

Table 1 Samples and compositions used in this study

Sample	KClO ₃	S (Sulfur)	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Moisture content [wt. %]
A	S	S	—	0
B	L	L	—	0
C	S	S	S	0
D	L	L	L	0
E	S	L	L	0
F	L	S	L	0
G	L	L	S	0
H	N	N	N	0, 2, 5, 15, 20

S: Sieving <45 μm, L: Sieving 150~200 μm, N: No sieving

物/硫黄/塩素酸カリウム混合物(以下、CuSO₄·5H₂O/S/KClO₃混合物と略記)を試料に選択し、この混合物の自然発火特性を把握することを目的とした。従来より、塩素酸塩への硫黄の配合は自然発火を起こす危険性が高いことが知られ、実際に多くの事故を引き起こしている。英国などではこの配合を法律で禁止しており、自然発火に至る反応機構や自然発火挙動に及ぼす微少な空気中水分の影響について研究が行われてきた^{5, 6)}。一方、かつて青色火剤として使用されていた硫酸銅五水和物は、煙火組成物の自然発火の危険性を高める物質であることが経験的に知られている⁷⁾。現在、日本では塩素酸カリウムへの硫酸銅五水和物の配合は禁止されているもの⁸⁾、硫酸銅五水和物の存在が混合物の自然発火挙動に及ぼす影響について詳細な研究は行われていない。そこで小型等温試験により、煙火組成物の自然発火挙動に影響を及ぼすと予想される組成物原料の粒子径、硫酸塩の存在、混合工程で添加される量を想定した数%の水の添加が、試料の自然発火に至る最低の等温保持温度および誘導期に及ぼす影響を調査した。さらに熱分析により試料が発火に至る際の反応機構を検討することにより、上記の因子が煙火組成物の自然発火危険性に及ぼす影響を調査したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

モデル煙火組成物の原料として、硫酸銅五水和物(和光純薬工業(株)製特級試薬、純度99.9%, 以下CuSO₄·5H₂Oと略記)、硫黄(和光純薬工業(株)製特級試薬、純度99.9999%, 以下Sと略記)、塩素酸カリウム(関東化学(株)製特級試薬、純度99.5%, 以下KClO₃と略記)を用い、それぞれをメノウ乳鉢で粉砕した後、シリカゲル入りのデシケータ中に24時間以上存置した。Table 1に実験に用いた試料の各原料粒子径

の組み合わせを示す。試料A~Gではふるいにより45 μmパスおよび150~250 μmに分級したものを、重量比7:3:1となるように混合した。また、試料Hでは粉砕した原料を分級せずにそのまま使用し、混合後にマイクロシリンジを用いて水を外割で2~20wt.%添加し、できるだけ均一になるように葉さじを用いてかき混ぜた。なお、熱分析試験には全て75 μmパスの原料を用いた。

2.2 熱分析

試料が自然発火に至る反応機構を推定するため、熱流束型示差走査熱量計(島津製作所製DSC-50)を使用し、原料単体およびこれらを混合した2成分または3成分の混合物について、DSCによる昇温測定を行った。試料量1~5mg、昇温速度10°C/min、空気雰囲気中で常温~500°Cの範囲で測定した。ここではアルミニウム製の試料セル(島津製作所製)を使用し、シールして密封状態で測定する場合と、密封せずに開放状態で行う場合の2通りで実施した。

2.3 小型等温試験

等温試験は、反応性物質または混合物を一定温度に保ち、試料温度の時間変化を測定することにより、試料の熱的挙動を観察する試験である。同様に熱安定性の評価に用いられる断熱試験と比較して、等温試験は試料温度の制御が容易であり、安価な装置で精度の高い測定を行うことが可能である。実験装置の概略をFig. 1に示す。試料0.5gおよび同質量の標準物質(α-Al₂O₃)をそれぞれガラス容器(内径9mm、高さ25mm、肉厚1mm)に充填し、シリコンゴム栓で蓋をして、内容積200mlのステンレス製容器内に設置した。これを内容積150lの熱風定温乾燥器(島津理化器械(株)製STAC-P50M)内で一定温度に保持した。試料と標準物質の中心部分、およびステンレス製容器内の雰囲気各温度の時間変化をE型シース熱電対

