

Fig. 3 Electrode shape

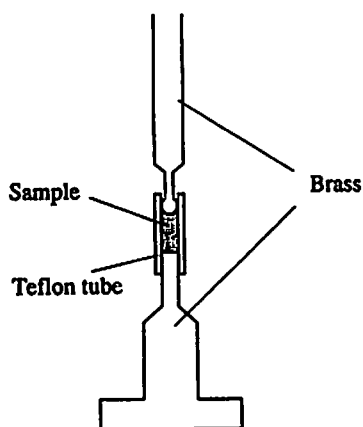


Fig. 4 Electrode shape

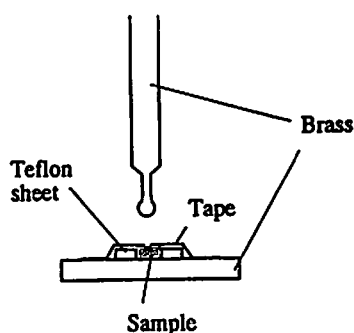


Fig. 5 Electrode shape (open type)

の装置では、コンデンサー $\sim 10000\text{pF}$ ($0.01\mu\text{F}$)、印可電圧 30kV の範囲で可変である。

試験試料を設置する電極部の構造について細谷火工佛製のものはFig.3に、中国化薬佛製のものはFig.4およびFig.5に示す。Fig.3に示すように細谷火工佛

製のもの場合、試料容器はテフロン管(内径 4mm 、外径 5mm)を適当な長さに切断して用いた。ステンレス製電極の試料容器を取り付ける部分の外径は 4mm の円柱状で、それらの先端部の放電を生じる小突起部は直径、高さともに $1.5\sim 2\text{mm}$ の円柱状電極である。この部分は試験毎に目の細かいサンドペーパーでみがき、布でふきとるために角は丸められ表面は滑らかになっている。電極間隙長は、電極小突起部の先端から先端までとし、その長さを 1mm とした。電極先端部は、試料中に埋め込まれた形になっている。

Fig.4に示すように中国化薬佛製のもの場合、試料容器はテフロン管(内径 2mm 、外径 3mm)を適当な長さに切断して用いた。真鍮製電極の試料容器を取り付ける部分の外径は 2mm で、一端は直径 2mm の球状電極である。通常は電極先端部は、試料中に埋め込まれた形になっている。以上のものを密閉方式とすればFig.5に示した中国化薬佛製のものは開放式と呼べるもので、真鍮製平板電極上のテフロン板(厚さ 0.5mm)内に試料をのせ、マイラーテープで封じ込めたのち、中心にピンホールを開け、真鍮製球状電極(直径 3mm)から放電させた。

2.2 試料

測定に用いた試料は、滝アルミ剤2種、滝剤3種、黒色粉火薬、黒色小粒火薬各1種、割薬3種、雷薬2種、星剤(粉末)3種、アルミニウム粉末5種、マグネシウム粉末2種、硫黄、鶴冠石、三硫化アンチモン各1種の合計25種である。試料の一覧をTable 1に示す。また、煙火組成物の配合は(株)日本煙火協会がん具煙火検査所で行った。配合割合はTable 2に示す。なお、大滝アルミ剤および細滝アルミ剤は、市販の製品を入手したものである。

2.3 試験方法と結果の判定

密閉方式では、下部電極に試料容器を取り付け、そこに所定量の試料を手で押えながら装填した。そして上部電極を試料容器に挿入し規定の電極間隙長までおろした。コンデンサーに規定の電圧をかけ、スイッチを作動させて火花放電をおこさせ、試料の状況を観察した。開放方式は2.1に述べた通りである。

