

三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、酸化カドミウムと マグナリウム混合物の熱挙動

— 発音体の研究(第4報) —

古賀道生*, 宮野孝次*, 宮原 章**, 吉永俊一*

現在, 煙火用発音剤として, 鉛丹とマグナリウムの9:1重量比混合物が使用されている。

前報で, 有害な鉛丹¹⁾を使用しない発音剤の報告²⁾を行ったが, そのときの酸化剤である金属酸化物は, 酸化銅と酸化ニッケルの混合物であった。今回の報告は酸化剤として, 金属酸化物単体(三酸化モリブデン, 五酸化バナジウム, 酸化カドミウム)を使用し, それらとマグナリウムの混合物を加熱し, 熱挙動および発音反応を検討し, 以下の結果を得た。

- 1) 三酸化モリブデンを酸化剤として, マグナリウムとの混合物を加熱すると発音が生じた。
- 2) 発音の反応は, 三酸化モリブデンとマグナリウムの酸化還元反応である。
- 3) 発音剤の酸化剤としての金属酸化物は, 1000℃前後で融解し, その後蒸発することが必要である。

1. 緒 言

現在, 煙火の発音剤として, 鉛丹とマグナリウムの混合物が使用されているが, 鉛は環境上有害な金属であり³⁾, 今後規制の方向に進み, 使用できなくなる可能性がある。よって, 発音体の研究第2報⁴⁾で鉛の使用量の減少および第3報²⁾で鉛を使用しない発音剤の報告を行った(この時の酸化剤は2種類の金属酸化物の混合物)。本研究では, 酸化剤として, 三酸化モリブデン, 五酸化バナジウム, 酸化カドミウムの金属酸化物単体を使用し, それらとマグナリウムとの混合物を加熱し, 混合系の熱的挙動について検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

三酸化モリブデン(MoO_3)は片山化学(株)製特級試薬, 平均粒子径 $12\mu\text{m}$, 純度99.9%を, 五酸化バナジウム(V_2O_5)は和光純薬工業(株)製特級試薬, 平均粒子

径 $15\mu\text{m}$, 純度99.0%を, 酸化カドミウム(CdO)は片山化学(株)製特級試薬, 平均粒子径 $13\mu\text{m}$, 純度99.9%をそれぞれ使用した。

マグナリウムは, みのり化成製マグナリウム($\text{Mg}/\text{Al}=3/7$ (重量比)), 平均粒子径 $150\mu\text{m}$, $75\mu\text{m}$, $46\mu\text{m}$, $37\mu\text{m}$ を使用した。

発音剤試料は, 三酸化モリブデン, 五酸化バナジウム, 酸化カドミウムに粒子径の異なるマグナリウム(3/7)を重量比で金属酸化物:マグナリウム=5:5の割合で総量が50mgになるように混合して調整した。

2.2 実験方法

熱分析はセイコー電子工業(株)製, 示差熱-熱重量同時測定装置, TG/DTA-3000, SSC 5000TAステーションを用いて行い, 昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.で測定した。ただし, 金属酸化物とマグナリウムの混合系の際は, 昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$.で測定した。

反応後の残留物の定性には理学電機工業(株)製, 粉末X線回折装置ガイガーフレックスRAD III Aを使用した。

融点測定は, 共栄理化機店製ホットサーモカップル装置^{5,6)}を使用した。

試料の熱分解生成ガスの同定は柳本製作所製ガスクロマトグラフィー, Model G-1800T型に付属の熱分解装置を取り付けたものを使用した。

試料表面の観察には日立製作所製, 走査型電子顕微

1997年8月11日受理

*九州産業大学工学部工業化学科

〒813-0004 福岡市東区松香台2-3-1

TEL 092-673-5668

FAX 092-673-5699

** (社)日本煙火協会 検査所

〒441-1102 豊橋市石巻西川町字吉祥18-17

TEL 0532-88-5581

FAX 0532-88-4795

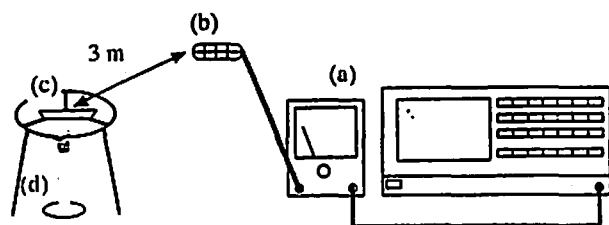


Fig. 1 Apparatus to analyze the sound produced
(a) FFT analyzer, (b) microphone, (c) cell and
(d) gas burner