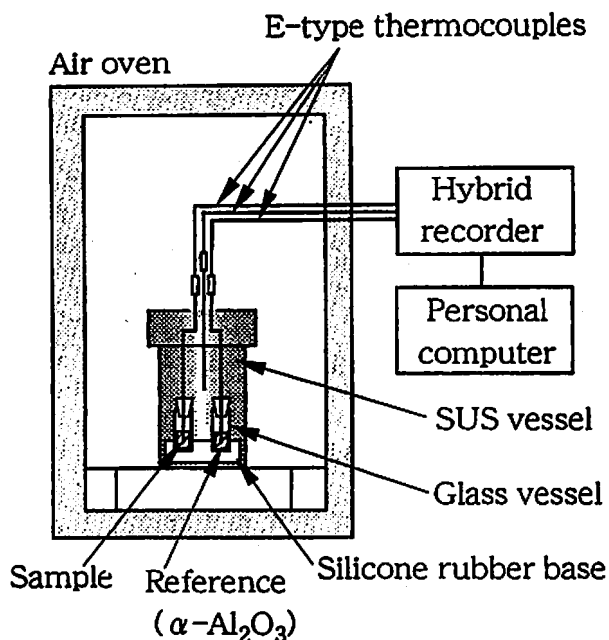


Fig. 1 Schematic drawing of lab-scale isothermal stability test

(株)チノー製、保護管径0.5mm SUS316製)により測定した。得られた熱電対からの信号をハイブリッドレコーダ(横河電機製MODEL3087)により時間分解能5 sec/sampleでデジタル量に変換してパーソナルコンピュータに取り込んだ。煙火製造の際の混合や星の成形、天日による乾燥工程を想定し、恒温槽は常温~100℃の範囲で5℃刻みに設定した。なお、両者の温度が一定となつてからの標準物質の温度を等温保持温度とし、試料温度が等温保持温度より1℃低い温度に到達した時点から、保持温度より1℃高い温度に上昇するまでの時間を等温誘導期と定義した。また試料を設置してから16時間以内に発火に至った場合の最低

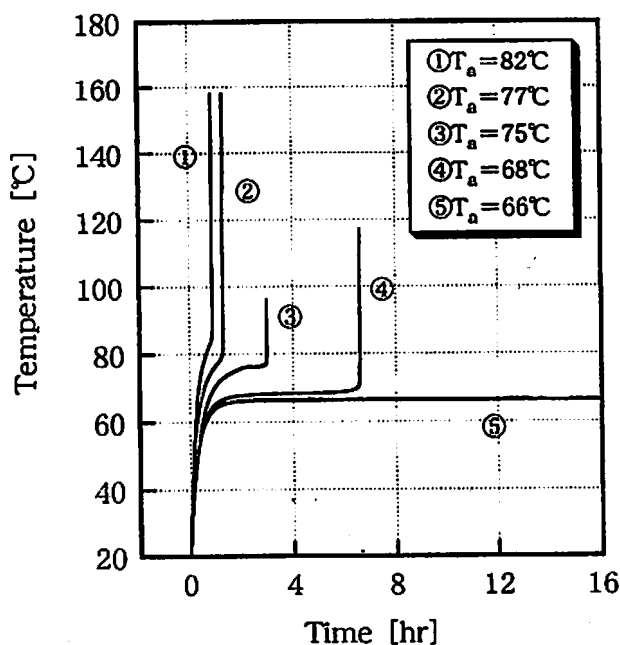


Fig. 2 Temperature-time histories of sample C at various ambient temperatures

の等温保持温度を限界発火温度とした。

3. 結果および考察

3.1 小型等温試験の結果

試験結果の一例として、Fig. 2に試料Cの時間-温度曲線を示す。実験開始後、試料温度は恒温槽の設定温度付近まで上昇し、その後±1℃の精度で等温保持された。等温保持温度が69℃(恒温槽設定温度は70℃)以上の場合、数時間の誘導期の後に急激な温度上昇を示し、試料の発火が確認された。試験後のステンレス製容器の内部を観察したところ、シリコンゴム栓がはずれてガラス容器から内容物が噴出しており、反応生成ガスによる急激な内圧の上昇があったことが確

