

## 高視認性発煙薬の開発と安全性評価

柴田亮男\*, 三宅淳巳\*, 小川輝繁\*

高視認性発煙薬の開発を目的とし、複数試験による段階的評価手法により、発火燃焼特性および安全性に関する各種試験を実施した。試製した13種類の中から4種類の発煙薬を選択し、熱分析、機械的エネルギー感度、燃焼試験、落下衝撃試験および吸湿による不活性化試験を実施して実験的評価を行った。その結果、直径4mm、薬長7mmに造粒した、塩素酸カリウム/炭水化物/赤色染料系の赤色試料(R-2)は、安全性、燃焼性能、視認性、吸湿耐久性のいずれの面においても要求性能を満足し、実用に最適であることが明らかとなった。

### 1. 緒言

発煙標示薬は、物質の変態を利用する物理煙と物質の化学変化を利用する化学煙の2種類に分類することができる。研究対象の有色発煙薬組成物は、発熱剤の燃焼によって有機染料が0.2~2.0μmの微粒子状に霧化して煙に変態する物理煙である<sup>1),2)</sup>。ランチャで射出された後に着地作動する発煙標示薬の開発には、高い燃焼性能特性及び視認性を有するとともに、約35,000Gに達する過酷な射出環境の使用に耐え得る安全性及び約3,000Gの着地作動性を具備することが必要不可欠である<sup>3)</sup>。

そこで本研究では、発煙薬開発における評価手法として、複数の試験項目により製造、貯蔵、消費、廃棄といった一連のライフステージに対応した実用化検討を考慮した評価システムを提案し、在来型の煙火、火工品の燃焼性能、視認性能の向上を目的として試製した発煙標示薬試料に関し、各種試験を実施した。まず視認性の良好な標示薬を得るために、黄色系、橙色系、赤色系の標準的な発煙薬試料を試製し、製造、貯蔵時における評価として、熱分解特性および機械的エネルギー感度を測定した。次に、発生する物理煙の燃焼、発煙特性および視認性を評価するため、密閉型燃焼容器試験を行った。さらに、上記の試験結果によって適切と評価された組成物について落下衝撃試験、標示ユニットでの燃焼試験及び吸湿耐水性試験を実施して、消費、廃棄に及ぶ実用化の検討を行ったので報

告する。

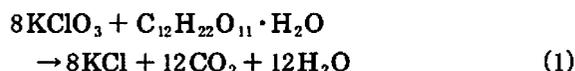
### 2. 試料

#### 2.1 発煙材料および発熱剤

現在一般的に用いられている発煙方法は、物質の変態を利用する物理煙と、物質の化学反応を利用する化学煙の2種類である。研究対象の着色発煙筒は、典型的な物理煙を得るための発煙標示薬で、有機染料へ粉状の発熱剤とガス発生剤とを兼ねた可燃剤を混合した発煙剤を装填したものである<sup>1),4),5)</sup>。

視認性の良好な着色標示発煙は、発煙材料である有機染料の有効な霧化によって得られる。ここでは発煙材料として、オイルオレンジ、パラレッド、オイルイエロー、オイルレッドおよびローダミンBの5種類の染料を用いた。

また、有機染料を霧化させて橙、赤色などの有色煙を発生させるための発熱剤は酸化剤と可燃剤との組成物であり、有機染料分子の分解を最小限に抑えつつ、霧化させることのできる材料が求められる。本研究では発熱剤として、デキストリン/塩素酸カリウム=40/60(wt%)の混合物を用いた。この発熱剤の反応は以下の式で表される<sup>6),7)</sup>。以上、6種類の試料の物性と熱分析結果をTable 1に示す。



#### 2.2 有色発煙剤

前項で示した発煙材料と発熱剤を配合して13種類の有色発煙剤を試製し、速火線着火による燃焼時間測定と発煙状況の色調観察により、4種類の配合薬

2000年12月5日受付

2001年1月26日受理

\*横浜国立大学工学部物質工学科

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

TEL 045-339-3993

FAX 045-339-4011

Table 1 Physical properties and DSC results of pyrogen igniter and organic dye samples