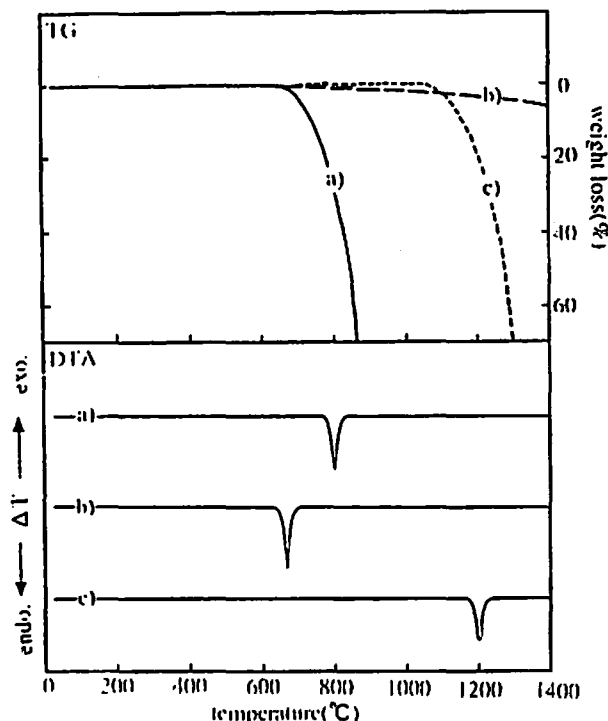


Fig. 2 DTA and TG curves of various metal oxides
(a) MoO_3 , (b) V_2O_5 and (c) CdO
sample weight; 10 mg, heating rate; $10^\circ\text{C}/\text{min.}$,
atmosphere; in air

鏡S-510を用いて行った。

発音現象は、試料が入った舟形セルをガスバーナーで加熱し確認した。発生する音の測定は、松下電気工業(株)製のVS3310シグナルチャンネルFFTアナライザーを使用し、Fig. 1に示すような方法でFFTアナライザーを用いて発生音の大きさを測定した。また、周波数の測定は、Bruel & Kjar社製のSound Level Calibrator-Type4231を使用した。

3. 結果および考察

3.1 酸化剤、還元剤の熱的性質

3.1.1 酸化剤(金属酸化物)の熱的性質

金属酸化物単体(三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、酸化カドミウム)の熱的性質をDTA/TGを用いて測定した結果をFig. 2に示す。Fig. 2より、三酸化

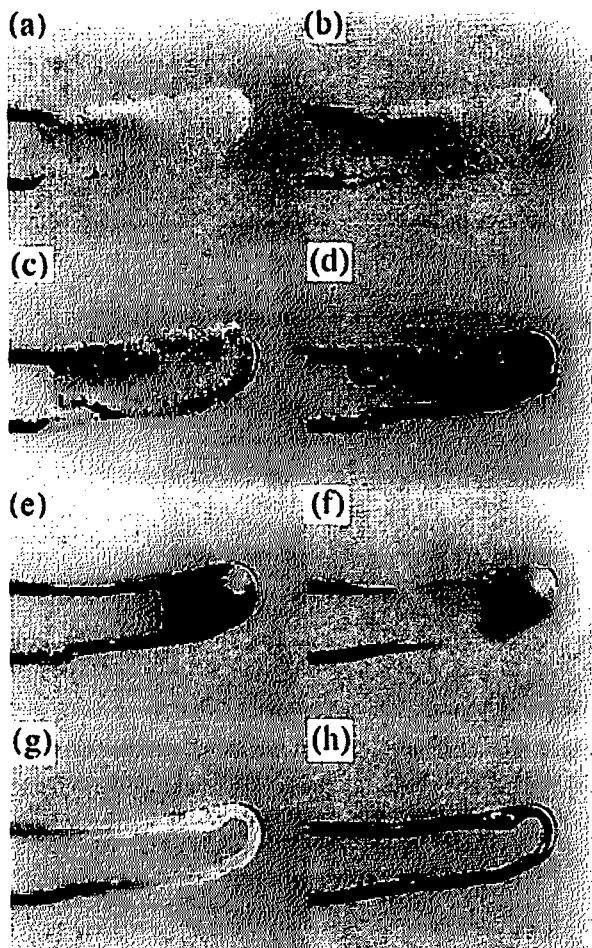


Fig. 3 Heating microscope photos at various temperatures
Sample; MoO_3 , heating rate; $50^\circ\text{C}/\text{min.}$, atmosphere; in air, sample weight; 5 mg
(a) room temp., (b) 670°C , (c) 740°C , (d) 770°C ,
(e) 770°C , (f) 850°C , (g) 950°C and (h) room temp.