Table 2 Results of lab-scale isothermal stability test of samples A~G

Sample	Ambient temperature [°C]							The Lowest ignition temperature [°C]
	65	70	75	80	85	90	95	
A	×	×	×	×	○	○	○	85
B	-	-	-	×	×	×	×	108
C	×	○	○	○	○	○	○	68
D	-	-	×	×	○	○	○	86
E	-	-	-	×	○	○	○	86
F	-	-	×	×	○	○	○	85
G	-	-	-	×	○	○	○	86

○: Ignition, ×: No ignition, -: No tested

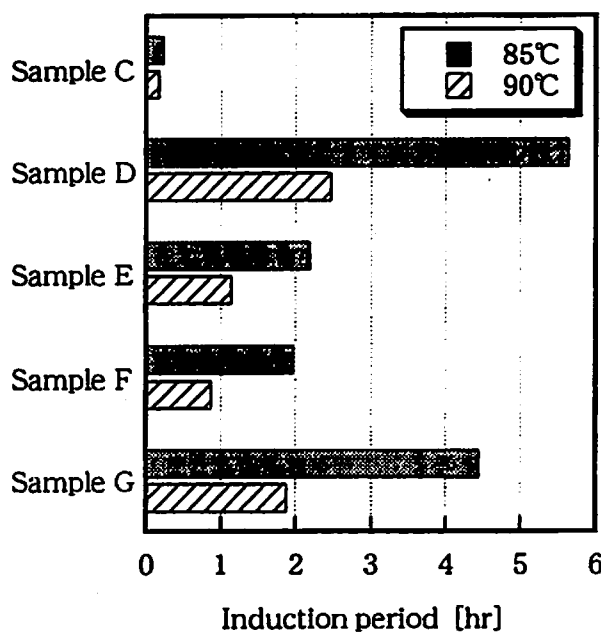


Fig. 3 Influence of particle diameter of ingredients on the induction period of each sample

認められた。Table 2に各試料の発火の有無と限界発火温度を示す。2成分である試料Aの限界発火温度は85℃であり、ほぼ同量のS/KClO₃混合物を用いて等温試験を行った文献値⁹⁾と良好な一致を示した。ここで、煙火製造の際の天日による乾燥工程では、煙火の星の温度は最高で約60℃に到達することが知られている¹⁰⁾。試料が大皿に存在すれば、小型等温試験で得られた限界発火温度より低い温度で発火に至るものと予想される。実際に100gの試料を等温保持した実験では、約50℃で発火して爆発的な燃焼を呈することを確認している¹¹⁾。今後は小型等温試験の結果に熱発火理論を適用し、試料が大皿に存在した場合の限界発火温度を予測するとともに、実規模試験を行うことにより予測結果を検証することが必要である。

3.2 原料の粒子径が自然発火挙動に及ぼす影響

2成分系(S/KClO₃)の場合、全ての原料の粒子径が150~250μmである試料Bは恒温槽設定温度105℃において不発火であったのに対し、粒子径が全て45μm以下の原料を用いた試料Aは85℃で発火に至った。また3成分系(CuSO₄·5H₂O/S/KClO₃)の場合、試料Dよりも粒子径の小さい試料Cの限界発火温度は15℃低下し、原料の粒子径が煙火組成物の自然発火挙動に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

次に、1成分のみの粒子径を変化させた試料E~Gの場合、限界発火温度は約85℃とほぼ一定であった。しかし、Fig. 3に示すように保持温度が同一であっても等温誘導期に相違が見られた。試料の混合状態は完

