

酸化クロム(Ⅲ)、二酸化マンガンとマグナリウム混合物の熱挙動

— 発音体の研究(第5報) —

石川弘毅*, 古賀道生*, 松本 勝*,
津留壽昭*, 吉永俊一*

現在, 煙火用発音剤は, 鉛丹とマグナリウムの混合物が用いられている。

前報まで, 有害な鉛丹¹⁾を用いない発音体酸化剤の報告^{2),3)}を行った。用いた酸化剤は, 酸化銅(Ⅱ)と酸化ニッケル(Ⅱ)の混合物, 三酸化モリブデンである。これらの酸化剤は2つ以上の価数をもつ金属の酸化物である。今回は複数の価数をもつ金属酸化物の発音を確認する目的で酸化クロム(Ⅲ)と二酸化マンガンを発音体酸化剤として用い, マグナリウムと混合し, 熱挙動, 発音機構を検討し, つぎの結果を得た。

- (1) 二酸化マンガンとマグナリウムの混合物を加熱すると発音したが, 酸化クロム(Ⅲ)とマグナリウムの混合物は加熱しても発音しなかった。
- (2) 二酸化マンガンとマグナリウム混合物は, マグナリウムの酸化皮膜中で気体が加熱膨張され被膜を破る時に発音するものと考えられる。
- (3) 今回の研究でわかったことは, 発音する酸化剤としての二酸化マンガンが, マグナリウムの酸化熱で分解する熱的に不安定なものであり, 熱的に安定な酸化クロム(Ⅲ)は発音体酸化剤として用いられないことがわかった。

1. 結 言

現在, 煙火の発音体は, 四三酸化鉛(Pb_3O_4)とマグナリウム(Mg/Al)の混合物が使用されている。しかし, 鉛は人体に非常に有害なため⁴⁾, 今後, 使用禁止となるものと考えられる。よって, 発音体の研究第2報¹⁾で四三酸化鉛と酸化銅(Ⅱ)(CuO)の混合物を発音体の酸化剤に使用することで四三酸化鉛を減少させ, 発音することを報告した。つぎに, 第3報²⁾では酸化銅(Ⅱ)と酸化ニッケル(Ⅱ)(NiO)の混合物を発音体の酸化剤に使用し, 四三酸化鉛を使用しない発音剤の報告をした。さらに, 第4報³⁾では酸化剤として三酸化モリブデン(MoO_3)のみを使用し, 加熱により活性な酸素を放出する金属酸化物が発音体の酸化剤として使用できることを報告した。また, これらの酸化剤は2つ以上の価数をもつ金属の酸化物である。よって, 本研究では, 複数の価数をもつ金属酸化物の発音を確認する目的で発音体の酸化剤として2つ以上の価数をも

つクロム, マンガンの酸化物である酸化クロム(Ⅲ)⁵⁾(Cr_2O_3)と二酸化マンガン⁶⁾(MnO_2)を酸化剤として使用し, マグナリウムとの混合系について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

金属酸化物としての酸化クロム(Ⅲ)は片山化学(株)製特級試薬, 平均粒子径 $8\mu m$, 純度99.5%, 二酸化マンガンは和光純薬工業(株)製特級試薬, 平均粒子径 $12\mu m$, 純度99.5%である。

還元剤としてのマグナリウムは, ミノル化成工業製, 平均粒子径 $37\mu m$ で, マグネシウムとアルミニウムの成分比は7/3, 5/5, 3/7(重量比, 以下, 成分比は重量比で示す。)である。

発音剤試料は, 金属酸化物とマグナリウムの混合比を変えたものについて検討した。総量は50mgに調整した。

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, SSC5000TAステー

1999年7月23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

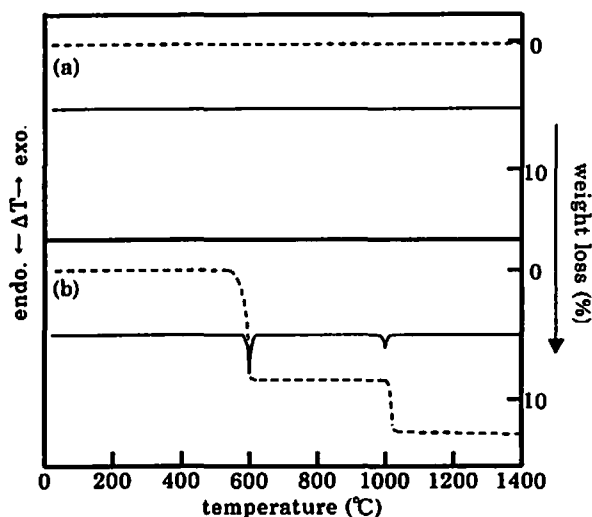


Fig. 1 DTA and TG curves of two metal oxides
 -----:TG, ———:DTA
 (a) Cr_2O_3 (b) MnO_2
 Sample weight: 10mg, atmosphere: in air,
 heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$

