

5kgの質量の落ついを落として打撃する間接法を用いた。

2.2.3 セリウム-鉄火花着火性試験機

セリウム-鉄火花点火器はピストル形のアセチレン点火用のもの(商品名 rock)を用いた。

2.2.4 密封セルDSC

DSC装置は理学電気綯のDSC(モデルTAS 100)及び精工電子綯製DSC(モデルDSC 200)を用いた。密封セルは精工電子綯製ステンレス密封セル及び理学電気綯製ステンレス密封セルを用いた。

2.3 試験法

2.3.1 落球試験法

1) 昇降法⁷⁾

落高(Hcm)をその常用対数値(logH)で0.1づつ変化させ、爆発した時は落高を下げ、不爆の時は落高を上げる。log Hを1.0からはじめて最初に判定が爆発から不爆、又は不爆から爆発に変化した1回前から数えて20回をデータとして採用した。

2) 50%爆点(H_{50} cm)の算出

次式により算出する。

$$\log H_{50} = C + d(A/N_s \pm 1/2)$$

C: 最低レベルの落高の対数

d: log Hの落高間隔

$$A = \sum(i \times \eta) \quad N_s = \sum n_i$$

i: 落高のレベル(最低の落高から順に0, 1, 2...)

n: 爆発の回数又は不爆の回数(合計の少ない方を用いる。)

±: nに爆発の回数を用いたときは+、不爆の回数

を用いたときは+をつかう。

3) log H_{50} の標準偏差(S)の算出

次式により算出する

$$S = 1.62d \{ (N_s \cdot B - A^2) / N_s^2 + 0.029 \}$$

$$B = \sum(i^2 \times n)$$

2.3.2 セリウム-鉄火花着火性試験機

幅40mm, 長さ200mm, 厚さ5mmのセラミック耐熱板上にNo.4小カップで秤り取った5.4μlの試料を円錐状に置き, 5mmの距離からセリウム-鉄の摩擦火花を当てた。一秒間隔で最高10回, 試料が発火するまで点火の試みを続けた。

3. 結果と考察

3.1 打撃感度

打撃感度試験結果を表1に示した。判定条件は煙の発生の有無によった。検討した5種の星剤粉末の打撃感度はlog E_{50} で-0.73~-0.63でHMX粉末の打撃感度と同レベルである。⁸⁾

今回の打撃感度の判定は反応による煙の発生の有無によった。これはキラキラ星剤以外は火花の発生が見られなかったからである。キラキラ星剤では煙の発生より高エネルギーの打撃で火花の発生が見られた。火花は多くの場合に一方に飛ぶので複数の方向から観察することが必要であった。煙で判定する場合と火花で判定する場合ではlog E_{50} で約0.5の差があった。実際に爆発したり, 燃焼したりするのに必要な限界打撃エネルギーについては今後の検討が必要である。

落球式打撃感度試験(540g, 直撃法)の結果とJIS落つい打撃感度試験(5kg, 間接法)およびBAM摩擦

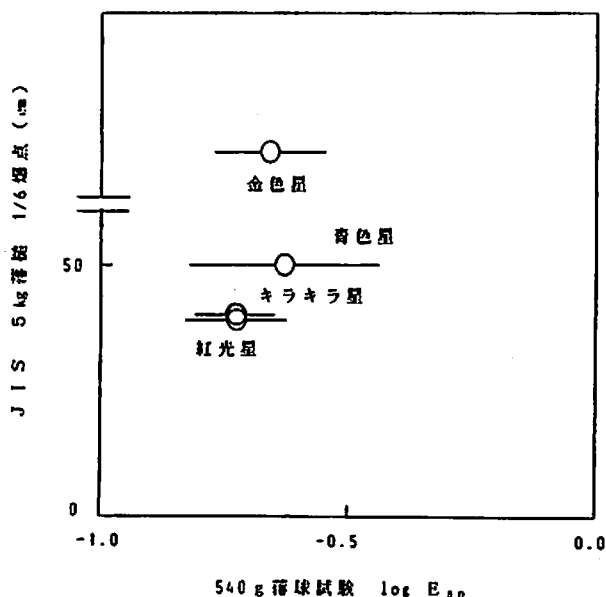


図1 落つい試験と落球試験の相関(星剤の感度)

