

煙火組成物の自然発火に関する研究(第2報)

— 100gスケールまでの等温試験法の開発 —

飯田光明*, 青地忠浩*, 松永猛裕*, 宮本健一*

田名網潔**, 三宅淳巳**, 小川輝繁**, 畑中修二***

煙火組成物の自然発火を適正に評価する試験法の開発, および自然発火現象の解明を目的として, 0.5g, 5g, 100gの試料を用いる3種類の等温試験を実施した。煙火組成物には, 禁忌配合として知られている硫酸銅五水和物/硫黄/塩素酸カリウム = 1/3/7をモデル物質として選定した。

その結果, モデル物質の自然発火から激しい爆発に至る現象を100gスケールの等温試験で再現することができた。また, モデル物質の自然発火限界温度は, 0.5gスケールで59~62.5℃, 5gスケールで51~56℃, 100gスケールで42~49℃となり, 試料量の増加に伴ない発火限界温度が減少することを実証した。さらに, 試料量の対数と発火限界温度が簡単な直線関係で整理できることを示し, その近似式をFrank-Kamenetskii式から導出した。

1. はじめに

煙火組成物の自然発火に起因すると思われる事故は多い。(社)日本煙火協会がまとめた統計によると, 昭和30年から平成4年までの煙火製造中の事故386件の内, 55件が自然発火によるとされている¹⁾。このため, 自然発火を適正に評価する試験法の開発, および, 自然発火現象の解明が望まれている。

自然発火が起こる煙火組成物については, いくつかの例が知られている。例えば, 硫黄と塩素酸カリウムの混合物は, 古くから自然発火危険性が指摘されている。欧米では, この配合の自然発火による事故が相次いだことから, 多くの国で使用が禁止されている²⁾。また, 日本では, 古くから煙火の青色火剤として硫酸銅五水和物を用いた混合物が広く使用されていたが, 硫酸銅五水和物と塩素酸カリウムの配合が自然発火に至る可能性が指摘され, 現在では用いられていない³⁾。金

属粉末と水分(湿気)との反応による発熱・発火は金属の腐食という分野で数多く研究されている^{4)~8)}。この他, 塩素酸カリウムとアンモニウム塩を両方含む混合物が水分の存在下で極めて不安定な塩素酸アンモニウムを生成するような反応(複分解反応と呼ばれている)に起因する自然発火の例が知られている⁹⁾。

これらの事例について, 多くの研究が行われてきた。しかし, その大半は熱分析試験などの少量試験であり, 事故時に実際に起こった現象を評価できているとは言い難い。すなわち, 発熱・発火する可能性はわかるが, 本当に発火するのか, 発火から爆発に至るのか, あるいは, 爆発した時の放出エネルギーはどの程度であるかという問題に対しては評価できていない。

本報告では, これらの問題を解決するために, 実際に発火や爆発が起こる現象を再現するための試験法を開発することを目的とした。このためには, 実規模に近い試料量を必要とする。また, スケールダウンした試験法で, どの程度まで自然発火の危険性が評価できるかを検討した。

2. 実験

2.1 試料

モデル物質として硫酸銅/硫黄/塩素酸カリウムの混合物を選んだ。これは, 過去の文献³⁾より, 容易に自然発火を起こす混合物と考えられたこと, および, 先に筆者らが小規模でその危険性を詳細に調べたこと^{10)~12)}による。

1999年11月2日受理

*物質工学工業技術研究所極限反応部

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1

TEL 0298-54-4793

FAX 0298-54-4783

**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 045-339-3992

FAX 045-339-4011

*** (社)日本煙火協会検査所

〒441-11 愛知県豊橋市石巻西川町字吉祥18-17

TEL 0532-88-5581

FAX 0532-88-4795

用いた硫酸銅は五水和物で、和光純薬工業(株)製特級試薬(純度99.9%)である。これは大きな結晶なので、メノウ乳鉢で粉碎し、電動ふるいにより75 μ mパスに分級した。硫黄は、(株)軽井沢製錬所製煙火用工業製品(純度99%以上、酸性分(硫酸として)0.01%)を用い、また、塩素酸カリウムは、Eka Nobel Elektrokemi社製煙火用工業製品を用いた。これらは、粉碎せずに電動ふるいにより75 μ mパスに分級したものをを用いた。0.5gスケールおよび5gスケールの試験用の混合試料は紙の上で手により混合した。また、100gスケール試験用には、V型混合機で混合した。重量比は硫酸銅/硫黄/塩素酸カリウムで1/3/7である。

