



火工品組成物の静電気感度と REITP2 による 反応熱計算値との関係

黒田英司*, 永石俊幸**

可燃剤と酸化剤の混合系からなる火工品組成物の静電気感度試験において最も鋭感または50%発火エネルギーが極小となる混合比と、REITP2による反応熱計算値または熱量計による発熱量測定値で最も高い発熱量を示す混合比を比較検討した。静電気感度が最も鋭感または50%発火エネルギーが極小となる混合比は、実験の範囲内で発熱量測定値が最も高くなる混合比と一致したが、REITP2による反応熱計算値が最も高くなる混合比とでは、混合比の違いが約10%以内で一致するものは、比較できたデータのうち約半数であった。試験した代表的な火工品組成物は、最も鋭感または50%発火エネルギーが極小となる混合比がREITP2による最大反応熱計算値を示す混合比よりも可燃剤の多い混合比となるものが多く、特に、ボロン混合系は、すべて可燃剤の多い混合比となった。

1. まえがき

可燃剤と酸化剤の混合系からなる火工品組成物の静電気感度はその混合比によって大きく変わり¹¹⁻¹³⁾、一般にはある混合比において最も鋭感な感度を示す。通常、火工品組成物の静電気感度試験では、実用の混合比の組成物について試験するが、最大危険性の評価として、最も鋭感な混合比の組成物について静電気感度を決定することが望ましい。そのために、我々は反応生成物を仮定して化学量論比を計算し、その混合比近くの組成物について試験するか、または混合比と静電気感度との関係を試験により求め、最も鋭感な混合比の組成物について試験を行ってきた¹⁾、²⁾。

これまでのいくつかの火工品組成物についての熱反応性と静電気感度の関係の検討から、DSC, DTA, TG, 発火点試験などによる測定結果よりも、熱量計による発熱量測定結果が静電気感度と密接な関係があることがわかった³⁾、⁴⁾、⁵⁾。

可燃剤と酸化剤の混合系の静電気感度を求めるときに、試験を行うことなしに最も鋭感な感度を示す混合

比を決定できれば、数多くの試験を必要とする静電気感度試験で、試験数を少なくすることができ都合がよい。

そのために反応熱を計算するコンピュータソフト、東京大学工学部吉田忠雄名誉教授・田村昌三教授らの研究室で開発されたREITP2¹³⁾⁻¹⁵⁾による反応熱計算で最大反応熱を示す混合比において静電気感度試験を行うようにした。そのときには静電気感度が最も鋭感な混合比とREITP2による反応熱計算値が最大となる混合比は漠然と一致するであろうと考えていたが、実験の結果そうでない場合がかなりあることがわかった。

そこで、ここでは代表的な火工品組成物について、REITP2¹³⁾⁻¹⁵⁾による反応熱計算結果および熱量計による発熱量測定結果と静電気感度との関係について比較検討した。

2. 実 験

2.1 静電気感度試験

静電気感度試験は接近電極装置または固定電極装置のどちらかの装置で試験した¹⁶⁾。火工品組成物の種類によって、最も鋭感となる見掛けの時定数、電極間隙長および試料の状態が異なる¹⁶⁾ために、試験条件の静電容量、直列抵抗、電極間隙長および試料の状態は組成物ごとに異なる場合が多い¹⁶⁾。それぞれの試験の内容と試験条件などの詳細は文献として示す各組成物の静電気感度試験結果の報告¹¹⁾⁻¹²⁾に記しているのでここでは省略する。なお、50%発火エネルギーは、Dixon法(50回試験)またはLanglie法(15回試験)を使用し

1996年11月12日受理

*日本工機株式会社

〒105-0003 東京都港区西新橋2-36-1 新橋桜ビル3F

TEL 03-3436-1225

FAX 03-3433-5505

**九州産業大学工学部

〒813-8503 福岡県福岡市東区松香台2-3-1

TEL 092-673-5655

FAX 092-673-5699

求めた。

2.2 発熱量の測定

発熱量は佐竹化学工業製、改良型燃研式断熱熱量計B型ポンプの熱量計を用いて測定した^{9), 6)}。試料は500mg, 1.0gまたは2.0g, 点火線はニッケル線(直径0.3mm), 雰囲気は空気である。