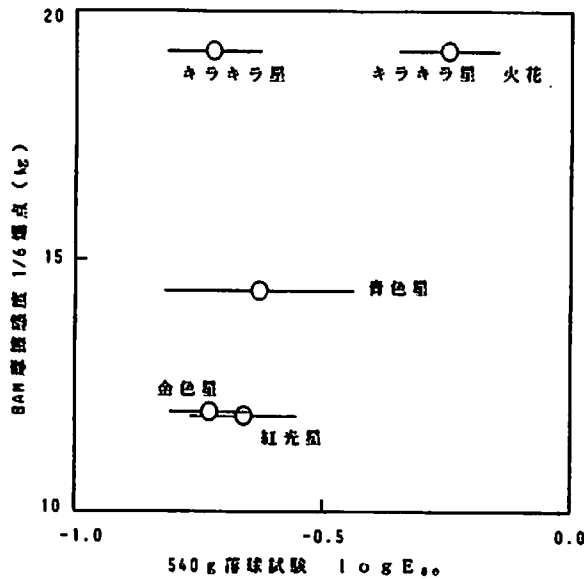


図2 BAM摩擦感度試験と落球試験の相関

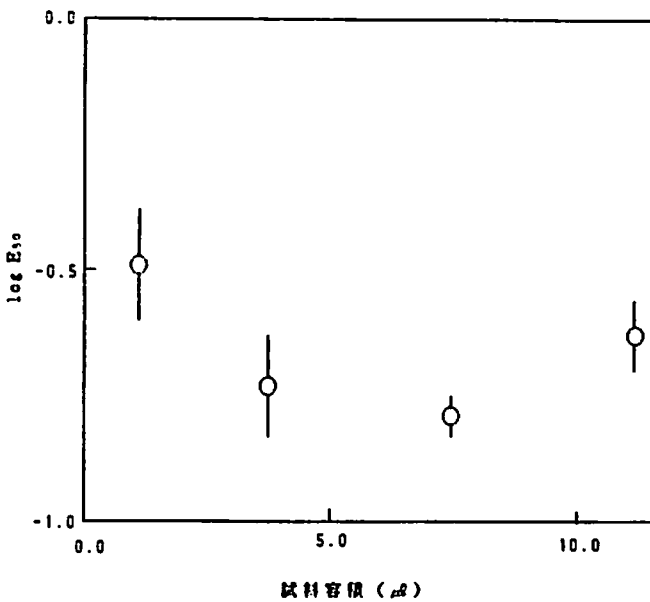


図3 落球試験における試料容積と50%爆点およびその対数の標準偏差との相関

感度試験の結果との比較を図1及び図2に示した。用いた星剤の範囲では感度の差が小さく有為な相関は得られなかった。しかし、落球直撃法の方が小さいエネルギーで発火させることができる。

図3には落球試験における試料容積と $\log E_{50}$ との関係を示した。本実験の範囲では試料量は $1.1\mu\text{l}$ の場合が最も鈍感で、バラツキは大きかった。