Sample	Structural formula	m.p. <sup>1))</sup> [°C]	v.p. <sup>1))</sup> [°C]	b.p. <sup>1))</sup> [°C]	1st endotherm		1st exotherm	
					T <sub>onset</sub> [°C]	ΔH [J/g]	T <sub>onset</sub> [°C]	ΔH [J/g]
Pyrogen igniter	dextrin/KClO <sub>3</sub> = 40/60	—	—	—	—	—	253	167
Oil orange	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	100	200	270	131	77	—	—
Para red	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	210	230	280	252	57	560	640
Oil yellow	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub>	105	200	350	156	64	250	298
Oil red	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	165	270	330	167	63	—	—
Rhodamine B	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·HCl	270	270	310	187	57	293	816

m.p. : melting point, v.p. : volatilization point, b.p. : boiling point

(Y-1, O-1, R-1, R-2)を試料として選択した。これら4種類の試料の組成をTable 2に示す。上記の発熱剤、発煙材料および試製した発煙剤はいずれも粒子径230 μm以上であり、熱分析及び機械的エネルギー感度試験では混合試料をそのまま試験し、それ以降の試験では適宜造粒して粒子径を変化させた試料を試験に供した。

### 3. 実験方法

#### 3.1 熱分析

発熱剤と各種発熱材料およびそれらによる4種類の発煙剤(Y-1, O-1, R-1, R-2)について、示差走査熱量計(リガク製, DSC-8131)によって熱分解特性について調査した。いずれも、試料量は1.0~1.2mgとし、開放型アルミニウムセルを使用し、大気圧空气中で、20K/minで昇温した。

#### 3.2 機械的エネルギー感度試験

上記4種類の配合薬に関し、JIS K 4810に規定される落つい感度および摩擦感度試験を実施し、感度特性を評価した<sup>9)</sup>。

#### 3.3 燃焼容器試験

試料の着火性、発煙特性、視認性および発煙温度を評価するため、噴煙孔を設けた燃焼容器内での着火性、発煙挙動の観察および発煙温度の測定を行った。Fig. 1に燃焼容器試験概略図を示す。試験容器は、内径33mm、内容積12mLのSS330鋼製で、容器の蓋部に、直径6mmの噴煙孔を合計6箇所設けた。当初、着火は速火線のみによって行っていたが、試料によっては着火が不安定であったため、着火薬を塗布した薬紙を試料の上に乗せ、これを速火線で着火する方式とした。発煙状況は、目視、ビデオ撮影およびストップウォッチによる発煙時間の計測により観測し

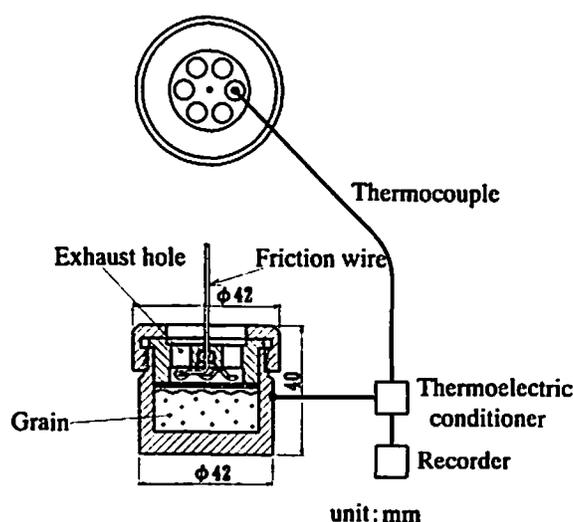


Fig. 1 Experimental set-up of combustion chamber test

た。噴煙温度測定には熱電対(共和電業製, KTG 50-A7)および温度変換器(パナソニック製, TNK-3006)を使用し、燃焼容器の噴煙孔直近と容器外壁部側面に熱電対を設置して計測した。

#### 3.4 摺動発火試験

着弾時における発煙剤試料の発火、発煙挙動を調査するため、点火薬及び摺葉付摩擦線で構成される発火機構部の作動性、発煙性能試験を行った。また同時に、燃焼容器から1,200mの地点における視認性を評価した。尚、発煙薬への着火作動方式には、安全性を第一に考慮し、着発信管を用いずに、煙火技術を反映させた摺葉と点火薬との組み合わせ(いわゆるマッチヘッド)を用い、着地衝撃による摺葉付摩擦線の引抜き力により点火薬を摺動発火させ、速火線および着火薬を介して発煙薬を燃焼させる方式を採用した。本試験には前項で用いた燃焼容器試験を用い、発火機構部分を変更した。赤燐を摺葉として塗布した摩擦線の形

