

アルミニウム系雷薬の感度*

畑中 修二**, 宮原 章**

アルミニウム系雷薬(塩素酸カリウム又は過塩素酸カリウム-アルミニウム-硫黄)について熱反応性, 着火性, 燃焼速度, 摩擦及び衝撃感度を測定し, 安全性の要因を検討した。

酸化剤の種類(塩素酸カリウムと過塩素酸カリウム), アルミニウムの種類(ピグメントアルミとアトマイズアルミ)及び硫黄の添加の有無によって雷薬の感度や燃焼性は大きく影響されることが判明した。塩素酸カリウムを含有する雷薬は過塩素酸カリウムを含むものより鋭感である。ピグメントアルミを含有する雷薬は摩擦感度は鈍感であるが, 他の感度は鋭感である。特に, 火花に対して非常に鋭感で, 熱反応性は大である。火花感度に対するアルミニウムの種類による影響は酸化剤の影響より大きい。硫黄の添加は燃焼速度を低下させるが, 感度を高める。硫黄の添加が燃焼速度, 機械的感度に及ぼす影響は酸化剤の影響より大である。

1. はじめに

煙火における発音薬の中で最も良く利用される和剤の一つが雷薬である。その中でも強い閃光を伴った信号音を目的にした雷薬を特に電光雷(または花雷)と呼ぶ。電光雷は酸化剤(塩素酸カリウム, 過塩素酸カリウム, 硝酸バリウム)と金属(アルミニウム, チタン, マグネシウム)を主剤とする。金属の中でもアルミニウムを含有する電光雷は, アルミニウム系雷薬と呼ばれ, 最も一般的に用いられる。がん具煙火では爆竹や, 流星の発音薬として広く使用されている。

電光雷は, 他の煙火原料火薬に較べ摩擦や熱に対して鋭敏¹⁾であり, その製造取扱に関しては注意を要する。事実, 毎年この系統の火薬類の製造中や消費中さらに違法な玩弄中の事故例は多い。

アルミニウム系雷薬の研究は従来から断片的に行われており, 清水による解説²⁾もある。しかし, 酸化剤やアルミニウムの種類, 硫黄の含有率に着目した総合的研究はみられない。今回は実際に使用されている数種類のアルミニウム系雷薬(酸化剤として塩素酸カリウム, 過塩素酸カリウム。アルミニウムはピグメントアルミとアトマイズアルミ。硫黄の含有率を変化させた。)を作成し, 熱反応性, 着火性, 燃焼速度, 摩擦及び衝撃感度を測定し, 安全性の要因を検討した。

平成1年4月7日受理

*この報文を“煙火用火薬類の反応性に関する研究(第1報)”とする。

**社団法人日本煙火協会がん具煙火検査所
〒441-11 愛知県豊橋市石巻西川町吉祥 18-17
TEL 0532-88-5581

2. 実験方法

2.1 試料

2.1.1 原料薬品

塩素酸カリウム(日本ソーダ製), 過塩素酸カリウム(日本カーリット製), ピグメントアルミ(第一薬品製, 以下Al (p) と略す。), アトマイズアルミ(東洋アルミ製, 以下Al (a) と略す。), 硫黄(第一薬品製を用いた。なお, 光透過型の粒度分布測定装置(製場製作所製 CAPA-300)で測定した平均粒径は, Al(p): 16 μ m, Al(a): 43 μ mである。

2.1.2 調合方法

原料薬品をTable.1の配合比でふるいを使用し予混合した後, V型混合器で2時間セラミックボールを用いて混合した。なお, 混合組成は実際の電光雷に使用されている配合比である。Al(a)は実際には使用されていないが比較のために用いた。