3.2 着火性

星剤の着火性試験の結果を表2に示した。紅光星

のみが特に鈍感であるが、他は類似の着火性を示した。

3.3 摩擦感度

BAM摩擦感度試験の結果は表1に併記した。これらの星剤の摩擦感度は類似であった。他の火薬類との比較では新桐ダイナマイト、テトリルと同等である。

3.4 熱安定性ならびに熱感度

星剤の安定性ならびに熱感度はDSCによって調べた。その結果は表3のようであった。

いずれも T_{DSC} は 260°C 以上であり、熱安定性は高

表 1 星剤の落球試験、落つい試験結果

薬種	青色星粉末	紅光星粉末	金色星粉末	緑光粉末	キラキラ星	キラキラ星	キラキラ星	キラキラ星	キラキラ星	キラキラ星	キラキラ星	
落球試験 (落球質量540g, 直撃法, 昇降法20回試行)												
1	0.6 ○	0.5 ×	0.8 ○	0.7 ○	0.6 ○	1.0 ×	0.6 ○	1.0 ×	0.8 ×	0.5 ○	0.6 ○	
2	0.5 ×	0.6 ○	0.7 ×	0.6 ×	0.5 ×	1.1 ○	0.5 ×	1.1 ○	0.9 ○	0.4 ×	0.5 ×	
3	0.6 ×	0.5 ×	0.8 ○	0.7 ○	0.6 ×	1.0 ○	0.6 ×	1.0 ×	0.8 ○	0.5 ○	0.6 ○	
4	0.7 ○	0.6 ×	0.7 ○	0.6 ×	0.7 ○	0.9 ×	0.7 ○	1.1 ○	0.7 ×	0.4 ×	0.5 ×	
5	0.6 ×	0.7 ○	0.6 ○	0.7 ○	0.6 ×	1.0 ○	0.6 ×	1.0 ○	0.8 ○	0.5 ×	0.6 ×	
6	0.7 ×	0.6 ○	0.5 ×	0.6 ×	0.7 ○	0.9 ×	0.7 ×	0.9 ×	0.7 ○	0.6 ○	0.7 ○	
7	0.8 ○	0.5 ×	0.6 ×	0.7 ×	0.6 ○	1.0 ×	0.8 ○	1.0 ○	0.6 ×	0.5 ○	0.6 ×	
8	0.7 ×	0.6 ○	0.7 ○	0.8 ○	0.5 ×	1.1 ○	0.7 ×	0.9 ○	0.7 ×	0.4 ×	0.7 ○	
9	0.8 ○	0.5 ○	0.6 ○	0.7 ○	0.6 ×	1.0 ○	0.8 ○	0.8 ×	0.8 ×	0.5 ○	0.6 ×	
10	0.7 ○	0.4 ×	0.5 ×	0.6 ○	0.7 ○	0.9 ×	0.7 ×	0.9 ○	0.9 ×	0.4 ×	0.7 ×	
11	0.6 ○	0.5 ×	0.6 ○	0.5 ×	0.6 ○	1.0 ○	0.8 ×	0.8 ○	1.0 ○	0.5 ×	0.8 ○	
12	0.5 ○	0.6 ○	0.5 ×	0.6 ○	0.5 ○	0.9 ×	0.9 ×	0.7 ×	0.9 ○	0.6 ○	0.7 ○	
13	0.4 ×	0.5 ○	0.6 ○	0.5 ×	0.4 ×	1.0 ×	1.0 ○	0.8 ○	0.8 ○	0.5 ○	0.6 ○	
14	0.5 ×	0.4 ×	0.5 ×	0.6 ○	0.5 ○	1.1 ×	0.9 ×	0.7 ○	0.7 ×	0.4 ×	0.7 ○	
15	0.6 ×	0.5 ○	0.6 ○	0.5 ×	0.4 ×	1.2 ○	1.0 ○	0.6 ×	0.8 ○	0.5 ○	0.6 ×	
16	0.7 ×	0.4 ×	0.5 ×	0.6 ○	0.5 ○	1.1 ×	0.9 ×	0.7 ○	0.7 ×	0.4 ×	0.7 ×	
17	0.8 ○	0.5 ○	0.6 ×	0.5 ×	0.4 ×	1.2 ○	1.0 ×	0.6 ×	0.8 ×	0.5 ×	0.8 ○	
18	0.7 ×	0.4 ×	0.7 ×	0.6 ○	0.5 ×	1.1 ○	1.1 ○	0.7 ×	0.9 ○	0.6 ○	0.7 ○	
19	0.8 ○	0.5 ×	0.8 ○	0.5 ×	0.6 ○	1.0 ○	1.0 ○	0.8 ×	0.8 ○	0.5 ×	0.6 ×	
20	0.7 ×	0.6 ×	0.7 ○	0.6 ○	0.5 ×	0.9 ○	0.9 ×	0.9 ×	0.7 ×	0.6 ×	0.7 ○	
H ₅₀	4.47cm	3.29cm	4.14cm	4.03cm	3.55cm	10.7cm	6.68cm	7.08cm	6.17cm	3.04cm	4.47cm	
logH ₅₀	0.65	0.52	0.62	0.61	0.55	1.03	0.83	0.85	0.79	0.48	0.65	
logE ₅₀	-0.63	-0.73	-0.66	-0.67	0.73	0.25	0.45	0.43	0.49	0.79	0.63	
σ	0.19	0.08	0.11	0.08	0.102	0.10	0.44	0.33	0.11	0.04	0.07	
カップ	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.1	No.2	No.2	
判定	煙	煙	煙	煙	煙	火花	煙	煙	煙	煙	煙	
円筒コロ	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.2	No.3	No.1	No.1	No.1	
5kg落つい (1/6爆点)	50cm	40cm	>50cm									
BAM摩擦 (1/6爆点)	14.4kg	12.0kg	12.0kg									