2.2 0.5gスケール等温試験

0.5gスケールの試験については、既に報告した装置および方法で行った¹²⁾。

2.3 5gスケール等温試験

Fig. 1に5gスケールの等温試験装置図を示す。基本的な構成は0.5gスケール試験と同様で、図のように、試験は恒温槽(楠本化成(株)製, JLE544-40)内で行う。

まず、試料5.0gを内容積10mLのガラス製サンプルビン(Iuchi製, No. 3スクリー管ビン)に入れ、その中央部にK型シース熱電対((株)チノー製, ステンレス製保護管径1mm)を挿入し、シリコンゴム栓で蓋をする。1回の実験で2つの試料を試験し、参照用として同量のアルミナ(α - Al_2O_3)も温度計測した。これらを所定の位置に設置するために、設置台として、鋼管(内径66mm, 外径76mm, 高さ45mm)に、試料容器を挿入する穴を開けた円筒形のシリコンゴム(直径60mm)を入れたものをを用いた。飛散物を防ぐために、これらは、更にホーロー容器(野田珪瑯(株)製, 内容積7L)内に入

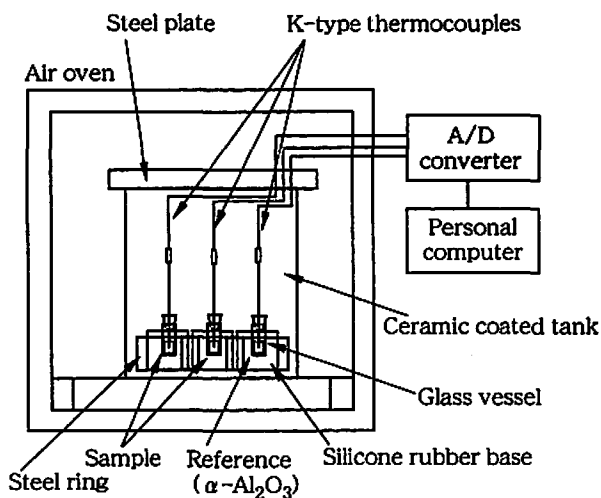


Fig. 1 Schematic drawing of middle-scale isothermal test with the sample of 5g

れ、上を鋼板(200mm \times 200mm \times 10mm)で蓋をした。

各試料の温度は、恒温槽外で、A/D変換器((株)キーエンス製, NR-250)によりデジタル量に変換した後、コンピュータに取り込んだ。計測間隔は、5秒である。計測は500時間までを行い、発火しない場合には、十分な時間をおいた後に取り出した。

2.4 100gスケール等温試験

本試験は、物質工学工業技術研究所内の野外爆発チャンパー内で行った。Fig. 2に実験の概要図を示す。

100.0gの試料を100mLのガラス製丸底フラスコに入れ、ホーロー製7L容器中の湯浴で等温保持する。加温は投げ込み式ヒーター(八光電機(株)製AW-1110, 定格消費電力1kW)で行い、一定温度に保持するために温度調整器(オムロン(株)製E5CS)を用いた。容器内の水の温度を均一にするため、ポンプ((株)イワキ製MD-15)により水を循環した。実験初期には、ウォーターバスとマグネティックスターラーにより等温保持していたが、いずれも、後述(Fig. 5)するように試料の激しい爆発により破壊されたため、このように加温部は安価な消耗品で構成する方式に変更した。また、時間経過に伴い、ホーロー製7L容器内の水面が下がるため、別に貯水槽を設けてサイフォンにより水面の高さを一定に保った。この貯水槽の水は、爆発チャンパーの外から補給できるようになっている。

試料が入った丸底フラスコを上部2cmを残して沈め、試料の中心部および試料表面から5mmの位置の温度の時間変化をK型シース熱電対((株)チノー製, ステンレス製保護管径1mm)により測定した。温度計測システムは5gスケールのものと同様である。最長で120時間までの測定を行った。また、発火の様子をビデオカメラを用いて観測した。