2.3 REITP2による反応熱の計算

反応熱計算には混合危険予測のための改良プログラムREITP2¹³⁾⁻¹⁵⁾を使用した。このソフトでは、水は反応によってガス化する、酸素バランスが零になるように補正する、生成熱が負で、その絶対値の大きい順から生成する、という条件のもとで計算が行われる¹⁵⁾。

3 実験および計算結果

MgおよびTiとKClO₄混合系の混合比とREITP2による反応熱計算値(以下反応熱計算値と略記する)および静電気感度^{9), 7)}の関係をFig.1に示す。静電気感度試験は、Ti/KClO₄系については4nFと28nFで試験して、両方ともTiが50%で最も鋭感となった⁹⁾。また、Mg/KClO₄系もMgが50%で最も鋭感となった^{9), 7)}。一方、反応熱計算値はTi, Mg混合系とも金属粉が40%で最大となっている。両混合系とも、静電気感度が最も鋭感となった混合比は最大反応熱計算値を示す混合比よりも可燃剤の多い混合比となっている。

Fig.2のMn, MoおよびWとKClO₄混合系¹⁰⁾で、Mn混合系では、静電気感度が最も鋭感となった混合比の方が、最大反応熱計算値を示す混合比よりも可燃剤の多い混合比になっているが、WおよびMo混合系では

逆に可燃剤の少ない混合比となっている。なお、W混合系はW混合比40%以下では発火を生じない場合があり、50%発火エネルギーデータが得られなかった¹⁰⁾。

Fig.3のTi/BaCrO₄系は通常の静電気感度試験の結果¹⁰⁾であるが、Al/CuO系は静電気粉塵点火感度試験条件で得た結果である¹¹⁾。両方とも静電気感度試験で最も低い50%発火エネルギーを示す混合比は、反応熱計算値が最大となる混合比よりも可燃剤の多い混合比になった。

Zr混合系については、数多くの酸化剤との組み合わせについて静電気感度試験^{11), 7)}を行った。試験はそれらの混合系が鋭感であるために、ほとんどは小容量で、直列抵抗なしで行った。Fig.4には、ZrとKNO₃, KClO₄およびKClO₃との混合系の静電気感度試験結果と反応熱計算結果との関係^{11), 7)}を示す。

Zr混合系の場合には、Zrは空気中の酸素との反応で発火しやすいために、酸化剤のないときが普通には最も鋭感である。酸化剤微粉が少し添加された場合は、酸化剤はほとんど反応に寄与せず不活性物として作用し、また、ふわふわとしたZr粉だけの場合に比べて、酸化剤との混合系の場合はふわふわとした状態がなくなり、試料内部に含まれる空気量が少なくなるために、さらにはそれによって放電を発生し難くなって、酸化剤の混合比が増すにつれて急激に発火エネルギーは高くなった^{11), 7)}。

そして、酸化剤が20~40%以上混合されると、再び鋭感となる場合、つまり混合比と50%発火エネルギー

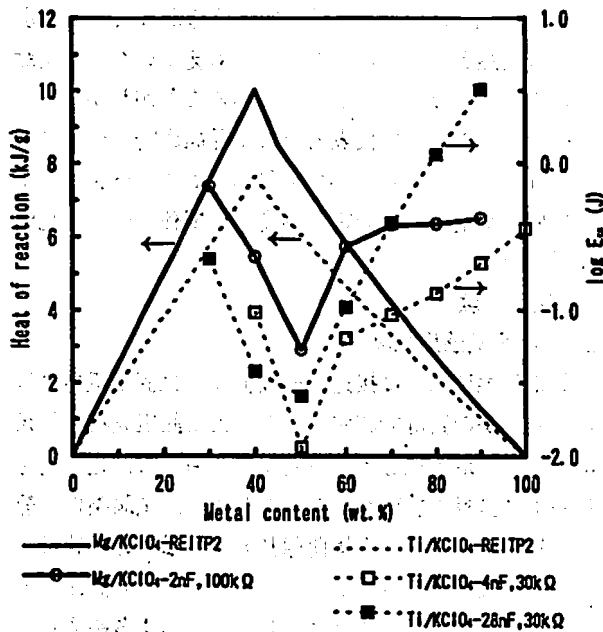


Fig. 1 Heat of reaction calculated by REITP2 and electrostatic sensitivity for Mg/KClO₄ and Ti/KClO₄.