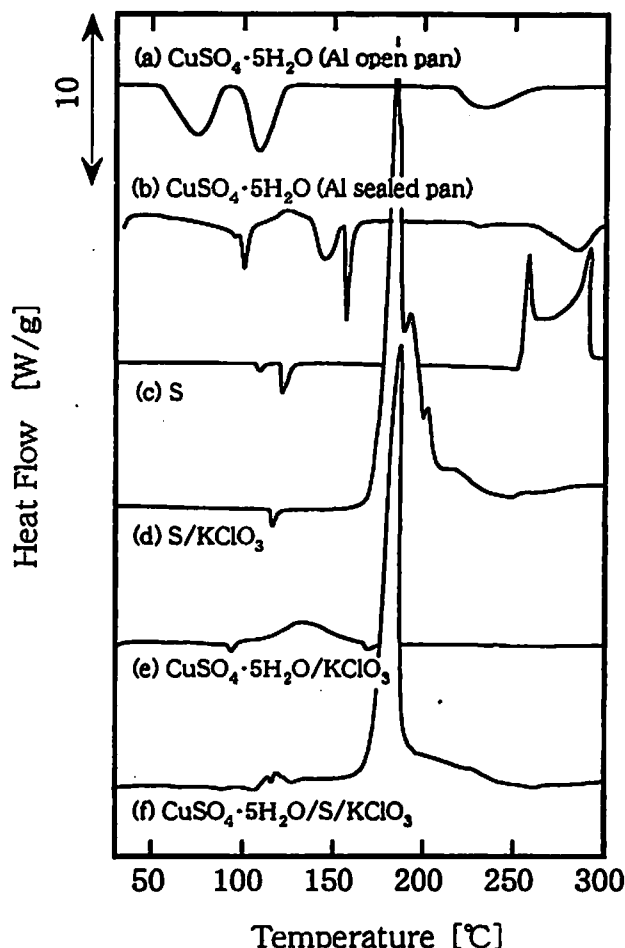


Fig. 4 DSC curves of CuSO₄·5H₂O/S/KClO₃ mixtures (Sample cell : Aluminum sealed pan, Heating rate : 10°C/min)

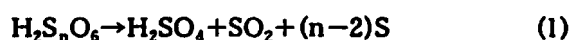
全には均一でないため、実験回数が少ない場合にはばらつきの大きい誘導期を定量的に解釈することは難しいが、実験結果からKClO₃やSの粒子径を小さくすると誘導期は短縮される傾向が見られた。今回の実験では最大で16時間までの測定しか行っていないために限界発火温度は見かけ上同一であったが、長期間等温保持した場合、Fig. 3で試料Dと比較して等温誘導期が短縮された試料C、E、Fは85℃より低い温度で発火に至ると予想される。KClO₃やSの粒子径を小さくした場合に自然発火危険性が增大する要因について、S/KClO₃混合物の反応機構から以下のように考察を行った。

Fig. 4に昇温速度10℃/minで測定したDSC曲線を示す。硫黄Sは常温では8員環であり、正確にはS₈で表される。105℃で相転移、119℃で融解を呈し、250℃以上で空気中の酸素により酸化される(Fig. 4(c))。S/KClO₃の2成分(Fig. 4(d))の場合、約119℃に見られるSの融解による吸熱ピークの後、140℃付近からSとKClO₃の反応による激しい発熱ピークが開始してい

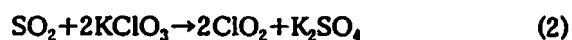
る。KClO₃単体の場合、356℃の融点以上で分解することが知られているが¹²⁾、Sや有機化合物などの低融点物質とKClO₃の混合物は、KClO₃単体の分解温度よりはるかに低い温度で反応する。この理由として、KClO₃のTammann温度¹³⁾が約42℃と非常に低いことに基づいた考え方が知られている。Tammann温度は格子への拡散が可能になる目安の温度であり、Tammann温度における格子振動の自由度は融点における自由度の約70%に達しているとされる。119℃で融解したSは、140℃以上の温度で8員環の結合が解離してS₂のようなフラグメントになり、液体のSのフラグメントがKClO₃の結晶中に拡散し、結晶内で酸化還元反応が起こると考えられている^{5, 12)}。