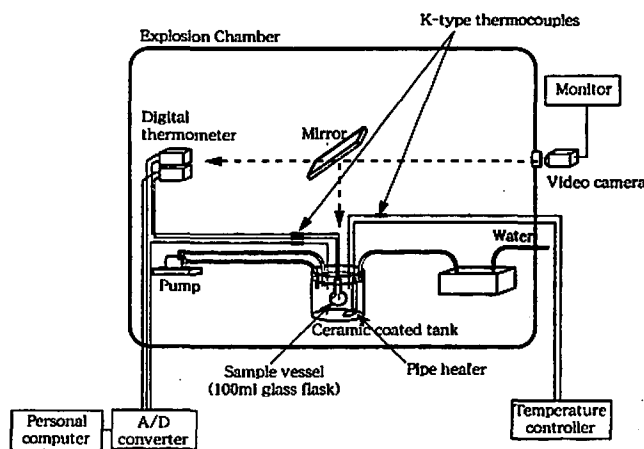


Fig. 2 Schematic drawing of large-scale isothermal test with the sample of 100g

2.5 等温誘導期間の導出

試料が発火する場合、その時間-温度曲線は、Fig. 3のようになる。DTA試験のように試料が微量であれば、温度制御が簡単であるため、時間の定義も容易である。しかし、本試験のように大量の試料で実験する場合には、試料の熱容量が大きくなるため、所定の温度に加温されるまでの時間が長くなる。したがって、一定の基準で等温誘導期間を定義する必要がある。

ここでは、以下のように定義した。まず、試料中心部の温度がほぼ一定となった時の温度を保持温度(T_{amb} と表記)とする。 T_{amb} に保持しているときも、試料温度は、ヒーター加熱により周期的に変動($\pm 1K$ 強)する。また、外気温の変動に起因する温度制御部の温度検知誤差による1日周期の変動もある。そこで、Fig. 3に示すように、試料温度の変動の大きさよりも若干大きい幅(ΔT)を持った基準点を保持温度の上下に設けて($T_{amb} - \Delta T$ および $T_{amb} + \Delta T$)、この基準点に達したときの時間(t_1 および t_2)の差を誘導期間とした($\tau_{ind} = t_2 - t_1$)。0.5gおよび5.0gスケールの恒温槽試験では、外気温の変動がないため $\Delta T = 2K$ とし、100gスケール試験では、屋外施設で行う実験であり外気温の変動による影響を強く受けるため $\Delta T = 4K$ とした。

また、この誘導期間に関する誤差を考慮するために、最長誘導期間 τ_{ind}^+ として、実験開始から発火までの時間($\tau_{ind}^+ = t_{ign}$)を考えた。さらに、短い側の誘導期間 τ_{ind}^- として、 $T_{amb} - \Delta T$ に達した時間 t_1 の代わりに、 T_{amb} に達した時間 t_{amb} を用いた $\tau_{ind}^- = t_2 - t_{amb}$ を考えた。

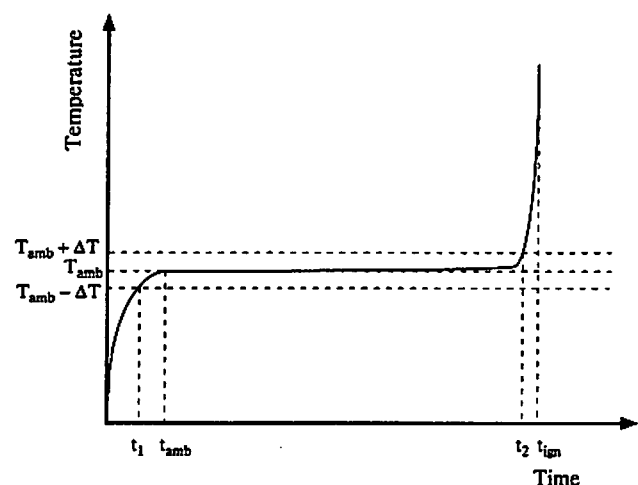


Fig. 3 Definition of induction time
($\tau_{ind} = t_2 - t_1$, $\tau_{ind}^+ = t_{ign}$, $\tau_{ind}^- = t_2 - t_{amb}$, 0.5g-scale and 5g-scale tests: $\Delta T = 2K$, 100g-scale test: $\Delta T = 4K$)