モリブデンは 800°C 付近からTGで急激な重量減少が、DTAでは、ほぼ同温度で融解による大きな吸熱ピークが確認され、測定後の試料セルに残留物は確認されなかった。五酸化バナジウムはDTAの 650°C 付近に融解による大きな吸熱ピークを示し、TGでは 800°C 付近から緩やかな重量減少を示したが、減少率は5%強と微量であるため、測定後の試料セルに多量の残留物が確認された。酸化カドミウムは、 1200°C 付近からDTAの吸熱ピークが認められ、同温度よりTGの急激な重量減少が確認された。以上の結果から、三酸化モリブデンは融解後急激な蒸発が起こること、五酸化バナジウムは融解するものの蒸発はしないこと、酸化カドミウムは 1000°C 以下では融解しないで昇華する事が確認された。

次に、温度上昇に伴うこれら金属酸化物の状態変化をホットサーモカップル装置を用いて観察した結果をFig. 3, Fig. 4, Fig. 5に示す。

Fig. 3より、三酸化モリブデンの蒸発に至る過程は

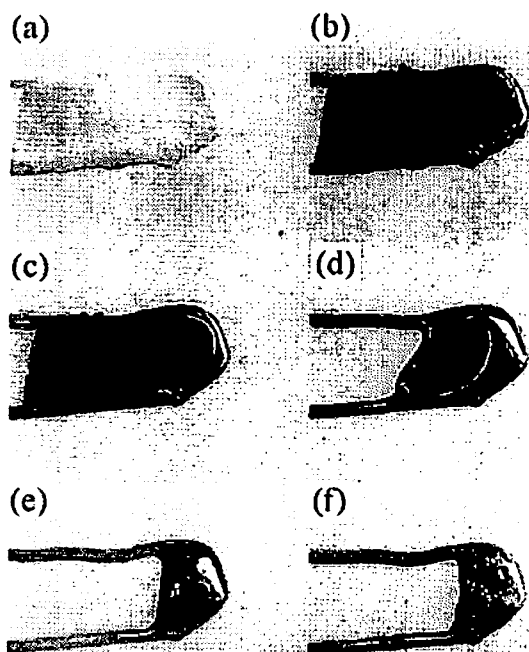


Fig. 4 Heating microscope photos at various temperatures
Sample; V_2O_5 , heating rate; $50^\circ\text{C}/\text{min.}$, atmosphere; in air, sample weight; 5 mg
(a) room temp., (b) 670°C , (c) 760°C , (d) 760°C , (e) 770°C and (f) room temp.

次のように観察された。三酸化モリブデンは常温では銀白色の粉体であり(a), 670°C 付近まで加熱すると銀白色から黄色に変色し(b), 740°C 付近では透明な針状結晶が確認された(c)。 770°C 付近から融解が始まり(d), 完全に液化したのち(e), 850°C 付近から蒸気を出しながら蒸発し(f), 950°C 付近で完全に蒸発してしまう(g)。冷却後のフィラメントには残留物は確認されなかった(h)。

Fig. 4より、五酸化バナジウムは常温では黄色の粉体であり(a), 670°C 付近で黄色から茶色に変色し(b), 760°C 付近から融解が始まり(c), 770°C 付近で完全に融解し液体となる(e)。このまま 1600°C まで昇温を続けたが変化は認められなかった。冷却後のフィラメントには黒光りした残留物が確認された(f)。

Fig. 5より、酸化カドミウムは常温では茶色の粉体である(a)。 490°C 付近で茶色から黒色に変色した(b)。 1260°C 付近から昇華が始まり(c), 1430°C 付近で完全に昇華した(f)。冷却後のフィラメントには残留物は確認されなかった(g)。また、昇華の際、蒸気のようなものは確認されなかった。

また、ガスを発生する三酸化モリブデン、酸化カドミウムに関して発生ガス成分の同定を行うためにTGでの重量減少の確認された温度でガスクロマトグラフィーを用いて測定した。その結果、三酸化モリブデ