一方、小型等温試験で発火の確認された温度はSの融点よりさらに約40℃も低い70℃～80℃という温度である。この温度では、Sは王冠形S₈分子の状態で固体として存在する。S₈分子の大きさから考えると、SはKClO₃の結晶内部に拡散して反応が生じているとは考えにくく、S/KClO₃混合物が自然発火に至る反応はSとKClO₃の固体-固体間の反応であり、熱分析の昇温過程で観測される反応とは一致しないものと予想される。

S/KClO₃混合物が自然発火を引き起こす反応の最も有力な説は、まず空気酸化によりSの表面に亜硫酸が生成し、これが即座にSと反応してポリチオン酸(H₂S_nO₆)が生成するというモデルである^{9, 14-16)}。ポリチオン酸は空気中の水分を吸湿しながらSの表面に蓄積するが、雰囲気温度が上昇すると次式のように分解する。



消費されたポリチオン酸はSの空気酸化によって補われるため、多量の二酸化硫黄SO₂が生ずる。SO₂は水分の存在下でKClO₃と反応し、二酸化塩素(ClO₂)を生ずる。



ClO₂は即座にSを攻撃し、主に以下のような反応を生ずる。



式(2)と式(3)を1つの式で表すと、



式(4)により、消費される量以上の二酸化硫黄が生成し、KClO₃の分解が連鎖反動的に起こると考えられている。なお、後で述べるようにKClO₃はH₂SO₄と常

温付近で反応することが知られており、式(1)の反応の際に生じる微量なH₂SO₄の存在が、S/KClO₃混合物の不安定性に寄与している可能性が指摘されている¹⁴⁾。

以上のことから、Sの表面におけるポリチオン酸の生成、およびSとKClO₃の接触界面における式(4)の反応がS/KClO₃混合物の自然発火反応の律速になっていると考えられる。KClO₃やSの粒子径を小さくした場合、それぞれの比表面積が増大する。従って、同じ時間内に空気酸化されるSの量が増加し、これに伴って式(1)により生成するSO₂の量が増大する。さらにSとKClO₃の接触面積も増大するため、式(4)の反応が促進される。この場合、自然発火に至る限界発火温度の低下、あるいは保持温度が同一であれば誘導期の短縮が生じ、自然発火危険性が増大すると予想される。実際、小型等温試験において粒子径を変化させた場合の実験結果は、この予想と一致しており、上述の反応モデルの妥当性を支持するものであるといえる。

3.3 CuSO₄·5H₂Oの存在が自然発火挙動に及ぼす影響

Table 2より、小型等温試験による試料Cの限界発火温度は70℃であり、CuSO₄·5H₂Oを添加していない試料Aよりも約15℃低い雰囲気温度で発火に至った。また、試料Bは95℃で発火しなかったのに対し、同じ粒子径の原料を用いた試料Dは85℃で発火に至った。従って、CuSO₄·5H₂Oの添加により自然発火危険性が増大することが明らかとなった。McKownらは、CuSO₄·5H₂Oを添加することによりS/KClO₃混合物の熱、摩擦などに対する感度が高まることを報告しており、本実験の結果と一致している¹⁷⁾。

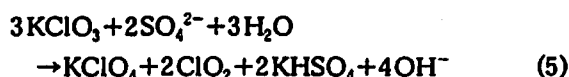
ここでFig. 4に示したDSC測定結果を見ると、3成分系(CuSO₄·5H₂O/S/KClO₃)では約50℃から始まるCuSO₄·5H₂Oの結晶水の脱離による吸熱ピークの直後、約115℃から発熱を開始しており、S/KClO₃の2成分の場合(Fig. 4(e))と比較して発熱開始温度が約35℃も低下する。従って、CuSO₄·5H₂Oの添加がCuSO₄·5H₂O/S/KClO₃混合物の熱安定性を低下させていることが分かる。CuSO₄·5H₂O単体を開放セルで測定した場合(Fig. 4(a))、約50℃からの吸熱ピークは結晶水のうちの2分子の脱離を示しており、続いて約100℃よりさらに2分子、約200℃より1分子が脱離する¹⁸⁾。一方CuSO₄·5H₂O単体を密封セルで測定した場合(Fig. 4(b))、結晶水の脱離の過程で約90℃から微小なピークが見られる。これは密閉下で脱離した結晶水の蒸発が抑制されてCuSO₄·5H₂O表面に液相が生じ、これにCuSO₄が溶解して硫酸酸性となり、セルの材質であるアルミニウムが水分と反応したためである。次にKClO₃にCuSO₄·5H₂Oを混合した