3. 結果と考察

3.1 各スケールでの自然発火挙動

全ての実験結果をTable 1にまとめた。

0.5gスケール実験における時間-温度プロファイルをFig. 4に示す。この図に示されるように、保持温度が62.5℃以上の時に、試料容器の内容物の噴出を伴う急激な発熱反応が観測されたが、保持温度59℃で300時間等温保持した実験では発熱は観測されなかった。したがって、このスケールでの限界発火温度は、59~62.5℃の間にあると言える。

5gスケールの実験では、0.5gスケールの場合より、低い温度で発熱または発火が起こった。限界発火温度は、51~56℃である。100gスケールの実験では、更に限界発火温度は下がり、42~49℃となった。

特徴的なのは、5g以下のスケールでは試料は青い火炎を伴って燃焼するだけなのに対して、100gスケールの実験では、試料は強い発光を伴って爆発的な燃焼を呈したことである。特に激しい爆発を呈した70.0℃に保持した場合の実験場の状況写真をFig. 5に示す。Fig. 5(a)は実験前の状況、Fig. 5(b)は約2時間後に爆発した時の被害状況で、爆発により曲げられた支柱(SUS304製、直径13mm)や、破壊されたマグネティックスターラーが見える。また、Fig. 5(c)は、爆発チャンバーの入り口付近まで飛ばされたウォーターバスの一部である。これらの写真を見る限り、かなり強い爆発が起こったことは間違いない。今回、用いたような組成物が発熱の蓄積により反応暴走し、爆発に至るといふ現象を実験的に具現できたことは大いに意義があると考えられる。

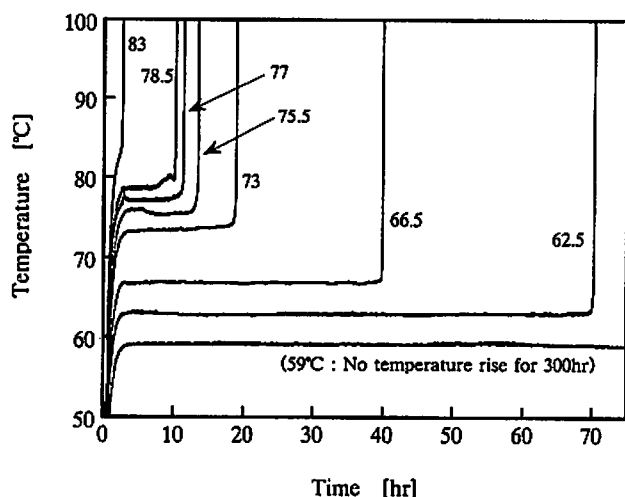


Fig. 4 Temperature-time histories of 0.5g-scale isothermal test of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O/S/KClO}_3$ at various ambient temperatures (The number above line shows ambient temperature)

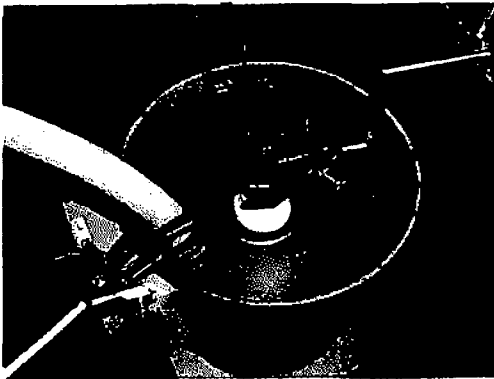
Table 1 Results of series of isothermal tests