2.2 測定装置

熱反応性の測定には示差熱天秤(島津製作所製DT-30), 着火性試験にはセリウム-鉄火花着火試験³⁾を用いた。燃焼速度の測定は, IMO法⁴⁾をスケールダウンした次の方法で行った: 試料を型枠に少し多めにいれ, タッピング充填する。(高さ2cmから10回)へらで均して石膏ボード上に取り出す。かさ密度を計算する。試料の形態をFig.1に示す。風を試料の長手方向に直角に一定の風速(約0.2m/s)で流す。着火端から5cm離れた距離から10cmの区間の燃焼秒時を1/100秒単位で測定する。測定には毎秒200フレームの高速度ビデオを使用する。

Table 1 Sample list and components

mark	components	weight ratio	weight %
a ⁰ p	KClO ₃ /Al(p)	10:4	71:29
a ¹ p	KClO ₃ /Al(p)/S	10:3:1	71:21:8
a ² p	KClO ₃ /Al(p)/S	10:3:2	67:20:13
b ⁰ p	KClO ₄ /Al(p)	10:4	71:29
b ¹ p	KClO ₄ /Al(p)/S	10:3:1	71:21:8
b ² p	KClO ₄ /Al(p)/S	10:3:2	67:20:13

mark	components	weight ratio	weight %
a ⁰ A	KClO ₃ /Al(a)	10:4	71:29
a ¹ A	KClO ₃ /Al(a)/S	10:3:1	71:21:8
a ² A	KClO ₃ /Al(a)/S	10:3:2	67:20:13
b ⁰ A	KClO ₄ /Al(a)	10:4	71:29
b ¹ A	KClO ₄ /Al(a)/S	10:3:1	71:21:8
b ² A	KClO ₄ /Al(a)/S	10:3:2	67:20:13

Al(p) means pigment aluminum Al(a) means atomized aluminum

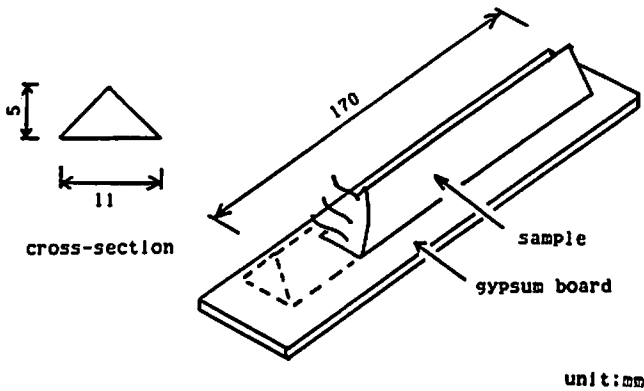


Fig. 1 Sample configurations for burning rate measurement

摩擦感度及び打撃感度は工業火薬協会規格の摩擦感度試験方法⁶⁾、落錘感度試験方法(1)⁷⁾を使用した。

3. 結果

3.1 熱反応性

Fig. 2に原料薬品の示差熱天秤分析の結果を示す。塩素酸カリウムは、約350℃で融解して発熱分解し、酸素、過塩素酸カリウム及び塩化カリウムを生成する。更に生成した過塩素酸カリウムが酸素を発生して分解し、塩化カリウムとなる。生成した塩化カリウムの融点が750℃に現れており、その後蒸発する⁹⁾。

過塩素酸カリウムは300℃で斜方晶系から立方晶系へ転移、600℃で融解後酸素を発生しながら分解して、塩化カリウムを生成する⁹⁾。

Al(p)は200℃付近より表面被覆剤の酸化による発熱分解がみられた後、500℃付近より大きな発熱をともなり空気酸化を行う。融解後再び酸化が進行する。1000℃での重量増加は50%におよぶ。一方、Al(a)は融解後800℃付近から徐々に酸化が行われるようである。その重量増加は僅かに5%である。これは、主にAl(p)とAl(a)の表面状態の差に由来すると言われている¹⁰⁾。これはアルミニウムは融解以前に表面にアルミナ層を形成しており融点以後の酸化は表面のアルミナ層を拡散した酸素が溶解アルミニウムを酸化する反応であると解釈される。