Table 3 Results of lab-scale isothermal stability test of sample H

Moisture content [wt.%]	Ambient temperature [°C]				The Lowest ignition temperature [°C]
	70	80	90	100	
0	×	○	○	○	80
2	×	○	○	—	79
5	×	○	○	—	80
15	—	×	—	—	>90
20	—	×	×	—	>100

○: Ignition, ×: No ignition, —: No tested

2成分の場合(Fig. 4(e)), 約90°C付近から発熱ピークが見られる。塩素酸塩は硫酸と常温で反応することが知られており¹⁹⁾, この発熱ピークはCuSO₄·5H₂Oより脱離した結晶水にCuSO₄が溶解し, 生成したSO₄²⁻とKClO₃が以下のように反応したと予想される²⁰⁾。



Tammann温度の概念¹³⁾により, 試料が等温保持された場合, DSCで観測されたような結晶水の脱離する温度より数十°C低い温度であっても, 硫酸イオンがCuSO₄·5H₂Oの表面からKClO₃の結晶内部へ拡散していくことが予想される。従って, S/KClO₃を主体とする組成物にCuSO₄·5H₂Oと同様に酸性塩である重金属の硫酸塩, あるいは硫酸イオンを不純物として含む物質を添加すれば, KClO₃の分解が常温付近で起こり, その際の分解熱が試料温度を上昇させるとともに, 生成したClO₂が式(3)の反応によりSO₂の生成を促進すると予想される。また, 硫酸イオンの存在はSの表面のポリチオン酸の生成を促進すると考えられる¹⁴⁾。これらの理由により, 組成物の自然発火危険性が增大すると考えられる。煙火原料のうち, 特に昇華により精製した硫黄(硫黄華)や三硫化アンチモン(Sb₂S₃), 鶏冠石(二硫化ヒ素As₂S₂)には不純物として硫酸イオンが混入している場合があり, 塩素酸塩と混合した際にはこの硫酸イオンがCuSO₄·5H₂Oと同様の働きをすると考えられるため, 自然発火による事故を防止するには, 硫酸イオンを含まない純度の高い原料を使用することが必要であると結論づけられる。