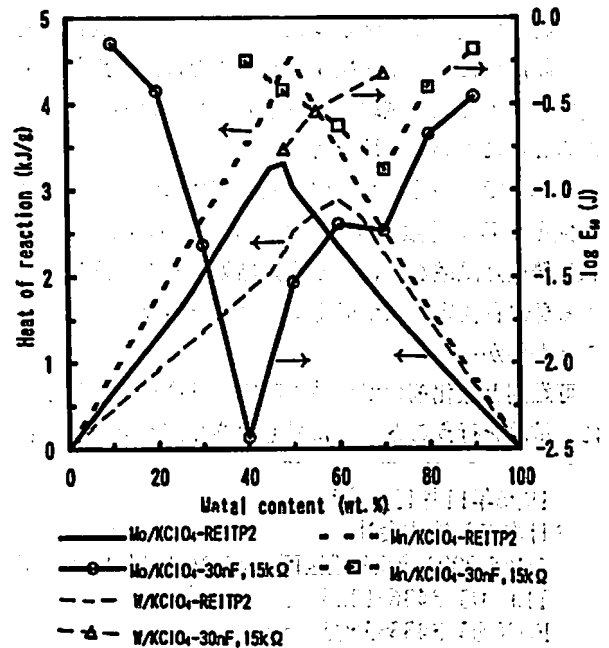


Fig. 2 Heat of reaction calculated by REITP2 and electrostatic sensitivity for Mo/KClO₄, Mn/KClO₄ and W/KClO₄.

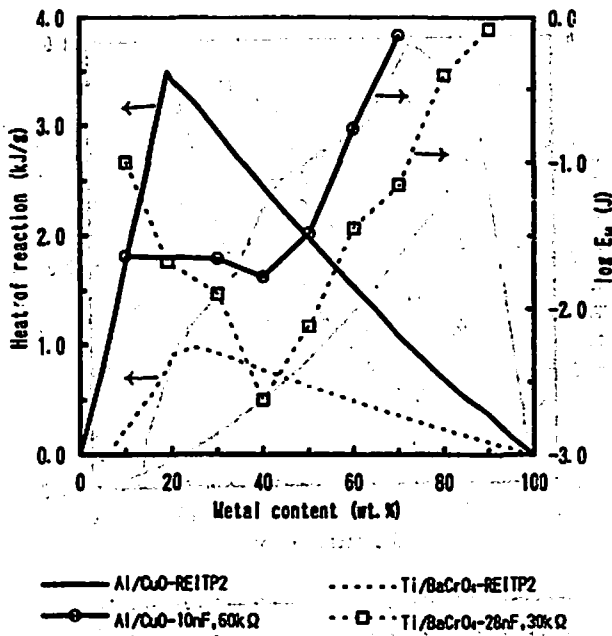


Fig. 3 Heat of reaction calculated by REITP2 and electrostatic sensitivity for Al/CuO and Ti/BaCrO₄

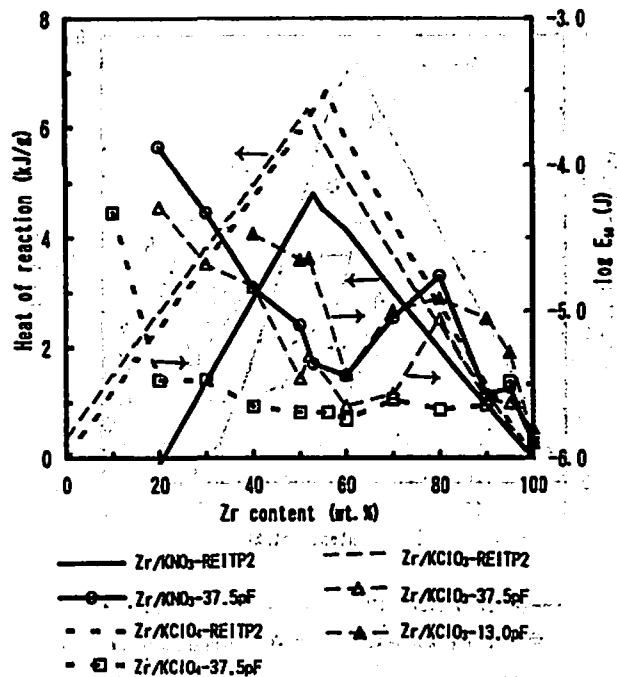


Fig. 4 Heat of reaction calculated by REITP2 and electrostatic sensitivity for Zr/KNO₃, KClO₄ and KClO₃