発火・不発火の判定については、テフロン管の破損や膨れが認められれば発火とするが、試料の変色、分解も発火と判定した。

発火エネルギーはコンデンサー(C)に充電された電気エネルギー(E)が全部試料に与えられたものとして $E = 1/2 CV^2$ を用いて計算した。

試験は1つのエネルギー値あたり10~20回の実験を数点のエネルギー値で行い、50%発火エネルギーを求めるのが一般的である²⁾が、ここでは25種の試料を

Table 1 Table of materials and compositions of fireworks

Sample	Manufactory
Thick cascade composition	Daido Kakou
Thin cascade composition	Daido Kakou
Cascade composition 1	JPA*, Inspection Section
Cascade composition 2	JPA, Inspection Section
Cascade composition 3	Sansyu Kakou
B/P** (mealed powder for fireworks)	Nippon Kayaku
B/P (fine grain powder)	Nippon Kayaku
B/C*** (for large shell Warimono)	Nakanihon Kakou
B/C (for medium shell Warimono)	Marutamaya Ogatsu Enkaten
B/C (for large shell Poka)	Marutamaya Ogatsu Enkaten
Thunder composition 1	JPA, Inspection Section
Thunder composition 2	JPA, Inspection Section
Yellow star (ϕ 13)	Yamazaki Enka, made in China
Violet star (ϕ 9)	Yamazaki Enka, made in China
Silver star (ϕ 9)	Yamazaki Enka, made in China
Al (flake fine)	Sansyu Kaoku
Al (flake fine)	Daiichi Yakuhiin Kogyo
Al (atomized)	Toyo Arumi
Al (reagent)	Wako Jyunyaku Kogyo
Al (flake coarse)	Sansyu Kakou
Mg (P100)	Dasiichi Yakuhiin Kogyo
Mg (reagent)	Jyunsei Kagaku
S	Sansyu Kakou
As ₄ S ₄	Daiichi Yakuhiin Kogyo
Sb ₂ S ₃	Kuze Enka

*Japan Pyrotechnics Association

**Black powder

***Bursting charge

効率よく感度順に分類することを目的としたために、最近のIPSの報告⁶⁾に示された英国国防省の物質感度委員会の分類基準 (Table 3) に従って試験を行った。試験は0.45Jを基準に行った。しかし、鈍感なものも予想されたので、0.45Jの10倍の4.5Jでまず3回試験を行い、1回でも発火と判定されれば0.45Jのエネルギー値での試験を行うこととした。さらに0.45Jで同様に1回でも発火と判定されれば0.10Jのエネルギー値で試験を行った。4.5Jで不発火であれば、ここではタイプDと呼称し「鈍感」と分類した。さらに感度の目安をつけるために、10、15、20Jのエネルギー値について試験を行った。

3. 実験結果と考察

細谷火工物の装置で行った試験の結果をTable 4に示す。英国国防省方式の分類によるタイプ別およびタイプ内の鋭感なもの順にまとめると次のようである。タイプは、Table 3に示すように電気火花感度で区分

され、発火するエネルギー値はタイプAでは1mJ以下、タイプBでは1mJ以上0.45J未満、タイプCでは0.45J以上である。

1) タイプA:

該当無し

2) タイプB:

雷薬1 (KClO₃系) > 雷薬2 (KClO₄系)

雷薬1は0.21Jの3回の試験で1回発火し、雷薬2は0.31Jの3回の試験で3回とも不発火である。組成からKClO₃系はKClO₄系より鋭感なことが示された。

3) タイプC:

銀星 = 割薬 (大玉ボカ物) > 黒色粉火薬 = 黒色小粒火薬 = 割薬 (大玉割物) = 割薬 (中玉割物) = 黄星 = 紫星 > 滝剤 2 = 硫黄

星剤、割薬および黒色火薬類等がこのタイプに属する。銀星および割薬 (大玉ボカ物) の最小発

Table 2 Mixing ratio of fireworks compositions

	Weight ratio (wt%)
(1) Cascade composition 1	
KClO ₃	55.0
Al (flake coarse)	36.0
Al (flake fine)	9.0
(2) Cascade composition 2	
KClO ₃	55.0
Al (flake coarse)	36.0
Al (flake fine)	9.0
S	(additional percent) 7.0
(3) Cascade composition 3	
KClO ₄	37.0
Ba(NO ₃) ₂	7.0
Al (flake coarse)	12.0
Al (coarse)	27.0
Al (flake fine)	10.0
S	7.0
(4) B/P (mealed powder for fireworks)	
KNO ₃	74.0
Charcoal	16.0
S	10.0
(5) B/P (fine grain powder)	
KNO ₃	74.0
Charcoal	16.0
S	10.0
(6) Bursting charge* (for large shell Warimono)	
KClO ₄	56.2
KNO ₃	18.8
Hemp coal	22.5
Glutinous rice starch	2.5
(7) Bursting charge* (for medium shell Warimono)	
KClO ₄	54.9
KNO ₃	16.5
Ba(NO ₃) ₂	2.7
Hemp coal	22.0
Glutinous rice starch	3.9
(8) Bursting charge* (for large shell Poka)	
KNO ₃	73.5
Hemp coal	14.7
S	7.4
Glutinous rice starch	4.4
(9) Thunder composition 1	
KClO ₃	71.4
Al (flake fine)	21.4
S	7.2
(10) Thunder composition 2	
KClO ₄	71.4
Al (flake fine)	21.4
S	7.2

*Cotton seeds are excluded from the total weight of the bursting charge.