状は波形4個または7個とし、点火薬(KClO<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/炭水化合物=44/26/30wt%)との摺動引抜き角度は0°、30°、60°、90°の4方向とした。摩擦線材料は貯蔵安定性を考慮してステンレス線(SUS27WS-B)を使用し、引抜き力はプッシュプルゲージ(アイコーエンジニアリング製, AE-300)で測定した。摩擦棒が点火薬に摺動し、発火、発煙する状況を観察するとともに、ストップウォッチで発煙時間を測定した。

### 3.5 落下衝撃試験

衝撃負荷が配合薬試料の燃焼特性に及ぼす影響について検討するため、防衛庁規格NDS K 4815B<sup>9)</sup>に準拠するものとして、高さ3m、最大37,000Gの落下衝撃試験を行い、射出衝撃荷重(約31,000G)の20%増に相当する荷重を付加した試料について、着火燃焼特性および発煙性に関する燃焼試験を行った。ここでは、加速度計(TEAC製, 508S)を取り付けた燃焼容器をアンビル上に落下させて求めた落高-平均加速度の関係から、射出衝撃加速度の20%増に対応する落高として3mと設定した。落下させる燃焼試験容器は、燃焼試験に用いたものと同等の、内容積12mLのSS330鋼製で、蓋側には直径6mmの噴煙孔6個を有し、造粒試料5gをポリ袋に包んだ上で容器底部内側の落下衝撃受圧面に填薬した。この場合の試料への負荷作用時間は2.1msecであった。落下衝撃付加後の試料については、3.4に示す摺動発火試験により、発火、発煙挙動の観察を行った。

### 3.6 標示ユニット試験

より実機に近い状態での発煙剤試料の着火、発煙挙動を調査するため、模擬標示ユニットを製作し、発煙薬を装填して着火、燃焼試験を行った。Fig.2に試験装置の概略を示す。試料4.5gを薬紙で包み、内容積10.8mLの半球状SUS304製試料カップに装填した。摺動発火試験と同様の摺薬付き摩擦線の引き抜きにより点火薬を摺動発火させ、速火線および着火薬を介して試料を着火、燃焼させた。引き抜き角度は60°とし、引き抜き力は5~10kgfとなるようにした。燃焼、発煙時の噴煙温度及び試料カップ側面の温度を燃焼容器試験と同様のシステムで測定した。また、発煙状況を、ユニットから1,200mの地点で目視観測し、視認性について検討した。

### 3.7 吸湿による耐水性試験

以上の試験に合格した試料の吸湿性及び耐水性について検討するため、内容積約3.5Lのデシケータ下部に75wt%硫酸水溶液610gを入れ、その上部に、発煙

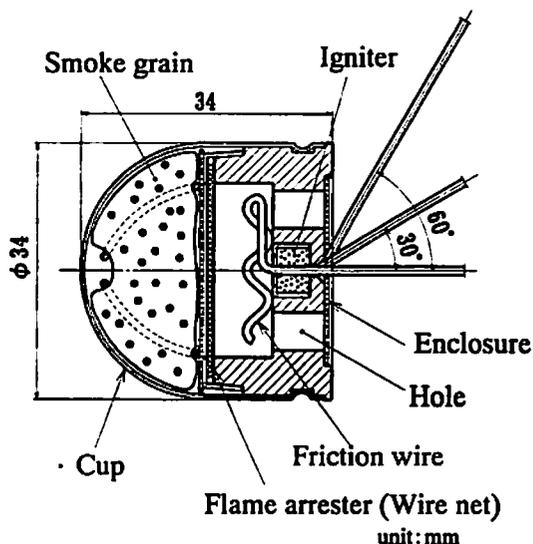


Fig. 2 Schematic drawing of assembly unit test

薬試料5gを装填した標示ユニットを、噴煙孔のシールテープを剥がした状態で10個静置し、蓋をして密封した。次に、温水式温度調節浴槽にそのデシケータを口元まで沈めて、発泡スチロール製の蓋で密封した。この状態で供試体を30±2℃、相対湿度70~80%の範囲に制御した。その後、デシケータから供試体を1日、2日、7日、14日、30日経過後に各2個ずつ取り出し、3.6に示した着火燃焼試験を行った。尚、本試験では噴煙の温度測定は実施せず、発煙薬の着火性および発煙状況を目視観察し、吸湿による影響を定性的に調査した。