T_{amb} [°C]	τ_{ind} [hr]	τ_{ind}^+ [hr]	τ_{ind}^- [hr]	Notes
0.5g-Scale				
59.0	>300	>300	>300	No Ignition
59.0	>300	>300	>300	No Ignition
62.5	68.5	70.3	67.8	Ignition
63.5	103.2	105	102	Ignition
66.5	38.0	40.0	37.4	Ignition
67.0	38.4	40.3	37.5	Ignition
67.0	34.5	36.5	33.5	Ignition
67.5	48.2	50.1	47.1	Ignition
72.0	33.1	35.0	31.5	Ignition
73.0	16.7	14.4	11.0	Ignition
73.5	12.2	18.9	15.8	Ignition
75.5	11.3	13.5	10.4	Ignition
76.0	7.91	10.1	7.37	Ignition
76.5	18.5	20.6	17.3	Ignition
77.0	9.51	11.4	8.58	Ignition
78.5	8.27	10.3	7.56	Ignition
83.0	0.825	2.69	0.275	Ignition
83.0	0.914	2.98	0.118	Ignition
5g-Scale				
51.0	>500	>500	>500	No Ignition
51.0	>500	>500	>500	No Ignition
56.0	148	149	147	Ignition
56.0	172	174	172	Ignition
63.0	35.9	38.6	28.9	Ignition
63.0	27.9	30.7	19.7	Ignition
67.5	24.5	25.6	22.1	Ignition
67.5	18.5	19.4	16.3	Ignition
100g-Scale				
42.0	>120	>120	>120	No Ignition
42.0	>120	>120	>120	No Ignition
49.0	71.8	72.4	71.7	Ignition
51.0	48.8	49.8	48.6	Ignition
54.0	14.1	16.6	13.9	Ignition
60.0	8.34	9.30	8.05	Explosion
60.0	4.66	5.00	4.24	Ignition
70.0	1.16	1.99	0.262	Violent Explosion
71.0	0.932	1.546	0.0667	Ignition
82.0	0.0733	-	-	Ignition

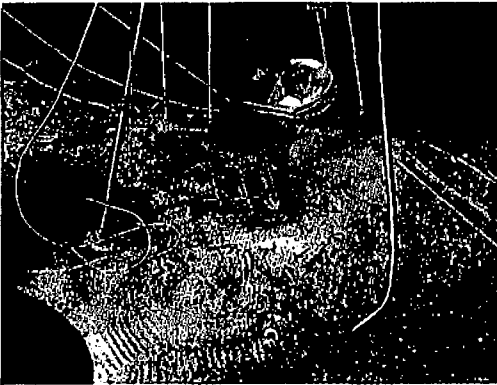
3.2 誘導期間の導出方法について

本研究では、Fig. 3に示すような方法で誘導期間を定義した。通常、保持温度に到達した時間 t_{amb} を誘導期間の開始点とする場合が多いが、本研究のように大

量の試料を用いた等温試験では t_{amb} が非常に長くなるため、Fig. 3のように、 $\tau_{ind} = t_2 - t_1$ を誘導期間とした。長く見積もった場合の誘導期間 τ_{ind}^+ と短く見積もった場合の誘導期間 τ_{ind}^- の、誘導期間 τ_{ind} に対す



(a) Before experiment



(b) After explosion



(c) After explosion, the water bath was destroyed.

Fig. 5 100g-scale isothermal test ($T_{amb}=70.0^{\circ}\text{C}$)

る比をFig. 6にプロットした。この図に示されるように、どのスケールの実験であっても誘導期間が約50時間以上であれば、3種類の誘導期間には、ほとんど差はない。逆に、約50時間未満の誘導期間の場合は、どの方法を採用するかで20%を超える差がでる。つまり、誘導期間は、その値が短ければ短いほど不正確なものになるといえる。このことは、後述する見かけの活性化エネルギーの算出において問題となる。誘導期間から見かけの活性化エネルギーをより正確に算出したい場合は、誘導期間の長いデータに重みをつけて計算す