Table 3 Criteria for classification of electric spark sensitivity

Electric spark energy(J)	Criteria	Type
< 0.001	more sensitive	A
0.001~0.45	sensitive	B
> 0.45	less sensitive	C

火エネルギーは1.0J付近、その他は2.0J付近のようである。滝剤2および原料では硫黄が4.5Jで3回の試験の内1回が発火を示した。

4)タイプD:

細滝アルミ剤、滝剤1および滝剤3並びにアルミニウム粉末、マグネシウム粉末、鶏冠石および三硫化アンチモンが属する。なお、アルミニウム粉末の内、アトマイズド品と試薬は放電が観察さ

Table 4 Electric spark sensitivity for materials and compositions of fireworks by Hosoya Kakou apparatus

Sample	Probability of ignition										MIE*(J)	Type	
	Ignition energy (J)												
	0.10	0.21	0.31	0.46	1.05	2.01	4.52	10.5	15.2	20.7			
Thick cascade composition				0/2	0/3	1/3	2/3					2.0	C
Thin cascade composition								0/3	0/1	1/1	1/1	15.2	D
Cascade composition 1								0/3	0/1	0/1	1/1	20.7	D
Cascade composition 2				0/3	0/1	0/3	1/3					4.5	C
Cascade composition 3								0/3	0/1	1/1	1/1	15.2	D
B/P**(mealed powder for fireworks)				0/3	0/3	1/1	1/1					2.0	C
B/P(fine grain powder)				0/3	0/2	1/2	1/1					2.0	C
B/C*** (for large shell Warimono)				0/3	0/3	1/1	1/1					2.0	C
B/C(for medium shell Warimono)				0/3	0/3	1/1	1/1					2.0	C
B/C(for large shell Poka)				0/3	2/3	1/1	1/1					1.1	C
Thunder composition 1	0/3	1/3	1/1	1/1			1/1					0.21	B
Thunder composition 2	0/3		0/3	1/1			1/1					0.46	B
Yellow star(φ13)				0/3	0/3	1/1	3/3					2.0	C
Violet star(φ9)				0/3	0/3	1/2	3/3					2.0	C
Silver star(φ9)				0/3	3/3		1/1					1.1	C
Al(flake fine)							0/3					>4.5	D
Al(flake fine)							0/3					>4.5	D
Al(atomized)							-					>4.5	D
Al(reagent)-							-					>4.5	D
Al(flake coarse)							0/3					>4.5	D
Mg(P100)							0/3					>4.5	D
Mg(reagent)							0/3					>4.5	D
S							0/3	1/3				4.5	C
As ₄ S ₄								0/3				>4.5	D
Sb ₄ S ₄								0/3				>4.5	D

*Minimum Ignition Energy

**Black powder

***Bursting charge

れなかった。組成物についての高エネルギーでの1回の試験では、細滝アルミ剤および滝剤3は10~15J、滝剤1は15~20Jの間に発火エネルギーがあることが示された。

中国化薬梯の装置を用いた実験は、細谷火工梯の装置を用いた結果との対応関係を調べるため、タイプB~Cのなかより太滝アルミ剤、黒色粉火薬、割薬

(大玉ボカ物)、雷薬2種、星剤2種の合計7種について行った。結果をTable 5に示す。

まず一番鋭感であった雷薬1について、Fig.4に示した電極を用いて、球状電極を試料に接触して試験したが火花放電が観察されなかった。そこで球状電極を試料面より約1mm上に設定して火花放電を確認して試験した。3回の試験で、0.12Jで3回とも不発火、0.

Table 5 Electric spark sensitivity for fireworks compositions by Chugoku Kayaku apparatus

Sample	Probability of ignition								MIE*(J)	Type
	Ignition energy (J)									
	0.06	0.12	0.21	0.26	0.52	1.03	2.10	4.56		
Thick cascade composition					0/3	3/3			1.03	
B/P(mealed powder for fireworks)					0/3	3/3			1.03	
B/C**(for large shell Poka)					0/3	3/3			1.03	
Thunder composition 1		0/3	3/3	2/3					0.21	loose charge
Thunder composition 1		0/3	3/3						0.21	tight charge
Thunder composition 2		0/3	2/3	3/3					0.21	
Thunder composition 2		0/1					0/1	0/2	>4.6	with resistance
Thunder composition 2	0/3	1/3	3/3						0.12	open type
Violet star(φ 9)					0/3	2/3			1.03	
Silver star(φ 9)					0/3	2/3	1/1		0.52	