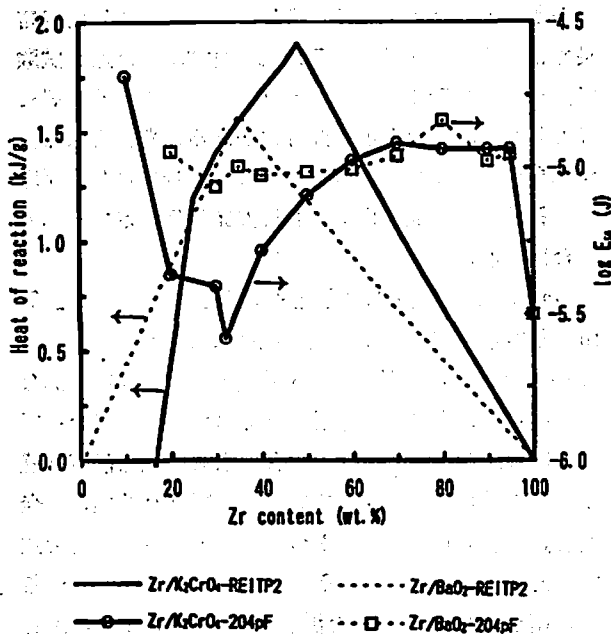


Fig. 5 Heat of reaction calculated by REITP2 and electrostatic sensitivity for Zr/K₂CrO₄ and Zr/BaO₂

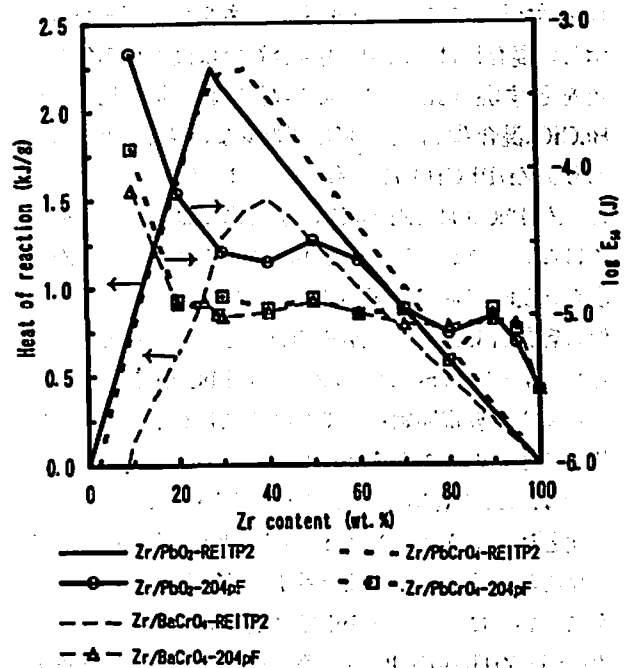


Fig. 6 Heat of reaction calculated by REITP2 and electrostatic sensitivity for Zr/PbO₂, Zr/PbCrO₄ and Zr/BaCrO₄

の関係において、50%発火エネルギーが極小値を示す場合があり、そのときはZrと酸化剤の反応が発火に寄与していると考えられた。全体的に見ると、静電気感度試験で50%発火エネルギーが極小値となる混合比は、最大反応熱計算値を示す混合比に近いところかそれよりもわずかに可燃剤の多い混合比になった。

Fig.5のZrとBaO₂およびK₂CrO₄混合系²⁾では、逆に50%発火エネルギーが極小値を示した混合比は、最大反応熱計算値を示す混合比よりも可燃剤の少ない混合比となっている。