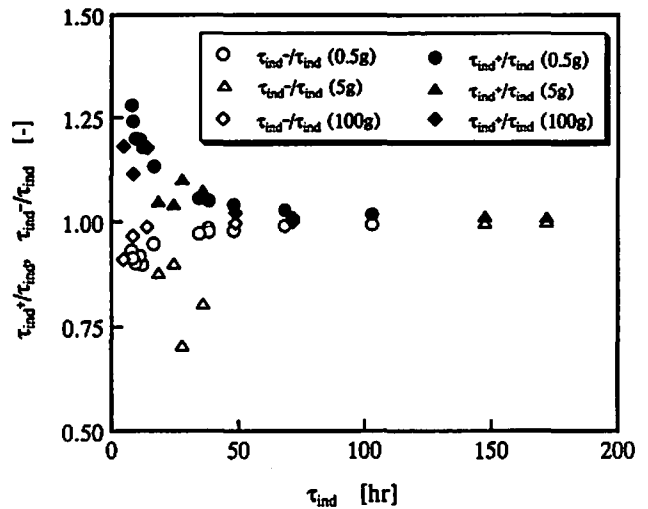


Fig. 6 The ratio of τ_{ind}^* and τ_{ind}^- to τ_{ind}

るなどの工夫が必要であろう。

3.3 見かけの活性化エネルギーの算出

一般に固体の熱分解反応は次の速度式で表される。

$$\frac{da}{dt} = k(T) f(a) \quad (1)$$

ここで、 a は時刻 t での試料の反応率、 $f(a)$ は反応モデル関数である。 $k(T)$ は温度 T に依存する反応速度定数で、次のアレニウス式が成り立つものとする。

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、 E は反応の活性化エネルギー、 A は前指数因子、 R はガス定数である。誘導期間中は試料は等温に保持されており、誘導期間終点の若干の温度上昇を無視すれば、(1)式は T を一定として積分でき、(2)式を代入して対数をとれば

$$\ln t = \frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{1}{A} \int_0^a \frac{da}{f(a)}\right) \quad (3)$$

となる。保持温度を変えた実験のすべてにおいて、誘導期間終点では試料の反応率 a は一定であるという仮定が成り立つとすると、(3)式右辺第2項は一定値となり、したがって、等温保持温度の逆数に対して誘導期間の自然対数をとれば、その直線の傾きから見かけの活性化エネルギーを算出できることになる。Fig. 7に、今回、行った実験の結果をプロットした。実験した範囲で、各スケールの実験共に、直線関係が得られた。この傾きから見かけの活性化エネルギーを算出すると、0.5gスケールで、152kJ/mol、5gスケールで168kJ/mol、100gスケールで197kJ/molとなった。反応率が一定で

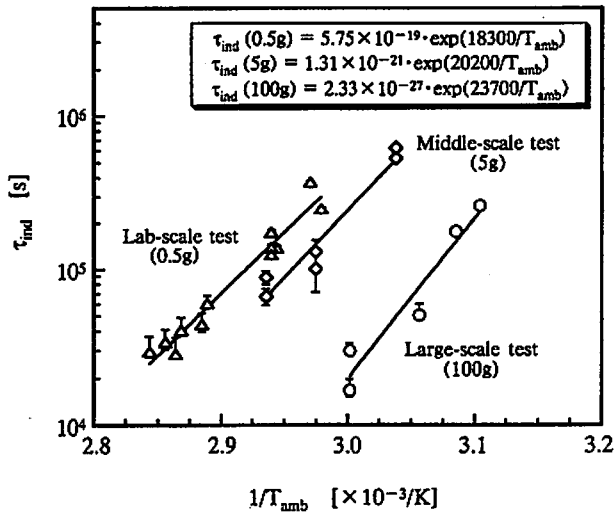


Fig. 7 Induction period vs. $1/T_{amb}$ plot of the model mixture ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{S}/\text{KClO}_3$)

あるという仮定や、前述したように、短い誘導期間の誤差が大きいことを考慮すれば、これらはいずれもほぼ同一の値と考えてよいと思われる。したがって、0.5gから100gまでのスケールの違いはあっても、いずれも同じ分解反応によって発熱し、発火に至っているものと考えられる。

3.4 限界発火温度のスケール効果

試料量が多いほど、あるいは試料の熱伝導率が小さいほど、蓄熱効果によって限界発火温度が低下することが知られている。本研究において対象にした試料では、100gスケールの場合では、0.5gスケールの場合よりも、約20℃も限界発火温度が低下することが実験的に実証された。