硫黄は転移融解を経て、220℃から酸化発熱後蒸発する。

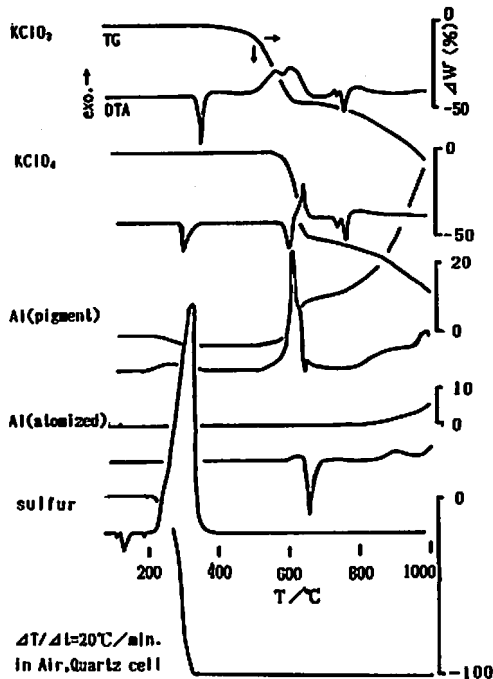


Fig. 2 Thermal analysis of components

塩素酸カリウムを含むアルミ系雷薬の熱分析結果を Fig.3 に示す。塩素酸カリウムとアルミニウムの二成分系では、塩素酸カリウムの融解後、緩やかな発熱分解を行い、640℃でアルミニウムが融解する。その後760℃で生成された塩化カリウムが融解後徐々に蒸発する。この熱分析では、二成分系の反応が殆どみられない。硫黄が添加されると、200℃で塩素酸カリウムと硫黄との激しい発熱反応が生じられる。Al (p) 系では、その熱で同時にアルミニウムの酸化反応も誘導される。一方、Al (a) 系では、アルミニウムの酸化反応はアルミニウムの融解後700℃付近で急激に起こる。Al (a) 単独では、殆ど発熱しないことから考えると、塩素酸カリウムと硫黄との反応時にアルミニウムの表面層が活性化されている。或は、塩素酸カリウムと硫黄の反応生成物がアルミニウムの酸化に対して促進効果を有すると考えられる。

過塩素酸カリウムを含むアルミ系雷薬の熱分析結果を Fig.4 に示す。

硫黄の添加効果は塩素酸カリウムを含む雷薬の場合より少ない。Al (p) 系と Al (a) 系の差が明確である。Al (p) と過塩素酸カリウムの二成分系に於て、示差熱曲線では過塩素酸カリウムの融解が現れずにアルミニウムの酸化発熱が現れる。しかし、熱天秤曲線では重量減少が起こっており、過塩素酸カリウムの分解が