3.4 数%の水の添加が自然発火挙動に及ぼす影響

等温試験終了後の固体残留物の形状を観察したところ, 水を添加させた試料では反応は局部的であり, 試料の一部は燃焼せずに反応前の同様の黄緑色のまま残

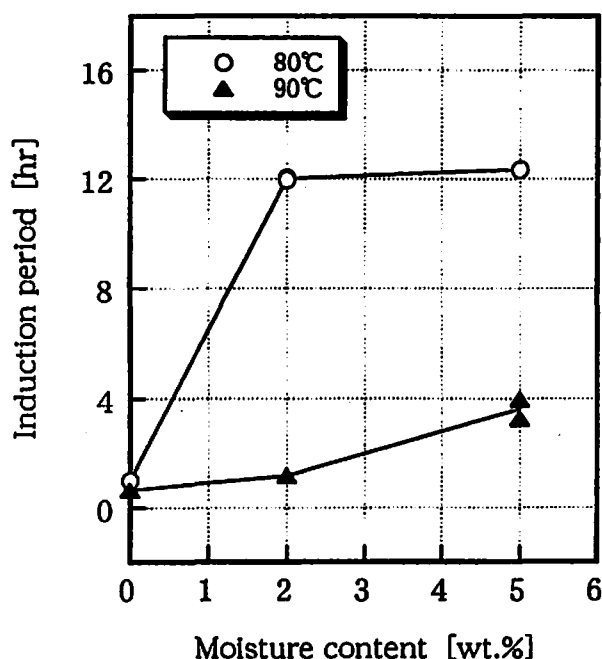


Fig. 5 The influence of moisture content on the induction period of sample H

留した場合も認められた。小型等温試験により得られた時間-温度曲線には, 水を添加しない場合との相違は見られなかった。Table 3に, 水を添加した試料Hの小型等温試験における発火の有無を示す。試料は水分含有率が2および5 wt.%の場合には設定温度80°C以上で発火に至り, 15 wt.%以上では16時間以内に発火は認められなかった。ここでFig. 5に水分含有率を変化させた場合の同一温度における誘導期の相違を示す。水分含有率の増加に伴って誘導期は増大しており, 水の添加は試料の発火を抑制していることがわかる。Storeyによると, Sを高温度のデシケータ中に数時間存置することにより粒子表面に水をごく少量付加し, これにKClO₃とを混合した試料を等温保持した場合, 水を付加しない試料より低温で発火に至ったことから, 空気中の湿気は同混合物の自然発火を促進す

る因子であることを報告している⁹⁾。これは、粒子表面に付着した微量な水分が、反応式(2)の KClO_3 の分解反応を促進したためと考えられる。もし同様に $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{S}/\text{KClO}_3$ 混合物を高湿度環境に曝せば、式(2)の反応が促進されるだけでなく、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の一部が水に溶解して SO_4^{2-} を生成し、反応式(5)により KClO_3 の分解が促進されるため、混合物の自然発火危険性が増大する可能性がある。一方、今回の実験では混合工程で添加されるような数%という多量の水を添加したため、式(2)や式(5)の反応により自然発火が促進される効果よりも、むしろ試料の反応熱が水の蒸発潜熱として消費されるとともに、Sの表面を覆った水分により空気との接触が遮断されてSの空気酸化が阻害される効果の方が大きく、結果的に自然発火が抑制されたものと考えられる。以上より、数%の水の添加は、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{S}/\text{KClO}_3$ 混合物の自然発火危険性を増大させる直接的な因子とはならないといえる。ただし、アルミニウムなどの金属粉末を含む煙火組成物の場合には、水と金属粉末が発熱反応を呈するため²¹⁾、数%の水の添加が自然発火危険性を増大させる可能性がある。他の煙火組成物に対して同様に小型等温試験を実施し、水の添加が自然発火挙動に及ぼす影響を把握することが必要である。

5. 結 論

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{S}/\text{KClO}_3$ 混合物の自然発火挙動に及ぼす原料の粒子径、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の存在、数%の水の添加の影響を、小型等温試験と熱分析により調査した。以下に得られた知見を示す。

- (1) 組成物原料の粒子径は、組成物の自然発火危険性に大きな影響を及ぼし、 KClO_3 およびSの粒子径を小さくした場合には、等温誘導期が短縮され、自然発火危険性が増大することが分かった。
- (2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をS/ KClO_3 混合物に添加することにより、限界発火温度は約20℃低下し、自然発火危険性が増大することが分かった。DSC測定の結果より、この現象が $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶水の脱離に伴って遊離する硫酸イオンと塩素酸カリウムとの反応に起因することを見いだした。
- (3) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{S}/\text{KClO}_3$ 混合物に対する数%の水の添加は、自然発火危険性を増大させる因子ではないことが分かった。
- (4) 小型等温試験は、煙火組成物の自然発火特性を安全かつ簡易に調査する試験として有用であることが確認された。