Fig. 8に用いた試料量の常用対数と限界発火温度との関係を示す。実験した範囲で、限界発火温度は試料

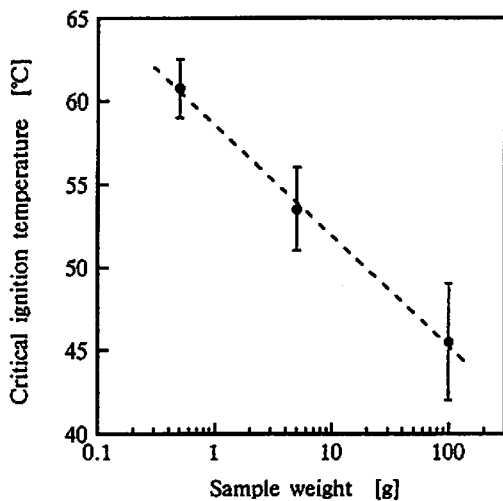


Fig. 8 Relation between sample weight and critical ignition temperature

量の対数に対し、直線的に減少することがわかった。この関係が成立することを、熱発火理論から考えてみる。

一般に固体試料の自然発火現象は、Frank-Kamenetskii式で説明されることが多い^{13,14,15,16}。Frank-Kamenetskii式は、試料表面の温度が一定の時の、試料の化学反応による発熱と、熱伝導による試料表面からの熱流出を考慮したモデルから、指数項の近似により導き出されたものである。

$$\delta = \frac{\rho Q r^2 A \exp(-E/RT_c)}{\lambda (RT_c^2/E)} \quad (4)$$

ここで、 δ は試料の形状によって決まる無次元の定数で、 T_c は限界発火温度、 ρ 、 λ 、 r はそれぞれ試料の密度、熱伝導率、平均半径である。(4)式を変形すると(5)式が得られる。

$$r^2 = \frac{\delta \lambda E}{\rho Q A R} \left(\frac{RT_c}{E} \right)^2 \exp(E/RT_c) \quad (5)$$

ここで、 $T_c = T_0 + t_c$ ($T_0 = 273.15\text{K}$)、 $u = RT_0/E$ 、 $\tau = t_c/T_0$ とおくと、 $RT_c/E = u(1 + \tau)$ と表され、これを用いると(5)式は、

$$r^2 = c u^2 (1 + \tau)^2 \exp(1/u(1 + \tau)) \quad (6)$$

となる。ここで、 $c = \delta \lambda E / \rho Q A R$ で対象とする限界発火温度の範囲内で c は定数とみなす。(6)式両辺の対数をとって、

$$\ln r = c' + \ln(1 + \tau) + \frac{u'}{1 + \tau}$$

ただし、 $u' = 1/2u$ とした。これを級数展開して、

$$\ln r = c' + \left(\tau - \frac{\tau^2}{2} + \frac{\tau^3}{3} - \dots \right) + u'(1 - \tau + \tau^2 - \tau^3 + \dots) \quad (7)$$

対象とする限界発火温度 t_c は40℃～70℃であり、この場合、 $\tau = t_c/T_0$ は0.15～0.25程度である。また、 $u' = E/2RT_0$ は普通30以上であるため、最大で6%程度の誤差を許容すれば、(7)式は次のように近似される。

$$\ln r = (c' + u') - (u' - 1)\tau$$

試料量 W を $W = a \cdot r^3$ で表し、 $\tau = t_c/T_0$ を元に戻すと、

$$\ln W = \{3(c' + u') + \ln a\} - \{3(u' - 1)/T_0\} t_c$$

変形して、定数項を C_1 、 C_2 で表すと、

$$t_c = C_1 - C_2 \ln W \quad (8)$$

したがって、限界発火温度 t_c (°C) を試料量の対数に対してプロットすれば、負の傾きの直線になることが証明された。

ただし、(8)式の近似式が成立するのは、Frank-Kamenetskiiのモデルが適用可能な系で、かつ、対象とする温度範囲内で、試料の密度、熱伝導度が一定で、同じ化学反応が起きており、しかも、限界発火温度が約70°C未満の場合に限られる。限界発火温度がそれ以上高くなると、(7)式において τ^2 の項まで考慮せざるを得なくなり、直線関係は次第に崩れてくる。

しかしながら、煙火組成物の自然発火を対象とする場合、多くは、(8)式の適用制限範囲内の限界発火温度であると考えられる。したがって、本研究で示したような煙火組成物の等温試験結果は、(8)式を適用したFig. 8のように、試料量の対数に対して限界発火温度が直線的に減少する関係で整理できるものと考えられる。すなわち、5gスケール以下の実験室規模の複数の等温試験結果を(8)式で整理して直線関係が得られれば、それを外挿して100gスケールの限界発火温度を推算できることになる。さらに、実験で検証はされていないが、数kgスケールの実規模の煙火組成物の自然発火温度のおおまかな推定も可能であると思われる。

