 <sup>c)</sup> (logH=1.0)	102
S of no firing at 3m (dB) <sup>b)</sup>	74 <sup>c)</sup> (logH=1.2)	67 <sup>c)</sup> (logH=1.0)	
S of no sample <sup>b)</sup>	71 <sup>c)</sup> (logH=1.0) 74 <sup>c)</sup> (logH=1.2)	71 <sup>c)</sup> (logH=1.0)	

a) Potassium chlorate-red phosphorus contact mixtures were too sensitive to be tested using the direct impact method.

b) Noise level in dB (A, fast).

c) Data with a 255g drop ball.

- 3) 試料をのせた鋼柱を落球試験機の金床の中央部に置く。
- 4) 適当な重量の落球を選び、落球試験機に取り付ける。
- 5) 落球の下端と鋼柱の上面との間の距離(落高 H(cm))が次の値になるよう選ぶ。log H=1.0を基準とし、 $\Delta \log H=0.1$ の等間隔になるようにHを決める。
- 6) 落球を試料の上に落して爆(爆音、火花または煙を発生)または不爆を見る。
- 7) 試行を繰り返し、爆から不爆、または不爆から爆へ変わる落高を見いだす。
- 8) 爆から不爆に変化したら、1段高い落高を選んで実験する。不爆から爆へと変化した時は落高を1段下げて実験をする。以後、爆となれば落高を1段下げ、不爆となれば落高を1段上げて実験を続ける。
- 9) 爆・不爆の変化が起こった2つの実験を含めて計20回の試験を行う。

### 2.3.2 間接打撃法(間接法)

間接法の手順は直撃法の手順3)の部分の下のように異なるだけである。

- 3) 試料をのせた鋼柱の上に同じ大きさの鋼柱をのせ、試料が2つの鋼柱間に平均に分布するようにならしてから、落球試験機の金床の中央部に置く。

データ処理については、文献<sup>7)</sup>を参考にした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 最適可燃物

硫黄、セルロースC及び赤リンを可燃物とした時の塩素酸カリウム混合物の実験結果をTable 1に示した。

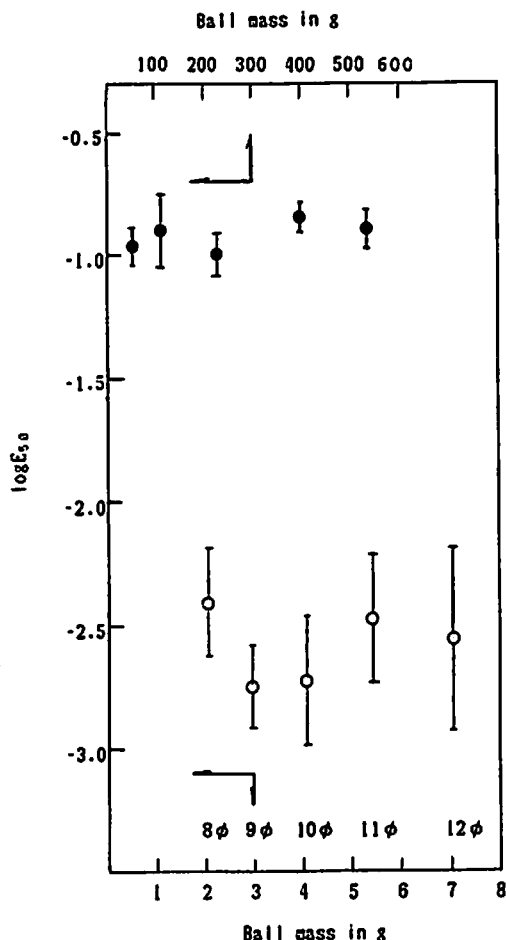


Fig. 1 Effect of ball mass on  $\log E_{50}$  of  $\text{KClO}_3$ -red phosphorus (○) and  $\text{KClO}_3$ -sulfur (●), and  $\sigma$