表 2 星剤の着火性試験結果
(試料量5.4 μ l, 着火までの1秒毎点火試行回数)

	青色星 粉末	紅光星 粉末	金色星 粉末	緑光星 粉末	キラキラ 星 粉末
1回目	4回	10回 不着火	4回	4回	2回
2回目	4回	10回 不着火	4回	4回	2回

表 3 DSC分解開始温度(T_{DSC})及び分解熱(Q_{DSC})

星剤	T_{DSC}	Q_{DSC}	$\log(T_{DSC}-25)$	$\log Q_{DSC}$
青色星	340	844	2.50	2.93
紅光星	475	463	2.65	2.67
	356	477	2.52	2.68
金色星	391	790	2.56	2.10
キラキラ 星	303	229	2.44	2.36
	262	234	2.37	2.37
	299	263	2.44	2.42
	308	428	2.45	2.63
緑光星	274	813	2.40	2.91
	274	528	2.40	2.72

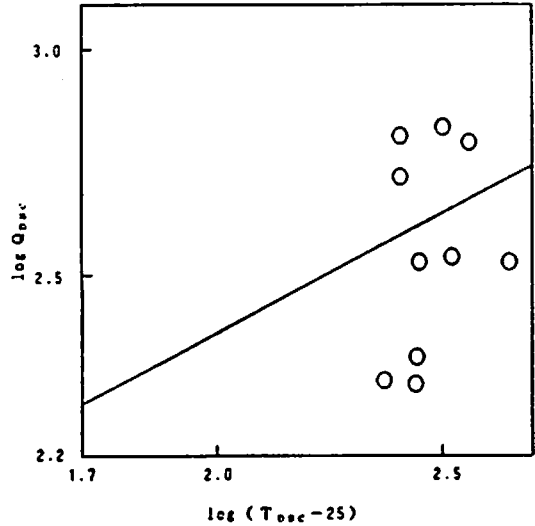


図 4 星剤の $\log(T_{DSC}-25)$ に対する $\log Q_{DSC}$ のプロット

い。また、分解熱は $KClO_4$ を含む組成物の方が KNO_3 を酸化剤として含むものより高い。Mgを含む星剤の Q_{DSC} はあまり大きくならないが、これはDSC分解ではまだMgが反応にあずかっていないためであ

ろう。これらの粉末の伝爆性に関しては $\log Q_{DSC}$ の $\log(T_{DSC}-25)$ のプロット(図4)から青色星、金色星および緑光星の原料粉末が伝爆性ありと推定された⁹⁾。ただし、これらは粉末についての推定で、星自身についての推定はできない。また紅光星およびキラキラ星原料粉末については、これらは混合物であるのでSC-DSC試験結果のみから伝爆性なしと推定することはできない。図5にSC-DSCの結果例を示した。