4. 結 論

煙火組成物の自然発火現象を0.5g, 5g, 100gの3種類の試料量の等温試験で検討した。その結果、モデル物質として選定した硫酸銅/硫黄/塩素酸カリウム混合物の自然発火から激しい爆発に至る現象を大量の等温試験で再現することができた。また、モデル物質の自然発火限界温度は、0.5gスケールで59~62.5°C, 5gスケールで51~56°C, 100gスケールで42~49°Cとなり、試料量の増加に伴ない発火限界温度が減少することを実証した。さらに、試料量の対数と発火限界温度が簡

単な直線関係で整理できることを示し、その近似式をFrank-Kamenetskii式から導出した。

文 献

- 1) 武藤輝彦編, 「社団法人日本煙火協会参拾年史」, p.204 (1993), 日本煙火協会
- 2) B.J.Thomson, Propellant, Explosives and Pyrotechnics, 17, 283 (1992)
- 3) 清水武夫, 「火工学」, p.29 (未完), 火薬学会爆発衝撃部会資料
- 4) 満尾貞弘, 工業火薬, 26, 305 (1965)
- 5) 久保田光雅, 徳永脩, 工業火薬, 22, 91 (1961)
- 6) 森沢俊雄, 坂田 健, 伊藤 葵, 新井 充, 畑中修二, 宮原 章, 田村昌三, 長田英世, 火薬学会誌, 55, 46 (1994)
- 7) 中村英嗣, 秋吉美也子, 広崎義一, 原 泰毅, 火薬学会誌, 57, 173 (1996)
- 8) C.Jennings-White, K.Kosanke, J.Pyrotechnics, No. 2, 22 (1995)
- 9) J.A.Conkling, "Chemistry of Pyrotechnics", Marcel Dekker Inc. (1985)
- 10) A.Miyake, T.Aochi, N.Oshino, T.Ogawa, 22th Int'l Pyrotechnics Seminar, p.325, Fort Collins (1996)
- 11) A.Miyake, T.Aochi, T.Ogawa, M.Iida, T.Matsunaga, S.Hatanaka, 23th Int'l Pyrotechnics Seminar, p.538, Tsukuba (1997)
- 12) 青地忠浩, 三宅淳巳, 小川輝繁, 松永猛裕, 飯田光明, 畑中修二, 火薬学会誌, 59, 205 (1998)
- 13) D.A.Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics", P.379 (1969), Plenum Press, New York
- 14) 武田久弘, 工業火薬, 38, 244 (1976)
- 15) R.N.Rogers, Thermochemica Acta, 11, 131 (1975)
- 16) R.N.Rogers and J.L.Janney, J.Energetic Materials, 2, 293 (1984)

Studies on spontaneous ignition of firework mixtures (II) — Large-scale isothermal test with the sample of 100g —

Mitsuaki IIDA*, Tadahiro AOCHI*, Takehiro MATSUNAGA*, Ken-ichi MIYAMOTO*, Kiyoshi TANAAMI**, Atsumi MIYAKE**, Terushige OGAWA** and Shuji HATANAKA***

In order to obtain a better understanding of the spontaneous ignition behavior of firework mixtures, a series of isothermal tests with the sample of 0.5g, 5g and 100g was carried out. A ternary mixture of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{S}/\text{KClO}_3=1/3/7$ known as the incompatible composition was selected as a model material.

In a 100g-scale isothermal test with the model mixture, the phenomenon from the spontaneous ignition to the violent explosion was observed. The critical ignition temperature of the model mixture was 59-62.5°C in 0.5g-scale, 51-56°C in 5g-scale, and 42-49°C in 100g-scale. It was shown that these critical ignition temperatures decreases linearly against the logarithm of the sample weight, and the expression proving this relation was derived from the Frank-Kamenetskii equation.

(*National Institute of Material and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, JAPAN

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

***Japan Pyrotechnics Association, 18-17 Kichijo, Ishimakinishigawa-cho, Toyohashi 441-1102, JAPAN)