Table 2 Results of the drop ball test: Effects of ball mass

Combus.	$p_a^a$	$p_a^b$	$p_a^c$	$p_a^d$	$p_a^e$	$S^a$	$S^b$	$S^c$	$S^d$	$S^e$
Ball mass (g)	2.09	2.97	4.08	5.42	7.05	95.2	111	225	398	535
Ball dia.	8.0 in.	9.0 in.	10.0 in.	11.0 in.	12.0 in.	1.13 in.	1.19 in.	1.50 in.	1.81 in.	2.0 in.
$H_{50}$ (cm)	19.2	6.17	4.68	6.23	3.98	11.5	11.5	4.58	3.64	2.4
$\log H_{50}$	1.28	0.79	0.67	0.79	0.60	1.06	1.06	0.66	0.56	0.3
$\sigma$	0.22	0.17	0.26	0.26	0.37	0.08	0.15	0.09	0.08	0.0
$\log E_{50}$	-2.41	-2.75	-2.73	-2.48	-2.56	-0.97	-0.90	-1.0	-0.85	-0.8

a) indirect impact, b) direct impact

本試験法において可燃物として用いたセルロースと硫黄は塩素酸カリウムと混合した時、赤リンに比べて安全であり、適度の質量の落球が使用できて優れている。また、実験結果に見られるように見かけのバラツキも赤リン混合物に比べてむしろ少ない(Fig. 1参照)。しかし、最大の問題点は爆・不爆の判定が難しいことである。これはTable 1に示した騒音データに見ることができる。また、セルロースまたは硫黄と塩素酸カリウムとの混合物は爆発してもほとんど火花を飛ばない。これらの混合物は爆発した時に煙を発生がこの

煙と粉の飛散とを区別し難い。

以上から、鋭感な酸化剤である塩素酸カリウムに対しても、爆・不爆が主として音で判定でき、また、僅かな場合であるが、音が出ない時にも火花で確実に判定できる赤リンを可燃物として採用することとした。

### 3.2 落球質量の影響

最適落球質量を選ぶために落球質量の影響を調べた。その結果をTable 2及びFig. 2に示した。落球質量はここで試験した範囲では50%爆点エネルギー及びバラツキにそれ程大きな影響を与えない。そこで、ここ