Fig.6には、ZrとPbO₂, BaCrO₄, PbCrO₄などの混合系の混合比と静電気感度および反応熱計算値との関

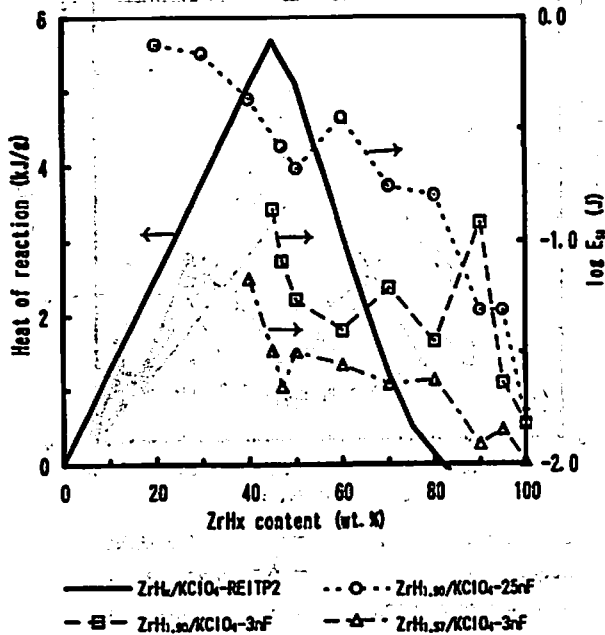


Fig. 7 Heat of reaction calculated by REITP2 and electrostatic sensitivity for ZrH1.90/KClO₄ and ZrH1.57/KClO₄.

係を示す³⁾。ここに、50%発火エネルギーが極小値を示した混合比は、Zr/PbO₂混合系では最大反応熱計算値を示す混合比よりも可燃剤の多い混合比、Zr/BaCrO₄混合系では逆に可燃剤の少ない混合比となっており、Zr/PbCrO₄混合系ではほぼ一致している。ただ、Zr/PbCrO₄とZr/BaCrO₄混合系では極小値は明確ではない。なお、Zr/PbCrO₄混合系では例外的にZrの混合比80%で明確な極小値を示しており、この現象は他の容量(13pF)での試験やZrH_xとの混合系でも認められた⁴⁾。これはZrおよびZrH_xにPbCrO₄を混合したことによる放電開始電圧または空気含有量の変化が関係して生じたものと考えられる。

Fig. 7には、ZrH_{1.90}およびZrH_{1.57}とKClO₄混合系の混合比と静電気感度およびZrH₂とKClO₄混合系についての反応熱計算値との関係を示す³⁾。ZrH_{1.90}/KClO₄混合系については、25nFと3nFで静電気感度試験データを得たが、ZrH_{1.57}/KClO₄混合系の場合とともに、静電気感度と混合比の関係が明確には定まらなかった。ZrH_x混合系はZr混合系以上に空気中の酸素との反応が発火に強く影響し、そのために混合状態や試料中の空気を含み方が静電気感度に強く影響したためと考えられる^{3), 4)}。

ただ、このような空気中の酸素の影響があったとしても、50%発火エネルギーが極小となった混合比はZrH_x、45~60%となり、それに対して最大反応熱計算値を示す混合比は45%であり、両者は一致ないし50%発火エネルギーが極小となった混合比は可燃

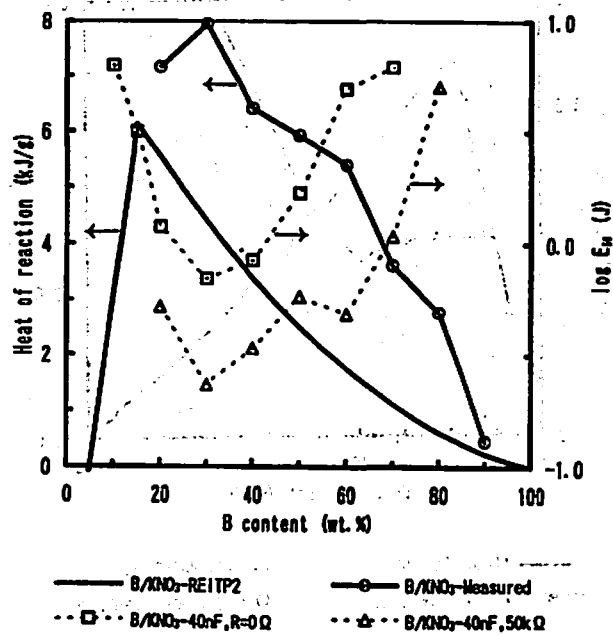
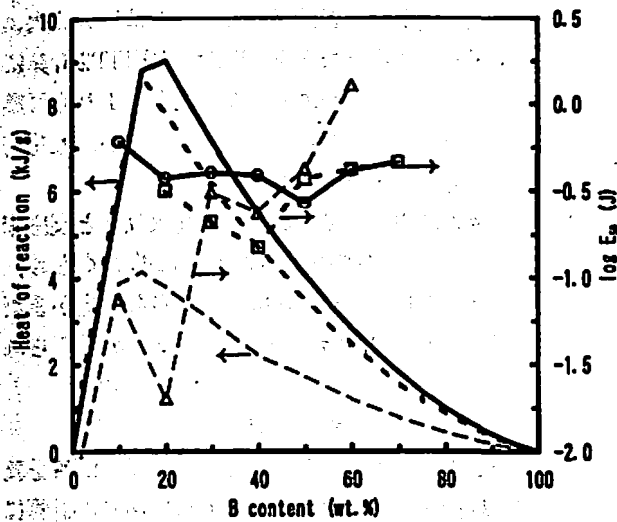