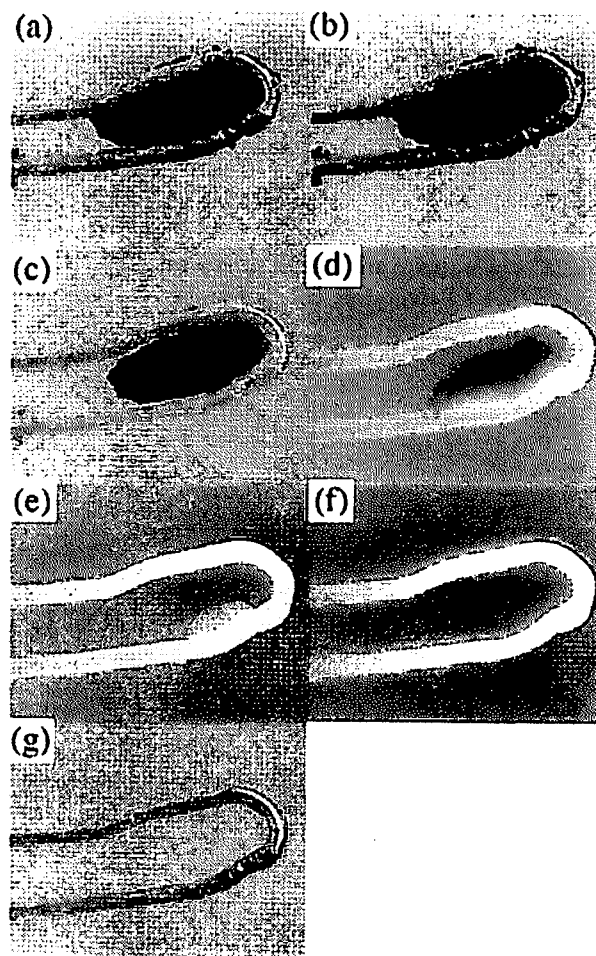


Fig. 5 Heating microscope photos at various temperatures
Sample; CdO , heating rate; $50^\circ\text{C}/\text{min.}$, atmosphere; in air, sample weight; 5 mg
(a) room temp., (b) 490°C , (c) 1263°C , (d) 1285°C , (e) 1385°C , (f) 1433°C and (g) room temp.

ンは熱分解による酸素の発生が確認されたのに対し、酸化カドミウムは酸素の発生が確認されなかった。

これらの結果より、三酸化モリブデンは 770°C 付近で一度融解し、それから酸素を発生しながら蒸発分解する。これに対し、五酸化バナジウムは 650°C 付近で融解はするが蒸発はしないこと、酸化カドミウムは 1200°C 付近から昇華をするが酸素発生はしないことが確認された。

3.1.2 還元剤の熱的性質

還元剤であるマグナリウム(3/7)の熱的性質をDTA/TGを用いて測定した結果をFig. 6に示す。マグナリウムは 450°C 付近に共融点⁷⁾の小さな吸熱ピークが、 560°C 付近から酸化による大きな発熱ピークを示す。その際に、TGでは、酸化による大きな重量増加が確認された。

次に、ホットサーモカップル装置を用いたマグナリウムの酸化の様子をFig. 7に示す。マグナリウムを常

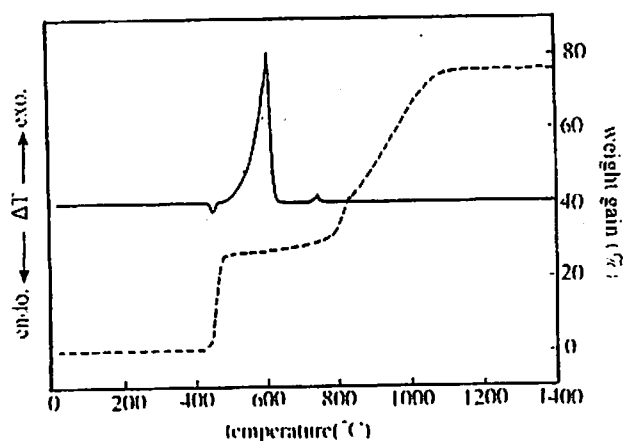


Fig. 6 DTA and TG curves of Mg/Al
Sample weight; 10 mg, heating rate; 10°C/min.,
atmosphere; in air
——; DTA, - - - - -; TG

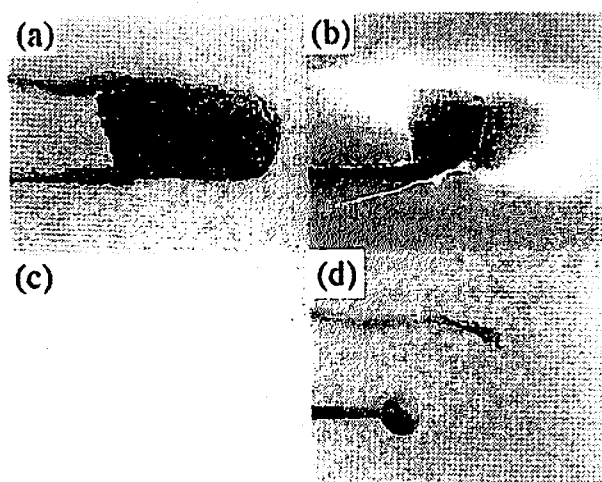


Fig. 7 Heating microscope photos at various temperatures
Sample; Mg/Al, heating rate; 50°C/min., atmos-
phere; in air, sample weight; 5 mg
(a) room temp., (b), (c) and (d) 600°C

温(a)から加熱すると、600°C付近より酸化による発熱が起これ(b)、その酸化熱によってフィラメントが切れた(d)。これより酸化による発熱で試料の温度は1600°C以上⁷⁾になったことが分かる。