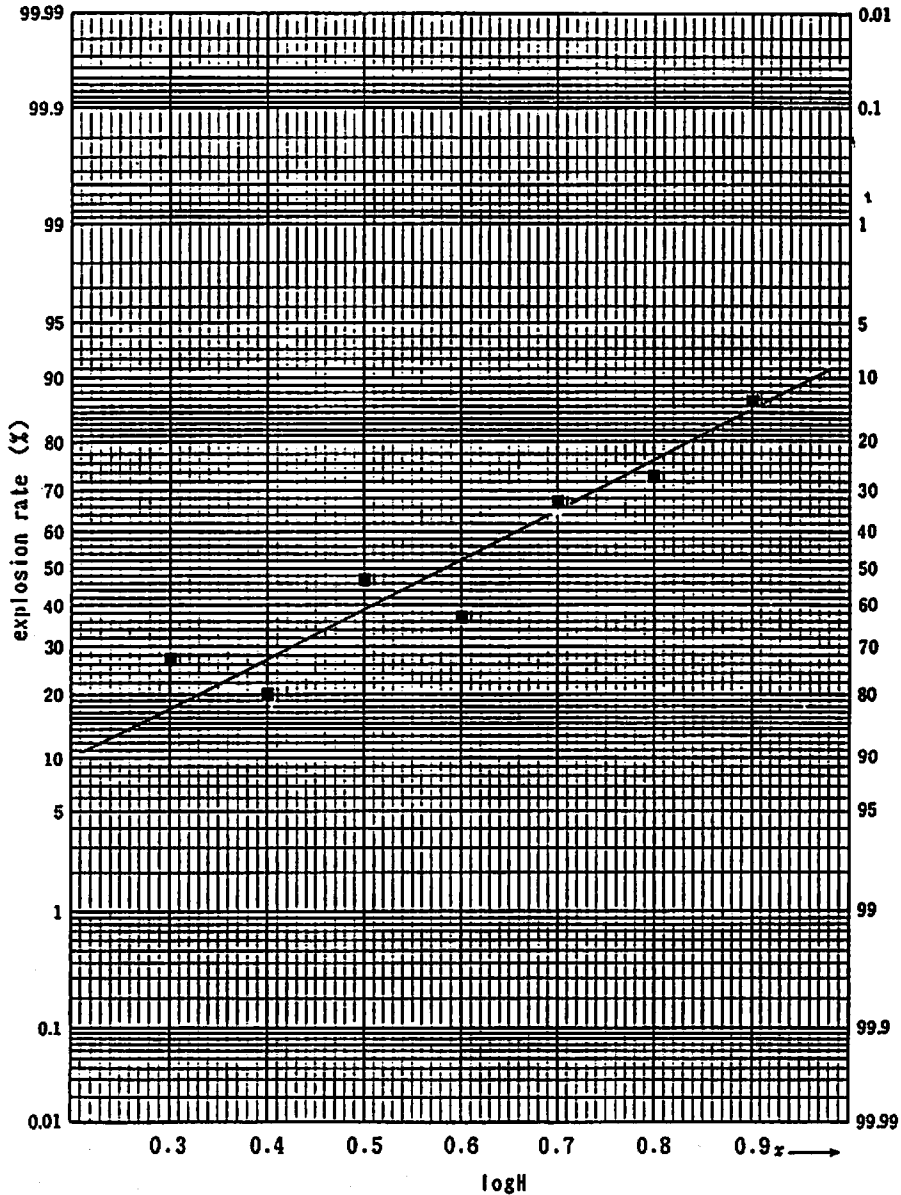


Fig. 2 Cumulative explosion rate on normal probability scale against logH for  $KClO_3$ -red P (indirect impact method, 9mm ball, 30 trials each)

Table 3 Noise level distribution of the drop ball test for potassium chlorate-red phosphorus contact mixtures (indirect impact, at 3m)

Noise level (dB)	88 ~ 90	90 ~ 92	92 ~ 94	94 ~ 96	96 ~ 98
Frequency	1	2	0	9	8
Frequency (%)	3.4	6.9	0.0	6.9	31.0
Noise level (dB)	98~100	100~102	102~104	104~106	
Frequency	8	4	1	2	
Frequency (%)	27.0	13.8	3.4	6.9	

では測定が容易な  $H_{50} = 10\text{cm}$  程度を与える  $9\text{mm}\phi$ , 2.97gの落球<sup>6)</sup>を用いることとした。

### 3.3 落球の種類の影響

塩素酸カリウム-赤リン系の実験結果は前回<sup>2)</sup>と今回とでかなり異なっている。前回と今回の違いは今回はJIS玉軸受鋼球を使っているのに対して、前回はパチンコ玉を使ったことである。また、用いた赤リンも異なっていた。一般に玉軸受鋼球に比べて、パチンコ玉は硬度が小さい。硬度の違った鋼球の落球式打撃感度に対する影響については(主に直撃法)更に研究する必要があると考えている。今後は規格の定まっているJISで規定された軸受鋼球を用いることとした。

### 3.4 間接法と直撃法

一般に間接法では  $H_{50}$  は直撃法のそれに比べて大きい。硝酸カリウム-赤リン系では間接法はバラツキが大きく、1kg以上の大きな落球を必要とする。このために、精度が良く、300g程度の落球で試験ができる直撃法を推奨した<sup>7)</sup>。しかし、塩素酸カリウム-赤リン系では事情が異なる。感度が高いので、小さな落球を用いるか低い落高を用いなければならない。小さい落球を用いると落球が電磁石から離れ難かったり、直下に落ちなかったり、落球が風に飛ばされたりする不都合がある。一方、低すぎる落高は正確な測定が困難であるという問題点がある。