また、これと平行して、標示ユニットに装填した発煙薬の状況を模擬できるよう蓋の中央に直径1mmの小孔を開けた小型秤量ピンを開発し、その中に試料5gを精秤し、デシケータから秤量ピンを1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月、13ヶ月経過後に各5個ずつ取り出して重量変化を測定し、各試料の含水率の経時変化量を求めた。

## 4. 結果と考察

### 4.1 発煙材料および有色発煙剤の熱分解特性

#### 4.1.1 発煙材料の熱分解特性

Table 1に発熱剤および5種類の発煙材料の熱分解特性値を示す。発熱剤の発熱開始温度は253℃であり発熱量は167J/gであった。尚、本報告における発熱、吸熱開始温度は、熱分析装置に付属のソフトウェアにより、ピーク部分の最大発熱/吸熱速度における接線とベースラインの交点により決定されたものである。ベースラインから立ち上がる、または立ち下がる際の発熱/吸熱開始温度はTable 1に示す値よりも一般に低いものである<sup>10)</sup>。デキストリンと塩素酸カ

Table 2 Composition and DSC results of colored smoke samples

Sample	Dextrin [wt%]	KClO <sub>3</sub> [wt%]	Oil orange [wt%]	Para red [wt%]	Oil yellow [wt%]	Oil red [wt%]	Rhodamine B [wt%]	1st endotherm		1st exotherm	
								T <sub>onset</sub> [°C]	ΔH [J/g]	T <sub>onset</sub> [°C]	ΔH [J/g]
Y-1	20	30	—	—	50	—	—	155	32	258	158
O-1	20	30	20	—	—	30	—	112	13	337	412
R-1	20	30	5	—	—	45	—	160	20	336	435
R-2	18	27	—	30	—	—	25	—	—	158	103

リウム混合物の化学量論組成物は、デキストリン/KClO<sub>3</sub>=73.1/26.9(wt%)であり<sup>11)</sup>、本報告で用いたものはこれよりもデキストリンが少ないが、一般に、可燃剤が少ないほど燃焼時の発熱量も小さくなり、また火炎温度も低くなるため、有機染料の分解を抑えることが可能となる。また、水和物である可燃物は水分を蒸発するのに熱を必要とするために、同様の水和物よりも発熱量は小さい。従って、今回用いた発熱剤は、有機染料の分解を最小限度に抑えて霧化させ、微粒子の煙を発生させることのできる分解特性を持った配合と考えられる。

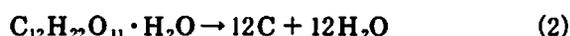
一方、発煙材料である有機染料については、発熱分解を生じる以前に霧化することが必要である。今回用いた試料は130~250°Cにおいて霧化による吸熱反応を呈しており、また、これらの吸熱ピークでの熱量は57~77J/gであった。またパラレッド、オイルイエローおよびローダミンBでは発熱ピークも確認されているが、いずれも各材料の霧化点を越えた値であり、問題はない。

#### 4. 1. 2 有色発煙剤の熱分解特性

有色発煙剤の熱分析結果をTable 2に示す。有色発煙剤に関しては、R-2を除く3試料では、112~160°Cにおいて各組成物に含まれる物質の融解によると考えられる吸熱ピークが確認された。また、これらのピーク温度領域での熱量は13~32J/gであった。さらに、これらの試料は温度上昇と共に発熱を呈したがいずれも250°C以上であった。これに対してR-2は158°Cにおいて発熱分解を開始し、これ以降の温度でも複数の発熱ピークを示した。また、複数のピークによる合計の発熱量は4.5kJ/gと得られ、高いエネルギーを保持していることが明らかとなった。

一般に有色発煙薬の燃焼に関しては、200°C前後で炭水化物が分解を開始し、塩素酸カリウムによって炭水化物が酸化されて燃焼反応に至る。この過程で、340°C付近では(2)式に示される反応によって発熱し、ガス発生剤として利用可能な炭水化物がすべて消費さ

れた時点で反応が終了するものと考えられる<sup>7)</sup>。



試料R-2の火薬力fを以下に示すNovel-Abel式で求めた<sup>12)</sup>。

$$f = P_m(1 - \rho \eta) / \rho \quad (3)$$

ここでP<sub>m</sub>は最大燃焼圧力(kgf/cm<sup>2</sup>)、ρは装填密度(g/cm<sup>3</sup>)、ηはコポリウム(cm<sup>3</sup>/g)である。使用した密閉容器は内容積20mL、試料R-2の装填密度は0.15g/cm<sup>3</sup>であることから、fは平均で1630kgf/cm<sup>2</sup>-kgとなる。この値はコンポジット系推進薬の約20%程度であることから<sup>13)</sup>、使用上の安全性には問題ないことが判明した。