また、マグナリウムの常温時と加熱酸化後の試料の状態をSEMを用いて観察した結果をFig. 8に示す。マグナリウムは常温の状態では比較的平坦で光沢のある金属表面をしている(a)。酸化後の試料では(a)とまったく異なる気孔率の高い表面になることが確認された(b)。

3.2 発音剤の熱的性質

3.2.1 種々の金属酸化剤とマグナリウムの二成分系混合物の熱反応性

種々の金属酸化剤(三酸化モリブデン、五酸化バナ

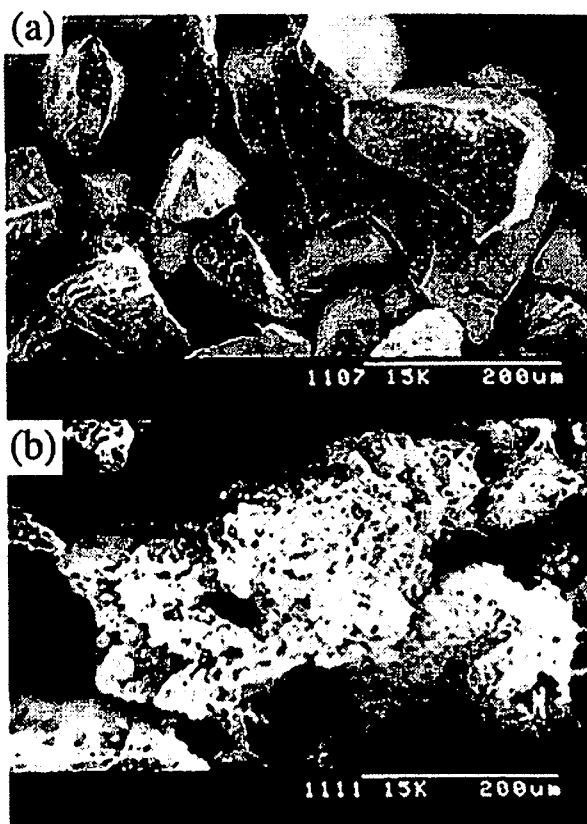


Fig. 8 Scanning electron micro graphs of magnalium
(a) room temp. and (b) 600°C

ジウム、酸化カドミウム)とマグナリウム(3/7)を重量比で5:5の割合で混合したときのDTA/TGをFig. 9に示す。DTAでは、三試料とも450°C付近でマグナリウムの共融点に伴う吸熱ピークが確認され、その後、いずれも500~600°C付近に大きな発熱ピークが確認された。

三酸化モリブデン-マグナリウム混合系は500~600°C付近で大きな発熱ピークを示し、同温度でTGの急激な重量減少が確認された。これは、酸化還元反応が激しすぎ、試料セルが吹き飛ぶためと考えられる。重量減少の直前に若干の重量増加が認められるが、これは雰囲気中の酸素でマグナリウムが酸化されたことによる重量増加と考えられる。また、この混合系の場合では600°C付近で発音が確認された。

五酸化バナジウム-マグナリウム混合系は重量減少が確認されず、マグナリウムの酸化反応に伴う重量増加のみが確認された。また、この混合系では発音は確認されず、測定後の試料セルには多量の残留物が確認された。

酸化カドミウム-マグナリウム混合系は、三酸化モリブデン-マグナリウム混合系同様に、550°C付近でマグナリウムの酸化による少量の重量増加が認められ、その後に重量減少が確認された。この重量減少

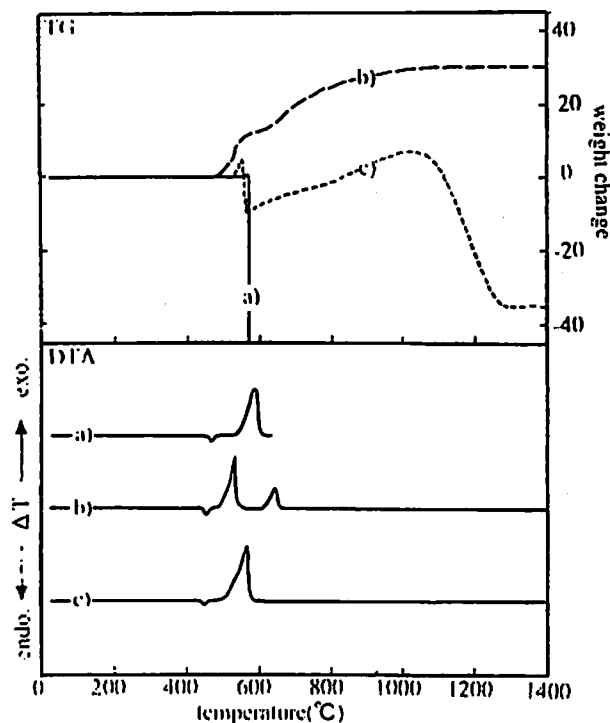


Fig. 9 DTA and TG curves of mixtures of metallic oxide and magnesium
(a) $\text{MoO}_3 + \text{Mg/Al}$, (b) $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Mg/Al}$ and (c) $\text{CdO} + \text{Mg/Al}$
Sample weight; 10mg, heating rate; $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, atmosphere; in air