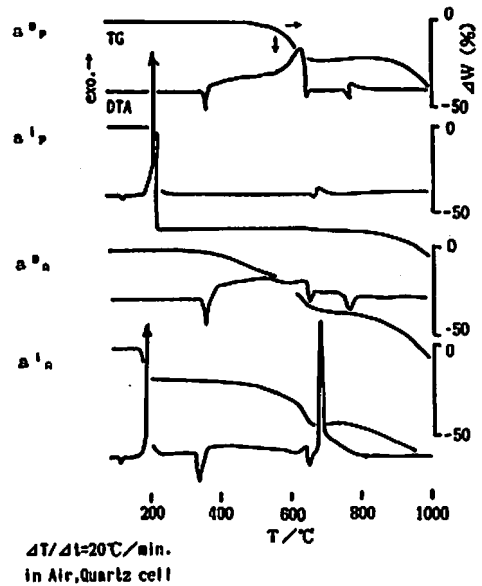


Fig. 3 Thermal analysis of bangers including potassium chlorate

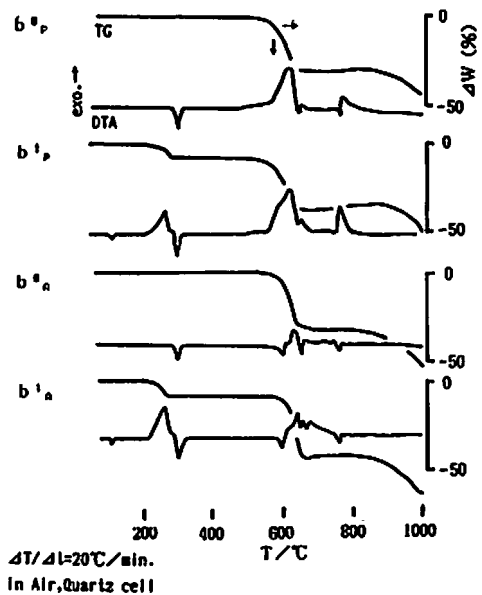


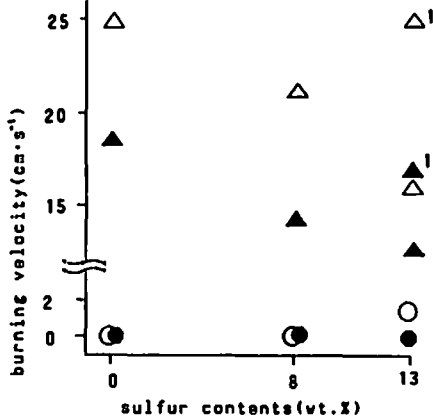
Fig. 4 Thermal analysis of bangers including potassium perchlorate

起こっていることを示す。一方、Al (a) 系では示差熱曲線に過塩素酸カリウムの融解に続く僅かな発熱が現れる。熱天秤曲線の重量減少開始温度を比較すると、Al (p) 系では500℃、Al (a) 系では550℃、そして過塩素酸カリウム単独では560℃である。過塩素酸カリウムの熱分解に対して Al (p) は促進効果を有する。

3.2 着火性

Table 2 Results on the ignitability test with cerium-iron spark

Sample	ignition frequency	Sample	ignition frequency
a ⁰ p	5/5	a ⁰ A	0/5
a ¹ p	5/5	a ¹ A	1/5
a ² p	5/5	a ² A	3/5
b ⁰ p	5/5	b ⁰ A	0/5
b ¹ p	5/5	b ¹ A	0/5
b ² p	5/5	b ² A	0/5



○:chlorate bangers with Al(a)
 ●:perchlorate bangers with Al(a)
 △:chlorate bangers with Al(p)
 ▲:perchlorate bangers with Al(p)

*superscript 1 shows the bangers covered with the pigment aluminum powder

Fig. 5 Burning velocity plots of bangers

セリウム-鉄火花着火試験の結果を Table.2 に示す。Al(p) 系の完全着火率はすべて5/5であるのに対し、Al(a) 系では0/5~3/5である。Al(p) 系は火花に対して非常に敏感である。これは、Al(p) は鱗片状で比表面積が大きく、酸化反応に活性であるためと考えられる。塩素酸カリウム-Al(a) 系では、硫黄の含有率が高いほど完全着火率は高い。塩素酸カリウムと硫黄の反応が、着火機構に関与すると予想される。

3.3 燃焼速度

燃焼速度の測定結果を Fig.5 に示す。Al(a) 系は、燃焼伝ばをしないか、もしくは非常に遅いものに対して Al(p) 系は速い速度で燃焼する。燃焼速度は着火性と密接な関係がある。以下、Al(p) 系について述べる。

塩素酸カリウム系と過塩素酸カリウム系を比較すると、塩素酸カリウム系の方が燃焼速度は速い。塩素酸カリウム系、過塩素酸カリウム系の何れにおいても硫黄の添加量が多くなると燃焼速度は低下する。