#### 4. 2 機械的エネルギー感度

発熱剤および発煙剤試料の機械的エネルギー感度試験結果をTable 3に示す。発熱剤の落つい感度試験結果は、1/6爆点が24cmで5級、摩擦感度試験結果は同じく1/6爆点が32.4kgfで6級であった。一方、発煙剤試料のY-1、O-1、R-1、R-2はいずれも落つい感度は50cm以上で7級、摩擦感度も36.0kgf以上で8級となり衝撃、摩擦に対して鈍感であることが明らかとなった。

以上、熱分析による熱分解特性、打撃、摩擦感度試験結果ならびに予備試験における色調観察から、以降ではO-1、R-1およびR-2の3試料に絞って造粒、試製し、詳細な発煙性能評価を実施した。

#### 4. 3 燃焼容器試験による発煙性能と噴煙温度

##### 4. 3. 1 着火薬の点火性能

燃焼容器試験の結果をTable 4に示す。まず速火線による着火状況を検討したところ、造粒径が小さい場合には着火したが、造粒径が大きい場合には不安定な着火を生じた。燃焼時間はいずれの場合も7~9secと比較的長くなった。一般に発煙薬は、造粒径が小さい方が着火性はよいが、その反面、燃焼時間は長くな

Table 3 Results of drop hammer test and friction test

Sample	Drop hammer test		Friction test	
	1/6 Explosion height [cm]	Class	1/6 Explosion load [kgf]	Class
Pyrogen igniter	24	5	32.4	6
Y-1	>50	8	>36.0	7
O-1	>50	8	>36.0	7
R-1	>50	8	>36.0	7
R-2	>50	8	>36.0	7

Table 4 Results of combustion chamber test

Sample	Grain size [mm]	Igniter	Average combustion time [sec]	Average temperature at	
				exhaust hole [°C]	vessel surface [°C]
O-1	1 < d < 2	QM + IP*	8.3	470	53
	1 < d < 5	QM + IP*	8.4	350	52
	5 < d < 7	QM + IP*	—**	—**	—**
R-1	1 < d < 2	QM + IP*	9.5	330	55
	1 < d < 5	QM + IP*	7.6	250	52
	5 < d < 7	QM + IP*	9.6	280	54

\*quick match + ignition paper \*\*not ignited

るため好ましくない。そこで、着火薬として鉛丹-ケイ素鉄系着火薬を塗布した薬紙を開発し、これを介して速火線で試料を燃焼させた結果、良好な着火が得られた。これにより、以降の試験では、この方式で実施することとした。尚、DSC 試験結果より、鉛丹-ケイ素鉄系着火薬の発熱量として 1040J/g を確認したことから、本着火薬は造粒発煙薬に対する十分な着火エネルギーを有すると考えられた。

#### 4. 3. 2 燃焼温度

6箇所ある噴煙孔直近の噴煙温度は造粒径により若干の違いが見られた。O-1については、2mm 通過 1mm 止りの場合が平均で 470°C、5mm 通過 1mm 止りの場合は 350°C であった。R-1 の平均噴煙温度は、2mm 通過 1mm 止りの場合は平均 330°C、5mm 通過 1mm 止りの場合には同 250°C、7mm 通過 5mm 止りの場合は 280°C であった。一般に、造粒径の小さい試料の方が燃焼表面積が大きいために噴煙温度も高くなると考えられるが、R-1 については明確な相関は得られなかった。染料が沸点を超えた場合、染料自身が分解して発煙量と質の低下を招き、さらには火災が発生する要因となるため、沸点以下で発煙する

ことが求められる。噴煙孔直近の発煙温度測定は、熱電対の噴煙流への対面角度や、霧化した染料粒子、燃焼残さの付着による検知感度の誤差等、計測精度を保持することが困難であったが、R-1 試料については染料の沸点以下の温度で噴煙することが判明した。一方、試験容器側面の平均温度は、発煙薬の造粒径に関わらず 50~55°C であり、大きな違いはなかった。この値は燃焼時の実機の外面温度に相当すると考えられる。