*Minimum Ignition Energy
 **Bursting charge

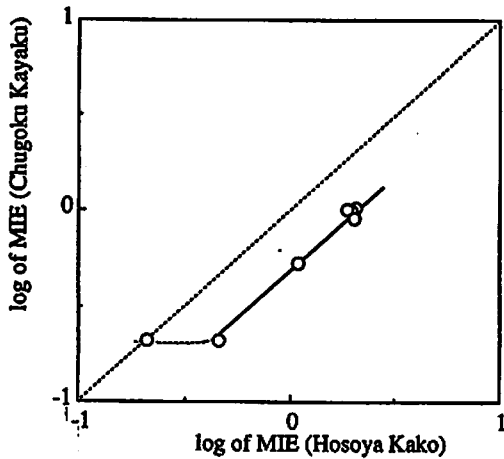


Fig. 6 Comparison of Minimum Ignition Energy (MIE)

21Jで3回とも発火となった。同試料での試料の装填密度の発火エネルギーにおよぼす影響を知るために、テフロン管に試料を密に装填して試験したが、同じ結果が得られたので、以後は全て軽く押さえた状態で試料を装填して試験を行った。

雷薬2について3回の試験で、0.12Jで3回とも不発火、0.21Jで2回発火した。従ってこの試験機では、雷薬2は雷薬1と同感度であることが示された。この装置では、球状電極を試料に接触させた状態では放電しなかったことは先に述べたが、これは組成中のアルミニウムにより回路が導通状態にあったと考えられる。従って発火の開始がアルミニウム表面で起こると考えれば組成物中にアルミニウムを含む雷薬1と2は同感度となることが説明できる。

回路に放電抵抗を挿入したときの影響を雷薬2について調べたが、4.6Jでも発火しなかった。試料に与えられるエネルギーの持続時間が変化したためである。また、同じく雷薬2についてFig.5に示す開放型の電極を用いた試験では、0.12Jでの3回の試験で1回分解が認められた。

他の組成物については細谷火工株式会社の実験とはほぼ同様なエネルギー幅で試験した。同一条件下での両社の試験器で試験した7種の試料についての最小発火エネルギーの対数値をFig.6に示した。

7種の試料のうち6種の組成物が中国化薬株式の装置では鋭感な結果となった。両者の間にはFig.6に示すように直線関係が得られ、よい相関性が示された。しかし、このエネルギー値は充電エネルギーを示すものであり、両者の発火時に試料に与えられるエネルギー値は等しいはずであるから、この両者の差は電極形状、電極間隙長さおよびエネルギー伝達の効率の差異等の装置特性によるものと考えられる。いろいろの装置特性のなかで発火感度に影響を与える要因についての検討は今後の課題である。

4. まとめ

煙火原材料およびその組成物の電気火花感度試験を各種感度試験の一つとして行った。

2つの電気火花感度試験器を用いてそれら感度を測定した結果、雷薬1および雷薬2が鋭感で、その最小発火エネルギーは約200mJであった。人体の静電エネルギーは数mJと宮われていることから、人体からの放電によるこれらの発火の可能性は少ないと考えられる。

また、2つの試験器による結果にはよい相関性が見

られた。

謝 辞

本実験において、細谷火工㈱の波多野日出男氏および細谷文夫氏に、また、中国化薬株式会社北島英二氏および中川渉氏に御協力と御助言をいただいた。厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) John A. Conkling, "IGNITION SENSITIVITY OF FIREWORKS COMPOSITIONS", Proceedings of the first International Symposium on Fireworks, Montreal, Canada. May, 1992
- 2) 財団法人全国火薬類保安協会, 「煙火保安基準作成審議報告書」, 昭和63年3月

- 3) 高圧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
- 4) 細谷文夫, 和田有司, 椎野和夫, 和井内徹, 板橋国夫, 田村昌三, 吉田忠雄, 工業火薬, 53, 14 (1992)
- 5) 黒田英司, 工業火薬, 44, 250(1983)
- 6) 法政大学吉田研翻訳, 「爆発性物質の取扱と加工処理について」, Proceedings of the 18 IPS, Breckenridge, Colorado, USA, 13-17 July 1992, pp33-49

Electric spark sensitivity for materials and compositions of fireworks

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

We have carried out electric spark sensitivity tests for the materials and compositions of fireworks to obtain some information on their sensitivities.

As a result by using two apparatus, thunder composition 1 and 2 were sensitive and their minimum ignition energy were about 200mJ. As electrostatic energy of a human body is known to be 5 ~ 6 mJ, we can say that there would be less possibility for ignition due to the materials and compositions of fireworks.

We can also say that there is a good correlation between two apparatus.

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