Fig. 8 Heat of reaction measured and calculated by REITP2, and electrostatic sensitivity for B/KNO₃.

剤の多い混合比となっている³⁾。なお、発熱量測定結果では、ZrH_xが25, 50, 75および90%混合比の試験で、50または75%のときに最大値を示し³⁾、その間に最大発熱量測定値を示す混合比があると考えられる。50%発火エネルギーが極小となった混合比は最大反応熱計算値を示す混合比よりも最大発熱量測定値を示す混合比に近い。

Fig. 8には、BとKNO₃混合系の混合比と反応熱計算値、発熱量測定値および直列抵抗なしと50kΩのときの50%発火エネルギーとの関係を示す³⁾。直列抵抗なしとありというように静電気感度試験条件が異なっているにもかかわらず、この場合は最も鋭感な静電気感度を示す混合比は一致している。反応熱計算値は、発熱量測定値よりも低く、かつ、可燃剤の少ない混合比で最大値を示している。そして、静電気感度は発熱量測定値が最も高くなった混合比のときに最も鋭感となっている。なお、発熱量計算値が相対的に低いのは、発熱量測定の際の生成物と反応熱計算の際に仮定した生成物の違いによるものと考えられた³⁾。

Fig. 9には、BとKClO₄、KClO₃、KMnO₄との混合系の関係を示す³⁾。いずれも最も鋭感な静電気感度を示す混合比は反応熱計算値が最大となる混合比よりも可燃剤の多い混合比になっている。静電気感度試験は混合比を10%きざみで行った。その10%きざみの試験で最も鋭感な静電気感度を示す混合比が得られたB混合系のデータをFig. 10に示す³⁾。静電気感度が最も鋭感となる混合比は、BとBaO₂、Pb₂O₃、BaCrO₄、PbO₂な



—●— B/KClO₄-REITP2
 —○— B/KClO₄-30nF, 50kΩ
 - - - B/KMnO₄-REITP2
 - -△- B/KMnO₄-30nF, 15kΩ
 - - - B/KClO₃-REITP2
 - -□- B/KClO₃-30nF, 50kΩ

Fig. 9 Heat of reaction calculated by REITP2 and electrostatic sensitivity for B/KClO₄, B/KClO₃ and B/KMnO₄

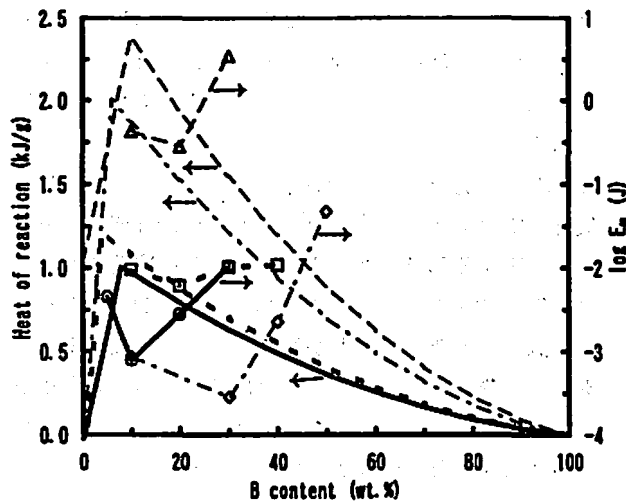
どのいずれの混合系も最大反応熱計算値を示す混合比よりも可燃剤の多い混合比となっている^{6), 7)}。他のPbCrO₄, CaCrO₄, CuO, PbO, MoO₃などのB混合系も同様の傾向が認められた⁷⁾。