また、噴煙温度曲線の解析結果から、点火から噴煙開始までに 2~3 sec のタイムラグが認められた。発煙薬は着弾と同時に遅滞なく燃焼、発煙し、発煙時間も 2 sec 程度が望ましいとされる。従って以降の試験に際しては、タイムラグ 1 sec 以下、燃焼時間 2 ± 0.2 sec を目標性能と設定した。

#### 4. 3. 3 発煙薬の視認性

燃焼容器の噴煙孔から噴出する煙の目視による色調観察によって、赤色系試料の R-1 は橙色系試料の O-1 に比べ着火遅れ無く燃焼し、また発煙状況が明瞭に確認でき、視認性が良好なことから、以降の摺動作動試験、落下試験、標示ユニット試験および耐水性試験では、赤色系試料のみを対象とすることとした。

#### 4. 4 摺動発火試験

2種類の赤色試料(R-1, R-2)に関し、点火薬との摺動発火性試験を行った。尚、予備試験により、金網がない場合でも火炎の発生は認められなかったため、燃焼試験容器は金網は着けない状態で検討した。

試験結果を Table 5 に示す。R-1 については、摩擦線の引き抜き角度を変化させて発火、発煙挙動を観察したところ、いずれの場合も発煙薬標示ユニットの着地条件を想定した摩擦線の引抜き力およびその着地角度に関わらず摺動し、確実に発火、発煙した。この摩擦線材料を使用した場合、点火薬を摺動発火させる力は5~15kgfの範囲と考えられ、また強度試験を行った結果では、その破断強さは20~21kgfであった。この値は着地衝撃に十分耐えられる強さと考えられる。

さらに、摩擦線による摺動発火から発煙に至るまでのタイムラグを1sec以内に短縮するために、1mm通過に篩い分けしたR-1試料5gをポリ袋に詰めた試料、および造粒径4mm、薬長7mmとしたR-2試料5gを同様にポリ袋に詰めた試料で検討を行った。この場合の装填密度はいずれの試料とも0.42g/cm<sup>3</sup>であった。着火方式は、点火薬、速火線および鉛丹-ケイ素鉄系着火薬紙とした。その結果、いずれの試料も60°方向に摩擦線を引き抜いての摺動発火から噴煙に至るまでのタイムラグなく速やかに燃焼し、R-1試料の平均燃焼時間は4.6sec、R-2試料の平均燃焼時間は2.1secであった。これより、直径4mmに造粒したR-2試料は優れた燃焼性能を有していることが確認された。

#### 4. 5 落下衝撃付与後の燃焼試験

R-1, R-2試料に関し、高さ3m, 37,200Gの落下衝撃付与後に実施した燃焼試験の結果を Table 6 に示す。落下後の試験容器を分解し内部を点検したが各構成部品の破損、脱薬等の異常は認められなかった。また点火燃焼試験でも、燃焼温度-時間曲線解析の結果、タイムラグは全く認められず、良好な耐落下衝撃性を有していることが確認された。

一方、燃焼時間は、R-1は7.2sec, 7.3secと得られ、ステンレス製金網の種類に関わらず同様な値であった。一方、直径4mmに造粒したR-2では、平均燃焼時間が1.9secとなり、良好な燃焼性能が確認された。さらに平均噴煙温度は310℃、側面温度は47℃であった。

#### 4. 6 標示ユニット試験

以上の試験結果を踏まえて、実機を模擬した標示ユ

ニット試験を行った。試験結果を Table 7 に示す。まず模擬発煙標示薬ユニットに5mm通過、1mm止まりのR-1試料を組み込み、摩擦線の摺動方向60°、平均6.8kgfの力で引抜いたところ、平均燃焼時間は1.8secで、タイムラグも認められなかった。その噴煙孔直近の噴煙温度は平均270℃であり、試料カップ側面温度は平均110℃を示した。カップ側面温度が比較的高くなったのは、カップの厚みが0.5mmと非常に薄いためであるが、実際には厚さ5mm程度の飛翔体殻に組み込まれるので、燃焼容器試験で得られた50℃前後に近い値となると考えられ、万一誤って火薬系列が作動した場合でも、軽い火傷程度で済む温度と判断された。