は、マグナリウムの酸化反応の発熱により一部の酸化カドミウムが昇華したためと考えられる。その後、マグナリウムの酸化反応による重量増加が確認され、 1100°C 付近より残りの酸化カドミウムの昇華による重量減少が確認された。この混合系の場合も発音は確認されず、測定後の試料セルには残留物が確認された。

以上のことから、発音を生じた混合物は、融解後酸素を放出しながら蒸発する三酸化モリブデンとマグナリウム混合系のみであった。これに対し、昇華はするが、酸素を放出しない酸化カドミウムや融解するが、蒸発しない五酸化バナジウムとマグナリウム混合物は発音を生じないことが分かった。

3.2.2 二成分系混合物の反応

反応を検討するために試料容器内の残留物を粉末X線回折を行い、その結果をFig.10に示す。Fig.10(a)より、三酸化モリブデンとマグナリウムの混合物では三酸化モリブデンは金属モリブデンや二酸化モリブデンに還元され、マグナリウムは酸化マグネシウムやアルミン酸マグネシウムに酸化されることが確認された。Fig.10(b)より、五酸化バナジウムとマグナリウムの混合物では五酸化バナジウムが還元されたピークは確認されず、マグナリウムの酸化されたピークのみ

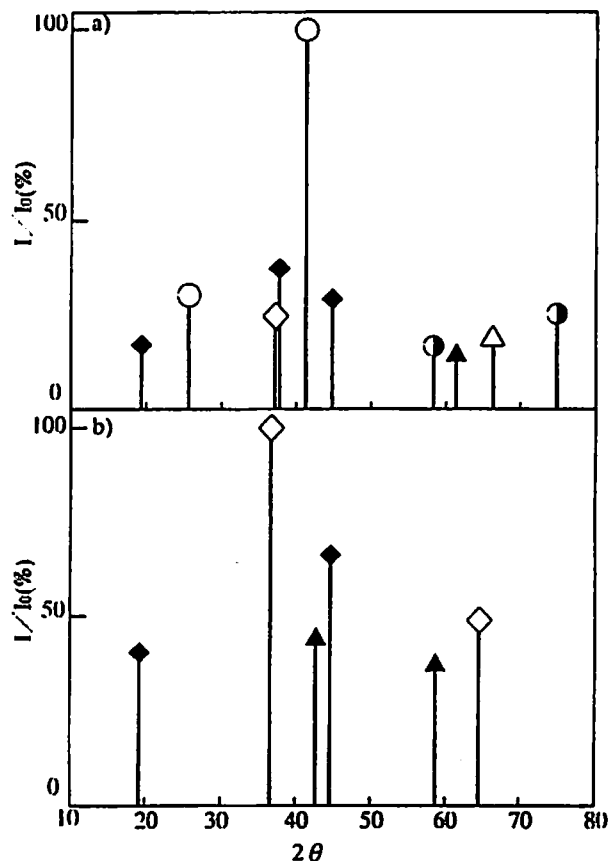
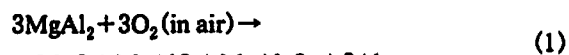


Fig. 10 X-ray diffraction patterns after the reaction of the mixtures of metallic oxide and $\text{Mg/Al}(3/7)$
(a) $\text{MoO}_3 + \text{Mg/Al} = 50:50 (\text{wt.}\%)$ and (b) $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Mg/Al} = 50:50 (\text{wt.}\%)$
●: MoO_3 , ○: Mo, ◐: MoO_2 , ◆: MgAlO , ◇: MgAl_2O_4 , ▲: MgO , △: Al_2O_3

が確認された。これはマグナリウムの酸化熱により、五酸化バナジウムがガラス化し非晶質となるために粉末X線回折のピークに表れなかった⁹⁾ものと考えられる。酸化カドミウムは完全に昇華したものと考えられ、マグナリウムの酸化によるピークのみが確認された。

以上の結果より、発音剤に最適な金属酸化剤はマグナリウムの酸化熱によってガス化し、なおかつ、活性な酸素を放出する物質に限ることが判明した。従って、発音を生じた三酸化モリブデンとマグナリウムの主反応としては次の(1)～(3)式が考えられる。