謝 辞

本研究を行うにあたり、試料の一部の提供と有意義な助言を賜りました。元(社)日本煙火協会検査所所

長、宮原章氏に厚く御礼申し上げます。また、本研究の一部は、(財)火薬工業技術奨励会の助成により行うことができました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 日本煙火協会編、「社団法人日本煙火協会参拾年史」p.204-206(1993)あずさ書房
- 2) T. Grever, "Thermal Hazards of Chemical Reactions", p.52-88(1994)Elsevier
- 3) A. Miyake, T. Aochi, N. Oshino, T. Ogawa, 22th Int'l Pyrotechnics Seminar, 325-336, Fort Collins(1996)
- 4) A. Miyake, T. Aochi, T. Ogawa, M. Iida, T. Matsunaga, S. Hatanaka, 23th Int'l Pyrotechnics Seminar, 538-547, Tsukuba(1997)
- 5) B. J. Thomson, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 17, 283-291(1992)
- 6) R. K. Wharton, A. J. Barratt, *ibid.*, 18, 77-80(1993)
- 7) 清水武夫, 「花火」, p.37-39(1957)一橋書房
- 8) 日本産業火薬会, 「火薬類取締法令の解説」, p.158(1969)
- 9) P. D. Storey, Proc. 13th Int'l Pyrotechnics Seminar, 765-784, Grand Junction(1988)
- 10) 工業火薬協会編, 「火薬ハンドブック」, p.162-164(1987)共立出版
- 11) 青地忠浩, 三宅淳巳, 小川輝繁, 畑中修二, 松永益裕, 飯田光明, 火薬学会1998年度年会講演要旨集(1998)
- 12) J. A. Conkling, "Chemistry of Pyrotechnics", p.99-108(1985) Marcel Dekker
- 13) J. H. McLain, "Pyrotechnics, From the Viewpoint of Solid State Chemistry", p.29-31(1980) The Franklin Institute Press
- 14) H. G. Tanner, J. Chem. Edu., 36, 58-59(1959)
- 15) C. Jennings-White, K. Kosanke, J. Pyrotechnics, 2, 22-35(1995)
- 16) 山本一元, 工業火薬, 26, 74-82(1965)
- 17) G. L. McKown, J. F. Pankow, A. H. Lasseigne, Compat. Plast. Other Mater. Explos., Propellants, Pyrotech., Symp. I-B, 1-5(1976)
- 18) A. I. Zagray, V. V. Zyryanov, N. Z. Lyakhov, A. P. Chupakhin, V. V. Boldyrev, *Thermochimica Acta*, 29, 115-119(1987)
- 19) D. Maric, F. Strajnar, J. Chem. Edu., 39, 994-995(1967)
- 20) 長田英世, 楠元和博, 向井潔久, 工業火薬, 27,

Spontaneous ignition characteristics of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{S}/\text{KClO}_3$ firework mixtures using lab-scale isothermal stability test

by Tadahiro AOCHI*, Atsumi MIYAKE*, Terushige OGAWA*
Takehiro MATSUNAGA**, Mitsuaki IIDA**
and Shuji HATANAKA***

In order to obtain a better understanding of spontaneous ignition characteristics of firework mixtures, lab-scale isothermal stability test (IST) and thermal analysis were carried out for the ternary mixtures. In this series of tests, the influence of the particle diameter of each ingredients, the presence of copper sulfate pentahydrate and the addition of several amount of water on the thermal stability of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{S}/\text{KClO}_3$ mixtures were investigated.

From IST measurement with a sample weight of 0.5g, a large influence of the particle size on the exothermic behaviour was observed. It was found that the inclusion of the smaller size of particles of potassium chlorate and sulfur increased the spontaneous ignition hazards of samples.

Furthermore, it was found that the presence of copper sulfate pentahydrate increased the spontaneous ignition hazards of S/KClO_3 mixtures, but the addition of several amount of water did not cause of hazards in the testing conditions of this study.

Although DSC is a convenient tool for preliminary test, larger scale test such as lab-scale isothermal stability test is found to be preferable for the thermal studies of firework mixtures.

(*Department of Safety Engineering, Yokohama National University, 79
-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

**National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi,
Tsukuba 305-8565, Japan

***Japan Pyrotechnics Association, 18-17 Kichijo, Ishimaki-
Nishigawacho, Toyohashi 441-1102, Japan)