一般に混合粉末火薬類の燃焼速度に影響を及ぼす因

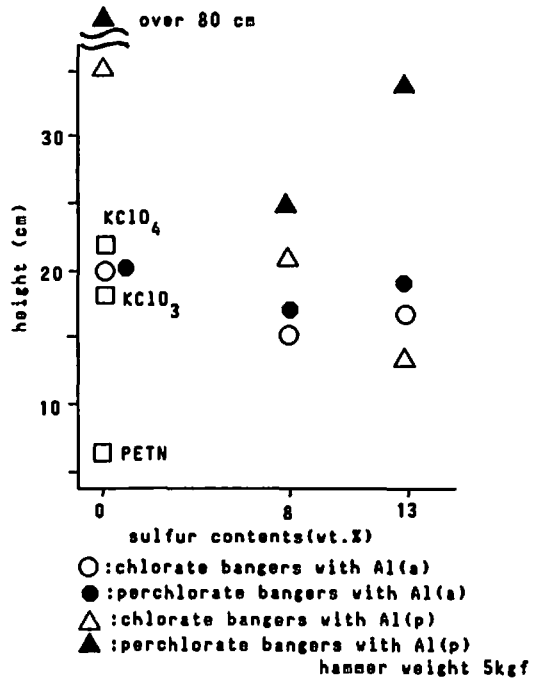


Fig. 6 Results of drop hammer test (1/6 points)

子として①反応速度、②未燃焼層への熱伝導、③周囲への熱損失、④先行ガス流動の効果などが考えられる。この試験法では、試料形状、原料、測定環境(18~22℃, 64~72 RH%, 風速0.2m/s)、充填密度(0.31~0.37g/cm³)を一定とし、組成を変化させている。組成の変化は、反応速度、熱伝導に影響を与える。硫黄の熱伝導度は0.269(Jm⁻¹s⁻¹K⁻¹)、アルミニウムは237であるので、硫黄は熱の不良導体、アルミニウムは熱の良導体といえる。従って、硫黄の含有率を高くすると、硫黄の融解も考慮にいれて、熱伝導は当然低下して燃焼速度も低下する。逆に熱伝導を大にすれば、燃焼速度も速くなると予想される。

硫黄の添加量の一番多い試験体の表面の半分を Al(p) で十分に被覆すると、燃焼速度は大きくなり、硫黄無添加の試料と同程度になる。これは配合比が表面で変わることも考えられるが系の表面熱伝導を大きくした効果であると考えられる。

3.4 落槌感度試験

アルミ系雷薬の落槌試験結果(1/6爆点)を Fig.6 に示す。標準試料としてペンスリット(以下PETNと略す)、塩素酸カリウム、過塩素酸カリウムを用いた。塩素酸カリウムと過塩素酸カリウムについては、錫箔を使用せずに試験すると、80cmで不爆を示すのに対し、錫箔を用いると塩素酸カリウムは18cm、過塩素酸カリウムは22cmを示す。塩素酸カリウム(又は過塩素酸カリウム)は錫箔と反応すると考えられる。しかし、本