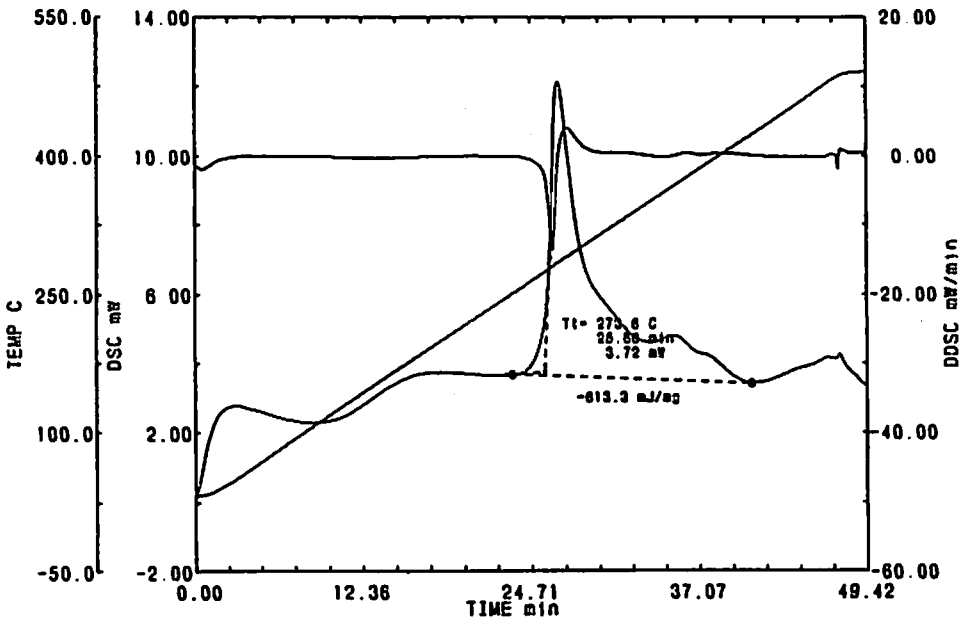


図 5 SC-DSC結果例(試料 緑光星 2.310g)

ピーク面積はピークの後半の肩を含めて計算した。

4. まとめ

星剤粉末について打撃感度試験、摩擦感度試験、着火性試験及びDSC試験を適用した。その結果、これらの組成物は打撃感度についてはHMXと同等またはそれより鈍感、摩擦感度はテトリルまたは新桐ダイナマイトと同等、安定性については火薬類の中では安定な部類に属することがわかった。

謝 辞

本研究の一部は火薬技術奨励会の助成によった。謝意を表する。

文 献

- 1) Takeo Shimizu, "Fireworks. The Art, Science and Technique", Maruzen Co. Ltd. (1981)
- 2) Ahti Maki, Kemira Oy and Vitavouri, "Testing and Hazard Classification of Pyrotechnic Compositions in Finland", Proceeding of 10th Pyrotechnic Seminar, ICI, Karlsruhe (1985)
- 3) 石川 昇, 日下部正夫, 須藤秀治, 佐久間常昌, 「BAM摩擦感度試験機による煙火材料火薬の摩擦感度」, 工業火薬, 35, 138 (1974)
- 4) 細谷文夫, 「原料用火薬を含む原料薬の特性値の基本的事項」, 煙火保安基準作成委員会資料, 全国火薬類保安協会(1988)
- 5) 吉田忠雄, 田村昌三編著, 「反応性物質化学及び火工品の安全」, 大成出版社(1988)
- 6) 井上吉勝, 吉沢二千六, 金子良昭, 田村昌三, 安部隆幸, 平山達, 吉田忠雄, 「酸化剤の反応性と危険性の評価(II)酸化剤-赤リン混合物の落錘感度試験」, 安全工学, 26, 205 (1987)
- 7) 吉沢二千六, 井上吉勝, 金子良昭, 松永岳裕, 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)
- 8) H. Koenen, K. H. Ide & K. H. Swart, "Sicherheits-technische Kenndaten explosionsfähigen stoffe", Explosivstoffe, 9, 4, 30 (1961)
- 9) 吉田忠雄, 吉沢二千六, 伊藤英, 松永岳裕, 渡辺正俊, 田村昌三, 「反応性化学物質の火災, 爆発危険性の予測(第一報)DSCデータを用いた自己反応性物質の爆発性の推定」, 工業火薬, 48, 236 (1987)

Studies on the Safety of Stars and Star Compositions in Fireworks (I)

Impact and Friction Sensitivity, Ignitability and Stability

by Yuji WADA*, Hideo YABASHI*, Fumio HOSOYA**,
Fujiroku YOSHIZAWA*, Masamitsu TAMURA*
and Tadao YOSHIDA*

Several test methods were applied to 5 compositions of fire work stars. As the results, it was found that the compositions are similar to HMX in impact sensitivity, and to tetryl or ammonia dynamite in friction sensitivity, and are rather stable among modern powders and explosions.

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

**Technology Development Center, Hosoya Kako Co., Ltd., 1847 Osawa, Sugao, Akigawa-shi, Tokyo 197, Japan)