すなわち、(1)式で、マグナリウムが空気中の酸素により酸化される。(2)式で、マグナリウムの酸化熱で三酸化モリブデンが二酸化モリブデンと酸素に分解す

Table 1 Noise analysis for various sound compositions by FFT analyzer

MoO ₃ :Mg/Al(3/7)	Induction time	ΔY (mv)
50:50(150μm)	59sec.	78mv
50:50(75μm)	54sec.	662mv
50:50(46μm)	46sec.	1132mv
50:50(37μm)	42sec.	1153mv
Pb ₃ O ₄ :Mg/Al(3/7)	Induction time	ΔY (mv)
90:10(46μm)	46sec.	854(mv)
90:10(37μm)	44sec.	1430(mv)
CuO:Mg/Al(3/7)	Induction time	ΔY (mv)
50:50(75μm)	54sec.	894(mv)
50:50(46μm)	52sec.	1231(mv)
50:50(37μm)	47sec.	1250(mv)

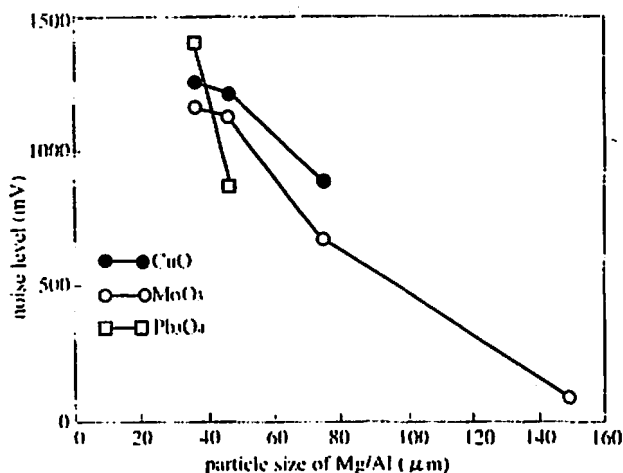


Fig. 11 Relationship between noise level and particle size

る。(3)式で分解により生成した二酸化モリブデンは気孔率の高い酸化皮膜で覆われたアルミニウムと酸化還元反応を起こす。このときに皮膜を破り、音を発生するものと考えられる。

3.3 酸化剤-マグナリウム混合系の発音

3.2.2に示したように発音剤の酸化剤に三酸化モリブデンが使用可能だと判明した。これより、以後の酸化剤としては三酸化モリブデンのみで実験を行うこととした。

三酸化モリブデン：マグナリウム(3/7)=50:50, および酸化銅(Ⅱ)：マグナリウム(3/7)=50:50, 従来品の鉛丹：マグナリウム(3/7)=90:10(混合比は重量比で、総量が50mg)で調整したものについて、マグナリウム(3/7)の粒子径を37μm~150μmの4種類について(Fig. 1に示すような方法でFFTアナライザーを用いて)発音の大きさを測定した結果をTable 1 およ