このような点からより重い落球とより高い落高を用いることのできる間接法を採用した。

### 3.5 塩素酸カリウムの粒度の影響

赤リンは柔らかく試験に当たっては円柱状鋼柱にすりつけて用いる。従って粒度の影響は少ないものと思われる。

塩素酸カリウムは特級試薬を用いたがメノウ乳鉢ですりつぶして用いた。試薬そのままの形で実験した結果は次のようであった。( )内はすりつぶした塩素酸カリウムを用いた時の結果である。  $\log H_{50}$  は平均値

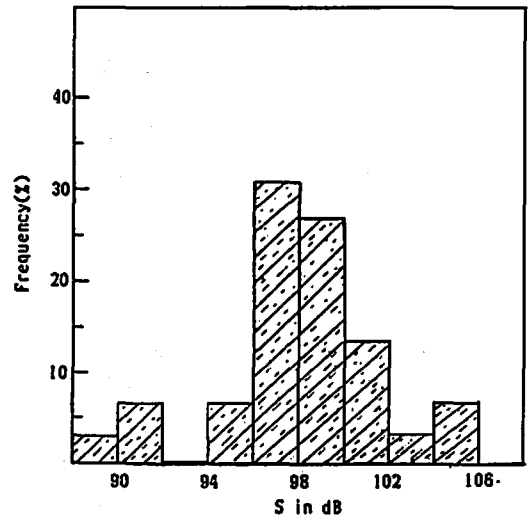


Fig. 3 Frequency distribution of noise level at 3m in the drop ball test of  $\text{KClO}_3$ -red P

が0.45(0.79)であり、 $\sigma$ は平均値が0.144(0.17)であり、微粉の方が  $H_{50}$  は大きく、 $\sigma$ も大きい傾向を示した。この傾向は硝酸カリウム-赤リン混合物とは逆である。塩素酸カリウムのような反応性の高い酸化剤(酸性性固体)は結晶が打撃によって壊れた時に高反応性の面ができて、これが赤リンと反応するものと考えている。すりつぶされたものは新しい面の反応性が経時的に失われるものと思われる。また、すりつぶされたものは同じ打撃では新しい面を作り難いことも考えられる。

### 3.6 爆発率の分布

爆発率の分布を調べるために  $\log H = 0.3 \sim 0.9$  の7水準を選び、各水準30回づつの実験を行った。結果は正規確率紙上にプロットした(Fig. 2)。Fig. 2から、 $\sigma$ は0.3でかなり大きいことが分かる。一方、昇降法による  $\sigma$ は0.17でかなり差があるが、5種の落球を用

いた実験の $\sigma$ の平均は0.26でやや近づく。

### 3.7 塩素酸カリウム-赤リン系落球式打撃感度試験 実施上の注意

塩素酸カリウム-赤リン接触混合物は酸化剤(酸化性固体)、可燃物約2mgの微量で試験した。Aファースト特性で測定された騒音レベル(S, dB)の測定結果をTable 3に示した。また、3m地点における騒音レベルの分布はFig. 3のようになった。

距離減衰係数は3次元減衰の理論通り、ほぼ6dB/2倍距離となった。かなり大きい騒音なので、実験者は耳栓などの保護具が必要である。

間接法であるので試料は2つの鋼柱の間に挟む、注意深く実験を行わないとこの鋼柱の取扱中に爆発することがある。試料量を絶対に多量に用いないことが必要である。残った試料を拭き取るときに発火することがある。特に不爆であった時には鋼柱を一度水に浸けてから拭き取るのが良い。

一度打撃を受けた塩素酸カリウム-赤リン混合物は打撃前より不安定になっている。軽い打撃、摩擦によって発火することがある。塩素酸カリウムと赤リンとはmgオーダー以上混合してはならない。