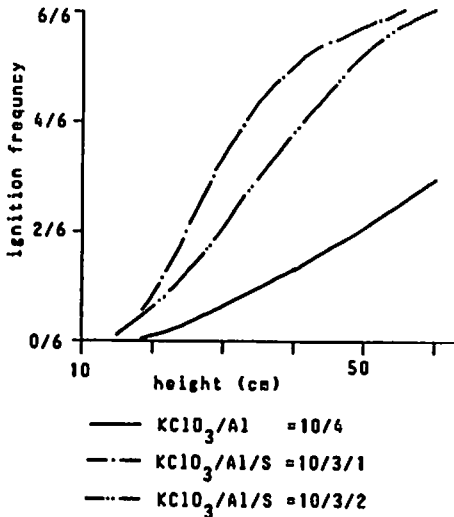


Fig. 7 Sulfur effect on impact sensitivity

実験では工業火薬協会規格に準拠し錫箔を使用した。

塩素酸カリウムと過塩素酸カリウムを比較すると、Al (p) との組合せでは塩素酸カリウムを含有する雷薬が鋭感である。一方、Al (a) との組合せでは両者に明確な差違が認められず、塩素酸カリウム(又は過塩素酸カリウム)単独の感度に近い。Al (p) 系雷薬を顕微鏡観察すると、表面の大部分に金属光沢がみられ、塩素酸カリウム(又は過塩素酸カリウム)の大部分をAl (p) が被覆している。一方、Al (a) 系では塩素酸カリウム(又は過塩素酸カリウム)の大部分が露出されている。錫箔に接する面は、Al (p) 系ではAl (p)、Al (a) 系では塩素酸カリウム(又は過塩素酸カリウム)が大部分である。従って、Al (a) 系雷薬は、塩素酸カリウム(又は過塩素酸カリウム)と錫箔の衝撃感度が現れると考えられる。錫箔に接しないような落穂試験を行わなければ酸化剤が露出する系の試験は無意味であろう。一方、Al (p) 系はほぼ酸化剤をアルミニウムが被覆しており、その結果、塩素酸カリウムと過塩素酸カリウムを比較すると、塩素酸カリウムが鋭感であり、硫黄を添加すると更に鋭感になる。硫黄の添加は、アルミ系雷薬を異常に鋭感化させる。

硫黄の添加効果について、更に詳しく調べるために、塩素酸カリウム—Al (p) 系についての感度曲線を調べた (Fig.7)。過塩素酸カリウム—Al (p) 系の感度曲線についても同様な傾向であった。

臨界爆点より不爆側の勾配については爆発生起の確率、即ち鋭感性を喪すといわれている。硫黄の含有率の影響については実験データが少なく判断できないが、硫黄の有無に依って勾配が大きく異なる。硫黄を含有す

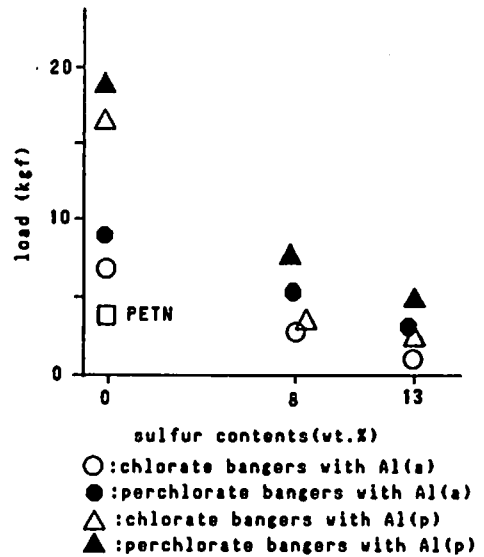


Fig. 8 Results of friction test (1/6 points)

ると、Al (p) を含有するアルミ系雷薬は鋭感になる。

3.5 摩擦感度試験

アルミ系雷薬の摩擦感度試験結果(1/6爆点)を、Fig. 8に示す。標準試料として、PETN、塩素酸カリウム、過塩素酸カリウムを用いた。

Al (p) を含有する雷薬の方が、Al (a) を含有する雷薬より鈍感である。これは、前述の混合状態の差のためであろう。Al (p) は塩素酸カリウム(又は過塩素酸カリウム)の表面を被覆しており、アルミニウムの表面の間での摩擦と、塩素酸カリウム(又は過塩素酸カリウム)とアルミニウムの間の摩擦を考える必要がある。Al (p) の表面にはテフロン、ステアリン酸などの表面被覆剤が塗布されている。これらの表面被覆剤は固体潤滑剤として働くと考えられる。一方、Al (a) は塩素酸カリウム(又は過塩素酸カリウム)との摩擦が大部分であろうと考えられる。摩擦抵抗はAl (a) の方が大であろう。形状については、Al (p) がフレック状に対して、Al (a) は粒状である。Al (a) はグリッドとして塩素酸カリウム(又は過塩素酸カリウム)に対して働きBowden & Yoffe¹¹⁾らのいうhot spotを容易に形成するため発火し易いと考えられる。塩素酸カリウム系と過塩素酸カリウム系を比較すると、明確な差違はみられない。硫黄を添加すると、鋭感となり、Al (p) とAl (a) の差違は不明確となる。このことは、塩素酸カリウム(又は過塩素酸カリウム)と硫黄の反応が発火に大きな影響を与えるためと推察される。