一方、直径4mmに造粒したR-2試料について同様の試験を行ったところ、タイムラグなく発火燃焼し、平均燃焼時間は2.2secであった。以上より、R-1, R-2いずれも、要求性能を満足する発火燃焼性能を有することが明らかとなったが、発煙標示薬の重要な特性である視認性、すなわち発煙の色調などの1,200m地点における目視観測ではR-1に比べR-2の方が良好であり、実用化にはR-2が最適であることが判明した。

以上より、燃焼性能、造粒製造工数の観点も考慮して、以降の実用化検討試験は赤色発煙薬試料R-2のみについて実施することとした。

#### 4. 7 R-2試料の吸湿による耐水性試験

R-2試料の経月-水分含有率を計測した結果、計測開始時の水分は2.8%であったものが、1ヶ月経過後は8.0%、3ヶ月後には13.4%、6ヶ月後には22.0%、13ヶ月経過後には36.5%となり、時間経過につれて水分量は増加していたことが確認された。

次に、噴煙孔のシールを剥がし、温度30℃、相対湿度70~80%の温、湿度環境を付与した供試体について、摩擦棒押し込み摺動発火方式による高さ1.6mの落下衝撃、発火試験を行った。落下試験における着体面は厚さ2.0cmのゴムパットであり、この場合の落下衝撃は約3,000Gに相当する。尚、摩擦棒押し込み摺動発火方式は、作動性、耐衝撃性の向上を図って開発された発火方式で、引き抜き発火方式と同等の着火性能を有することが確認されている。その結果、水分量が8%以下の1日、2日、7日、14日、30日後の試料はいずれも発火し、発煙時の色調も良好で、不活性化されることはなかった。さらに、2ヶ月、3ヶ月、6ヶ月および13ヶ月経過後の供試体については、焚き火に投じたところ、10~40分後に色調が黒味を帯びた赤色発煙が観察され、発煙性能の劣化が

Table 5 Results of ignition test in closed vessel

Sample	Grain size [mm]	Igniter	Wire mesh	Pull angle [deg]	Number of run	Average pull strength [kgf]	Average burning time [sec]	Average burning temperature at	
								exhaust hole [°C]	surface [°C]
R-1	1 < d < 5	MH + IP*	--	0	12	19.2	7.7	250	54
	1 < d < 5	MH + IP*	--	30	6	12.5	6.5	240	59
	1 < d < 5	MH + IP*	--	60	6	13.0	6.9	---	---
	1 < d < 5	MH + IP*	--	90	6	16.7	7.2	---	---
	1 > d	MH + IP*	SUS304 16mesh	60	5	12.9	4.6	---	---
R-2	4φ × 7	MH + IP*	SUS304 16mesh	60	9	12.9	2.1	---	---

\*match head + ignition paper, \*\*not used, \*\*\*not measured

Table 6 Results of combustion test of R-1 and R-2 after drop impact

Sample	Grain size [mm]	Igniter	Wire mesh	Number of run	Average pull strength [kgf]	Average burning time [sec]	Average burning temperature at	
							exhaust hole [°C]	surface [°C]
R-1	1 < d < 5	QM + IP*	SUS304 20mesh	5	16.1	7.2	--	--
	1 < d < 5	QM + IP*	SUS304 16mesh	5	16.5	7.3	--	--
R-2	4φ × 7	QM + IP*	SUS304 16mesh	10	10.3	1.9	310	47

\*quick match + ignition paper, \*\*not measured

Table 7 Results of combustion test of R-1 and R-2 in assembly unit

Sample	Grain size [mm]	Igniter	Wire mesh	Number of run	Average pull strength [kgf]	Average burning time [sec]	Average burning temperature at	
							exhaust hole [°C]	surface [°C]
R-1	1 < d < 5	MH + IP*	SUS304 16mesh	5	8.6	1.8	270	110
R-2	4φ × 7	MH + IP*	SUS304 12mesh	5	10.3	2.2	--	--

\*match head + ignition paper, \*\*not measured

確認されたものの、廃棄上の安全性には問題ないと判断された<sup>14)</sup>。

一般に、発煙薬が乾燥して含水量が少ない場合には燃焼速度が大きく、また燃焼温度が高くなるため、発煙成分が酸化されて水蒸気が生成し、白色を帯びた色調になる。一方、含水量が多い場合には燃焼速度が小さくなり、染料が霧化する以前に熱分解してしまうために黒みを帯びた色調になることから、本試料の最適含水量は2～3%であることが経験的に知られている。さらに今回の実験結果より、含水量は8%程度までは十分に性能が保持できることが明らかとなった。