4. 考察

ここでは、可燃剤と酸化剤の混合比と静電気感度の関係およびそれとREITP2による反応熱計算値や発熱量測定値との関係を比較検討した。なお、反応熱計算値は、理論的には反応生成物を仮定し、反応率が100%であると仮定した反応の場合には、化学量論比の組成において最大となるが、実験による発熱量測定値は少し可燃剤または酸化剤の多い側にずれ、両者は必ずしも一致しない^{8), 9)}ことがわかっている。

まず、B/KNO₃⁹⁾およびB/PbO₂混合系⁶⁾、ZrHx/KClO₄混合系⁹⁾、W, Mo, MnおよびTiなどとKClO₄およびBaCrO₄混合系¹⁰⁾などについて得られた発熱量測定結果と静電気感度を比較検討した。発熱量測定で発熱量が最大となる混合比と、静電気感度が最も鋭感となる混合比はほぼ一致すると見なせる場合が多く、違いがあったとしても、最大反応熱計算値を示す混合比と静電気感度が最も鋭感となった混合比の違いよりも小さかった。

最も鋭感な静電気感度を示す混合比または50%発火エネルギーが極小値を示す混合比と、REITP2による計算で最大反応熱を示す混合比では、混合比で約10%以内で一致したものは試験した火工品組成物のうち約半数であった。



—●— B/BaO₂-REITP2
 - - - B/BaCrO₄-REITP2
 —○— B/BaO₂-10nF, 40kΩ
 - -△- B/BaCrO₄-30nF, 15kΩ
 - - - B/Pb₃O₄-REITP2
 - -□- B/Pb₃O₄-30nF, 15kΩ
 - - - B/PbO₂-REITP2
 - -◇- B/PbO₂-30nF, 15kΩ

Fig. 10 Heat of reaction calculated by REITP2 and electrostatic sensitivity for B/BaO₂, B/Pb₃O₄, B/BaCrO₄ and B/PbO₂

混合比の違いでは、静電気感度が最も鋭感となったまたは極小値を示した混合比が、REITP2による最大反応熱計算値を示す混合比よりも可燃剤の多い側にあるものが多かった。そのうちで特に大きな違いを示したのは、B/KClO₃, B/PbO₂, B/KClO₄などのB混合系であった^{9), 7)}。その他、B/KNO₃, B/KMnO₄, B/Pb₃O₄などのB混合系も混合比で約10%を超える違いがあった^{9), 7)}。このように全部で13種類のB混合系について比較した^{9), 7)}が、静電気感度が最も鋭感な混合比がREITP2計算による最大反応熱を示す混合比よりも酸化剤の多い混合比となったものはなく、全て可燃剤の多い混合比となった。

測定による最大発熱量を示す混合比は静電気感度が最も鋭感となる混合比に近いために、REITP2による計算における反応生成物の仮定か生成熱データに問題があると考えられる。

その他に、静電気感度で最も鋭感な感度を示す混合比が大きく可燃剤の多い方に逸脱したものとして、Al/CuO, Ti/BaCrO₄, Mn/KClO₄などの混合系がある。REITP2による計算では、燃焼は全体反応、かつ100%反応を仮定している。しかしながら、静電気感度試験における発火反応は初期の局部的発火反応と持続燃焼反応から成っており、初期の発火反応と持続燃焼の反応は反応形態が異なっていると考えられる。

静電気感度試験の感度の傾向から考えると、発火反応には、特に金属粉と酸化剤の混合系の場合には、空气中の酸素が大きく関係し、空気との接触が多いほど

発火しやすい¹¹⁻¹⁴⁾。このように空気中の酸素を取り込むために、静電気感度による最も鋭感な感度を示す混合比の方が、可燃剤の多い混合比側にずれる可能性がある。

Zr/PbO₂, Zr/KClO₃, ZrH_{1.99}/KClO₄混合系も、静電気感度で最も鋭感な感度を示す混合比が可燃剤の多い方に逸脱する傾向を示した²⁾。これらの静電気感度には、空気中の酸素との接触が発火反応に関係するので、試料中の空気含有量が影響し、その他に放電開始電圧も影響する。これらの場合には、試料の混合状態が感度を決定する場合があります、その混合状態に酸化剤の物理的性状などが関係して不一致となったと考えられる。