#### 謝 辞

火薬技術奨励会の助成及び蔵持科学器械蔵持勇氏の援助に対して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 消防庁危険物委員会「危険物、準危険物及び特殊可燃物の見直しに関する報告書」、自治省消防庁(1987)

- 2) 井上吉勝, 吉沢二千六, 金子良昭, 安部隆幸, 平山 達, 田村昌三, 吉田忠雄, 「酸化剤の反応性と危険性の評価(III), 酸化剤-赤リン混合物の落球感度試験」, 安全工学, 26, 205(1987)
- 3) 吉沢二千六, 井上吉勝, 金子良昭, 松永猛裕, 田村昌三, 蔵持 勇, 吉田忠雄, 「酸化剤の反応性と危険性の評価(IV), 酸化剤組成物の落球式打撃感度試験」, 安全工学, 26, 283(1987)
- 4) 井上吉勝, 吉沢二千六, 松永猛裕, 金子良昭, 田村昌三, 平山 達, 蔵持 勇, 吉田忠雄, 「酸化剤の反応性と危険性評価(V), 直撃式落球試験による酸化剤-赤リン接触混合物の打撃感度」, 火災学会論文集, 36, 9(1987)
- 5) 松永猛裕, 金子良昭, 吉沢二千六, 井上吉勝, 田村昌三, 蔵持 勇, 吉田忠雄, 「落球式打撃感度試験による高感度物質の打撃感度」, 工業火薬, 49, 3(1983)
- 6) 吉沢二千六, 松永猛裕, 金子良昭, 和田有司, 田村昌三, 吉田忠雄, 「爆発物及び火工品の打撃感度試験の問題点」, 火災研究会・化学部会資料(1987)
- 7) 吉沢二千六, 金子良昭, 田中則章, 劉 榮海, 田村昌三, 吉田忠雄, 「酸化剤及び酸化剤組成物の反応性と危険性評価(VI), 硝酸カリウム-赤リン混合物の落球打撃感度」, 安全工学, 投稿中
- 8) 日本工業規格, 「玉軸受用鋼球」, JIS B1501-1983
- 9) 日本工業規格, 「ころ軸受用ころ」, JIS B1506-1976

**Reactivity and Hazard Evaluation of Oxidizing Materials  
and Compositions (VII)**

**Impact Sensitivities of Potassium Chlorate-Combustible  
Contact Mixtures by the Drop Ball Test**

by R. LIU\*, F. YOSHIZAWA\*\*, N. TANAKA\*\*\*, Y. KANEKO\*\*\*\*,  
Y. WADA\*\*, M. TAMURA\*\*, T. YOSHIDA\*\*

A drop ball impact test has been applied for determining the sensitivities of following oxidizer-combustible mixtures : potassium chlorate with red phosphorus, sulfur, cellulose. Potassium chlorate-red phosphorus mixture was too sensitive to evaluate the sensitivity by the direct impact, and for potassium chlorate with sulfur or cellulose the judgements of the explosion were ambiguous. The logarithms of energy of 50% explosion probability by the indirect impact method (a sample mixture was impacted through a steel roller bearing) with five balls (2.09~7.05g) were found  $-2.75 \sim -2.41$  for potassium chlorate-red phosphorus mixtures. Particle size distribution were shown to affect the sensitivities significantly. Results indicated that for the mixture of crystal potassium chlorate was more sensitive to mechanical impact than that of powdery particles contrary to potassium nitrate with red phosphorus mixture. Cumulative explosion rate on normal probability scale was obtained and discussed.

(\*East China Institute of Technology;200 Xiao Ling Wei, Nanjing, China

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

\*\*\*Sumitomo Chemical Co., Ltd.;5-1 Sobiraki-cho, Niihama-shi, Ehime 792

\*\*\*\*Nippon Kayaku Co., Ltd.; Sanyo-cho, Asa-gun, Yamaguchi 757)