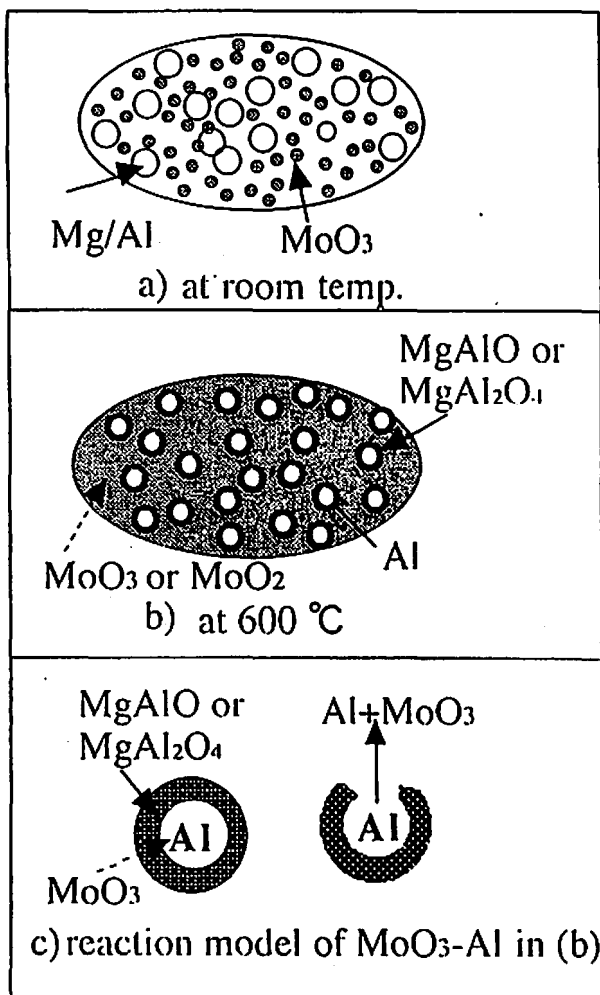


Fig. 12 Reaction model of MoO₃ + Mg/Al sound composition

びFig.11に示す。なお、Table 1 中のΔYはFFTアナライザーの最大振幅である。

Table 1 およびFig.11より、マグナリウム(3/7)の粒子径が細くなるにつれて、発音が大きくなり、発音待ち時間の方も短くなることが判明した。このことは、酸化皮膜で覆われたアルミニウムが酸化皮膜を破壊するときに音を発し、その音の大きさは酸化皮膜の比表面積に比例し、微粒子の方が反応が素早く進行するため発音待ち時間が短くなったと考えられる。音の高低については、微粒子の方がより高い周波数の音を発することが判明した。また、従来品と比較した場合、音の大きさや周波数もほぼ同等の数値を示した。

3.4 発音機構

Fig.12に、三酸化モリブデンとマグナリウム(3/7)混合物の爆発について図解する。

Fig.12(a)の室温で混合された三酸化モリブデンとマグナリウム(3/7)混合物は加熱により空気中の酸素で酸化され、その酸化熱により三酸化モリブデンは融解、蒸発する(Fig.12(b))。その際、分解された活性

な酸素と蒸発した酸化モリブデンが酸化皮膜(MgAlO , MgAl_2O_4)で覆われたアルミニウムと激しく反応し、酸化皮膜を破壊し、音を発生する(Fig. 12(c)).

4. 結 論

以上の結果より、以下のことが結論される。

- (1) 発音剤の酸化剤に適切な金属酸化物は、加熱の際生じるマグナリウムの酸化熱により、活性な酸素を放出するものに限られる。
- (2) 発音剤の酸化剤に三酸化モリブデンを使用することで、鉛丹を使用した場合とほぼ同等の音を示し、なおかつ、環境的にも安全な発音剤を得ることができた。また、還元剤のマグナリウムの粒子径を細かくすることにより発音待ち時間が短くなり、発音音量も大きくなる。
- (3) 発音機構は、三酸化モリブデンとマグナリウム(3/7)混合物を加熱することにより先ず、マグナリウム中のマグネシウムが酸化され、次にマグナリウム中のアルミニウムの表面が酸化皮膜で覆われる。この酸化熱より、三酸化モリブデンは融解、蒸発する際に酸素を放出し、その酸素と酸化モリブデンが酸化皮膜で覆われたアルミニウムと反応

する。このときに、酸化皮膜を破壊し、発音を生じる。

文 献

- 1) 和田攻, 沼田眞, 荒木峻, 環境科学事典, (1985) p 882, 東京化学同人
- 2) 古賀道生, 松本勝, 宮原章, 吉永俊一, 火薬学会誌, 57(No. 5)198-203(1996)
- 3) 和田攻, 沼田眞, 荒木峻, 環境科学事典, (1985) p 882, 東京化学同人
- 4) 古賀道生, 松本勝, 宮原章, 吉永俊一, 火薬学会誌, 57(No. 5)192-197(1996)
- 5) 太田能生, 森永健次, 柳ヶ瀬勉; 日本金属学会会報, 19(No. 4)239-245(1980)
- 6) R. A. Mercer, R. P. Miller J. Sci. instrum., 40, 352 (1963)
- 7) 日本金属学会編, 金属データブック, (1984)p 425, 丸善
- 8) 化学便覧基礎編, 日本化学会編, (1984)p 539, 丸善
- 9) 作花済夫, ガラス非晶質の科学, (1985)p 2, 内田老鶴園

Thermal behavior of the mixtures of molybdenum(VI) oxide, vanadium(V) oxide, cadmium oxide with magnalium

by Michio KOGA*, Koji MIYANO*, Akira MIYAHARA**
and Shunichi YOSHINAGA*

Present sound composition of fireworks are made of red lead and magnalium (weight ratio 9:1). Lead is known to be a harmful metal for human health. In this study, the mixtures of molybdenum(VI) oxide, vanadium(V) oxide, cadmium oxide with magnalium were studied in order to use as sound compositions instead of red lead contained one. The following results are obtained.

- 1) The mixtures of molybdenum(VI) oxide and magnalium (5:5 by weight) produced explosive sound when heated at 590°C.
- 2) The main reaction of producing a explosive sound is the thermite reaction of molybdenum(VI) oxide with aluminum contained within alumina and aluminate surface oxide.
- 3) Metallic oxide able to use a sound composition must have melting point of about 1000°C and evaporate after melting.

(* Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University 3-1, Matsukadai 2-Chome, Higashi-ku Fukuoka 813-0004 Japan

** Japan pyrotechnic association, 18-17, aza Kissyou Ishimaki Nishikawa, Toyohashi, Aichi 441-1102 Japan)