これらとは別に、静電気感度で最も鋭感な感度を示す混合比がREITP2計算による最大反応熱を示す混合比よりも酸化剤の多い側に逸脱した組成物がある。Zr/BaCrO₄, Zr/BaO₂混合系は50%発火エネルギーが明確な極小を示しておらず、試料の混合状態などが関係するので、これらを除くと、W/KClO₄, Zr/K₂CrO₄, Mo/KClO₄の三混合系は明確にその傾向を示している。局部的な発火反応と反応率100%を仮定した燃焼反応との違いが関係したか、REITP2による計算での反応生成物の仮定または不正確な生成熱データに基づくものと考えられる。

このような不一致はある特別の可燃剤または酸化剤に限って大きく現れる傾向を示した。それらの混合系についての静電気感度試験とREITP2による反応熱計算の比較データの集積によって、また、それらと熱量計による発熱量測定データを比較することによって、不一致がどのような理由によって生じたのかを明らかにできるであろう。

5. まとめ

- (1) 静電気感度が最も鋭感または50%発火エネルギーが極小値を示す混合比は、発熱量測定値が最も高くなる混合比と実験の範囲内で一致し、REITP2による反応熱計算からの最大反応熱を示す混合比とは、試験した試料の約半数については混合比の違い10%以内で一致した。

- (2) 静電気感度が最も鋭感になるかまたは50%発火エネルギーが極小となる混合比は、REITP2計算による反応熱計算値が最大となる混合比よりも可燃剤の多い混合比となる場合が多かったが、酸化剤の多い混合比となる混合系もあった。
- (3) 不一致の理由として、局部的な発火反応と反応率100%の全体燃焼の反応の違いに基づくもの、REITP2による反応生成物の不適当な仮定かまたは不正確な生成熱データによるなどが考えられた。

謝 辞

REITP2ソフトは、以前東京大学工学部吉田名誉教授・田村教授研究室で開発されたものであり、計算に当たっては吉田忠雄東京大学名誉教授、田村昌三東京大学教授および当時同研究室の院生であった松永猛裕氏、和田有司氏にお世話になった。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 56, 78(1995)
- 2) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 56, 165(1995)
- 3) 永石俊幸, 黒田英司, 工業火薬, 53, 143(1992)
- 4) 黒田英司, 永石俊幸, 第26回安全工学研究発表会講演要旨集, P.187(1993)
- 5) 永石俊幸, 黒田英司, 火薬学会誌, 55, 209(1994)
- 6) 永石俊幸, 黒田英司, 火薬学会誌, 57, 35(1996)
- 7) 黒田英司, 永石俊幸, 安全工学, 35, 124(1996)
- 8) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 57, 41(1996)
- 9) 黒田英司, 永石俊幸, 安全工学, 投稿中
- 10) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 57, 85(1996)
- 11) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 56, 84(1995)
- 12) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 56, 71(1995)
- 13) 大内博史, 宇田川玲子, 吉田忠雄, 安全工学, 22, 12(1983)
- 14) 吉田忠雄編著, 「化学薬品の安全」, 大成出版(1982)
- 15) 東京消防庁編, 吉田忠雄監修, 「化学薬品の混合危険ハンドブック」, 日刊工業新聞社(1980)
- 16) 黒田英司, Explosion, 7, 170(1997)

Study on the relation between electrostatic sensitivity and heat of reaction calculated by REITP2 for pyrotechnic materials

Eishi KURODA* and Toshiyuki NAGAISHI**

For many kinds of mixtures of pyrotechnic raw materials, the relation between mixture ratios with the highest or the maximum sensitivity in the electrostatic sensitivity test and those with the largest heat of reaction measured by the bomb calorimeter or calculated by REITP2 were discussed. The mixture ratios with the highest or the maximum sensitivity in the electrostatic sensitivity test coincided with those with the largest heat of reaction measured but did not coincide well with the calculated ones by REITP2. For many pyrotechnic materials, especially for boron-oxidizer mixtures, the mixture ratios with the highest or the maximum sensitivity in the electrostatic sensitivity test were more fuel rich than those with the largest heat of reaction calculated by REITP2.

(*Nippon Koki Co.,Ltd.,Shimbashi-Sakura Bldg.,3F, 36-1,2-Chome,
Nishi-Shimbashi,Minato-ku,Tokyo 105-0003,JAPAN

**Faculty of Engineering,Kyushu Sangyou University,2-1-3,Matsuka-dai,
Higashi-ku,Fukuoka 813-8503,JAPAN)