4. 結論

今回行なった実験の範囲内で次の結論が得られた。

1) 塩素酸カリウム系雷薬は、過塩素酸カリウム系に比して熱、機械的感度に鋭感であり、火花に対して着火し易く、燃焼速度は速い。

2) アルミニウムの種類によって、感度は異なる。Al (p) 系雷薬は火花に対して異常に鋭感であり、燃えると燃焼速度は速い。アルミニウムの影響の方が酸化剤の種類の影響より大である。摩擦感度に対しては、Al (p) 系雷薬の方が鈍感である。

3) 硫黄の添加によって熱反応性、機械的な感度、火花着火性とも鋭感になる。しかし、燃焼速度だけは遅くなる。これは熱伝導が低下するためと考えられる。機械的な感度に対しては硫黄の添加の影響が酸化剤の影響より大きい。

4) Al (p) 系雷薬の燃焼速度は熱伝導が大きく影響する。

以上の結論から導かれるアルミ系雷薬の取扱上の注意点は、塩素酸カリウムの使用は、各種感度を高めるので注意が必要である。Al (p) の使用は、摩擦感度を低下させる一方、火花着火性と熱反応性を高める。硫黄の使用は、各種感度を非常に鋭感化させ、危険性を増すので使用に考慮を要する。

最後に本研究において、長田英世先生にご指導賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 石川昇, 日下部正夫, 須藤秀治, 佐久間常品, 工業火薬, 35, 138(1974)
- 2) 清水武夫, 工業火薬, 24, 343(1963)
- 3) 清水武夫, 工業火薬, 47, 334(1986)
- 4) 鈾工業火薬協会, 「工業火薬協会規格(I)」, p.4(1983)
- 5) 吉田忠雄, 「化学薬品の安全」, p.121(1982), 大成出版社
- 6) 鈾工業火薬協会, 「工業火薬協会規格(I)」, p.18(1983)
- 7) *ibid.* p.13(1983)
- 8) F.Solymosi, "Structure and Stability of Salts of Halogen Oxyacids in the Solid Phase", p.33 (1977), John Wiley & Sons
- 9) *ibid.* p.126
- 10) 中村英嗣, 原泰毅, 長田英世, 工業火薬, 44, 15(1983)
- 11) F.P.Bowden, A.D.Yoffe, "Initiation and Growth of Explosion in Liquids and solids", P.19 (1952), CAMBRIDGE

Sensitivity on the Bangers containing Aluminum Powder

(KClO_3 or KClO_4 -Al-S)*

by Syuji HATANAKA**, Akira MIYAHARA**

The effect of KClO_3 , KClO_4 , Al powders and S on the bangers was studied by various sensitivity tests as follows : differential thermal analysis, ignitability test, friction sensitivity test, drop hammer test, and burning velocity measurement, etc.

Following conclusions are obtained : Bangers containing KClO_3 is more sensitive than one containing KClO_4 . Bangers containing pigment Al is loser in friction test than one containing atomized Al. But in the other tests, pigment Al powder makes the bangers high sensitive than atomized Al powder does. Al powder has much effects on ignitability of bangers than oxidizing agents. Addition S to bangers makes its burning velocity slow but makes high sensitive.

(*Study on the Reactivity of Explosives for Fireworks (1)

**Inspection Center of Toy Fireworks, Japan Pyrotechnics Association, 18—17

Kichijyo, Ishimakinishigawa—cho, Toyohashi—shi, Aichi, 441—11 Japan)