本報では劣化の機構にまで言及することはできなかったが、以上の吸湿劣化加速試験結果から、性能を保持できる含水量について有効な知見が得られた。

以上により、有色発煙薬の開発においては、候補となる試料について多面的かつ段階的な発火燃焼試験を実施し、製造、貯蔵、輸送、消費、廃棄といった一連のライフステージにおいて、実用化試験を含めた評価システムにより最適な試料を選択することが有意義であることが明らかとなった。

## 5. 結 言

高視認性有色発煙標示薬の開発資料を得るため、発熱剤-有機染料系発煙薬の発火燃焼特性、視認性及び安全性について実験的検討を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) 試製した2種類の赤色発煙剤の噴煙孔直近の噴煙温度は、各染料の沸点以下であった。また、発煙性能試験中に火災防止用の金網が無くても火災の発生が認められなかったことから、 $\text{KClO}_3$ : 27～30%、炭水化物: 18～20%からなる組成は、染料を霧化する適当な発熱剤であると考えられる。
- (2) R-1 試料を発煙標示薬に組み込んだ場合の噴煙孔直近の噴煙温度は平均270℃であり、また、カップ側面温度は平均110℃であったが、実用上は飛翔体殻に組込まれるためその殻面温度は50℃程度と考えられ、問題のない温度であると判断された。
- (3) R-2 試料の造粒薬は燃焼速度も十分大きく、視認性も良好で、距離1,200m地点での赤色発煙が目視によって明瞭に確認できた。
- (4) R-2 試料は落下衝撃付与後でも衝撃付与前と同等の着火、燃焼性能を示し、また、高湿度環境貯蔵

後の試料も不活性化されることなく、実用上十分な燃焼、発煙挙動を示した。

## 謝 辞

本開発研究を遂行するにあたり、試料の提供およびデータの取得、解析に多大のご協力を頂いた細谷火工株式会社の水島容二郎博士、牧野康正顧問ならびに同社技術開発センターの皆様へ深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) T. Shimizu, "Fireworks - The art, science and technique", p.138(1981), Maruzen
- 2) 清水武夫, 「花火の話(複製判)」p.104(1998), リーブル
- 3) S. Goldstein and A. Leibowitz, "An interior ballistic analysis of using nozzle-start shot-start and secondary material igniter", AD673152 (1966)
- 4) Engineering design handbook, "Military pyrotechnic series, part 1, Theory and application", AMCP706-150, Army Material Command, AD817071(1967)
- 5) J. A. Conkling, "Chemistry of Pyrotechnics", p.167(1985), Marcel Dekker
- 6) 清水武夫, 工業火薬, 50, 468-473(1989)
- 7) A. Chin and L. Borer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 8, 112-116(1983)
- 8) (社)火薬学会, 「火薬学会規格(IV)(感度試験方法)」, p.60, p.65(1995)
- 9) 防衛庁規格, 「火工品試験方法」, NDS K 4815B (1978)
- 10) 斎藤安俊, 「物質科学のための熱分析の基礎」, p.123(1990), 共立出版
- 11) J.A. コンクリン(吉田, 田村監訳), 「エネルギー物質の科学-基礎と応用」, p.149(1997), 朝倉書店
- 12) (社)火薬学会編, 「エネルギー物質ハンドブック」, (1999), 共立出版
- 13) 柴田亮男, 三宅淳巳, 小川輝繁, 火薬学会誌, 61, 85-93(2000)
- 14) L. H. Layton, "Chemical structural aging studies on HTPB propellant", AD-A010731(1975)

## Development and safety evaluation of high performance colored smoke

Akio SHIBATA\*, Atsumi MIYAKE\*, and Terushige OGAWA\*

In order to develop a high performance colored smoke compositions, an evaluation method with several kinds of test due to the required specification in each phase was carried out. Thirteen kinds of test samples were tentatively manufactured and selected four samples were examined as to thermal analysis, impact and friction sensitivity test, combustion test, falling impact test and moisture stability test.

As a result, red smoke sample which consisted of potassium chlorate/carbohydrate/red dyes with a diameter of 4 mm and a length of 7 mm showed the highest performance and visibility and it was considered as the most suitable for the practical smoke.

(\*Department of Safety Engineering, Yokohama National University, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, JAPAN)