ションを使用した(以下、熱重量測定をTG、示差熱分析をDTAと略す)。酸化剤単品は、試料10mg、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、マグナリウム(5/5)単品は、試料5mg、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。酸化剤とマグナリウムの混合物の場合は、試料5mg、昇温速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。基準物質として α -アルミナを使用した。

試料の融点測定や昇温による状態変化の観察は、共栄理科器店製ホットサーモカップル装置^{7),8)}を使用した。酸化剤の種々の温度での熱処理後における試料や発音反応後の残留物の成分同定には、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RADⅢAと多機能X線構造解析装置(RINT)を使用した。

発音現象は、炎の大きさを一定にしたガスバーナーで発音剤試料を入れた燃焼ポートを加熱して発音させた。発音測定は、松下電気工業(株)製VS3310シングルチャンネルFFTアナライザーを使用した。

音圧測定には、Bruel&Kjar社製のSound Level Calibrator-Type4231を使用し、1kHzにおける音圧レベルを測定した。

3. 結果および考察

3.1 酸化剤、還元剤の熱的性質

金属酸化物各々の熱分析のDTA, TG曲線をFig. 1に示す。

Fig. 1の(a)に示すように、酸化クロム(Ⅲ)は 1400°C までDTA, TG共に熱的変化、および重量変化は認められず、熱的に安定な事がわかった。

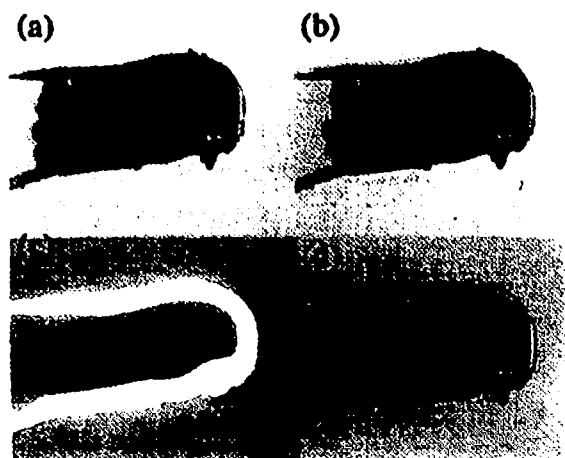


Photo. 1 Microscope photos of Cr_2O_3 at various temperatures
 (a) 25°C (before heating) (b) 600°C (c) 1600°C
 and (d) 25°C (after quick quenching)
 sample: Cr_2O_3 , heating rate: $100^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosphere: air, sample weight: 5mg

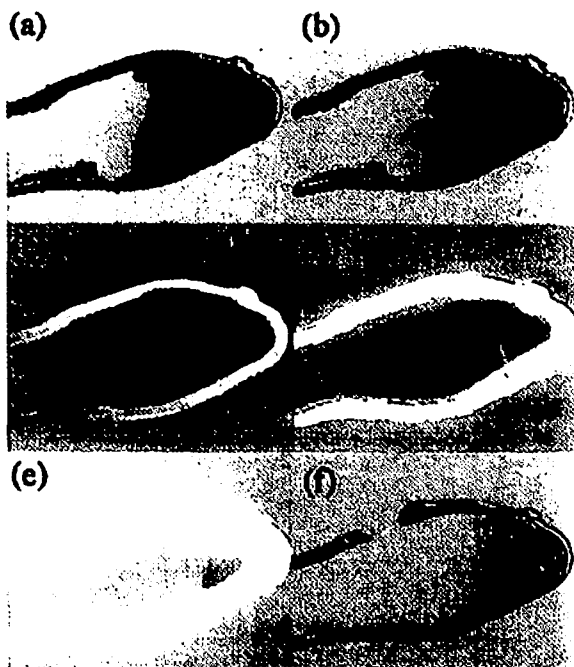


Photo. 2 Microscope photos of MnO_2 at various temperatures heating
 (a) 25°C (before heating) (b) 650°C (c) 1100°C
 (d) 1500°C (e) 1600°C and (f) 25°C (after quick quenching)
 sample: MnO_2 , heating rate: $100^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosphere: air, sample weight: 5mg

Fig. 1の(b)のTGにおいて、二酸化マンガンは 580°C で9%、 1050°C でさらに4%の重量減少が認められた。それらの重量減少と同時に、DTAでは吸熱ピークが 630°C と 1000°C に認められた。

つぎに、これらの金属酸化物の熱的状态変化をホットサーモカップル装置で観察した結果をPhoto. 1とPhoto. 2に示す。

Photo. 1より、酸化クロム(III)は加熱前の25℃では緑色粉体(a)である。600℃では試料が黒変するが(b)、フィラメントが切れる温度(1600℃)まで加熱しても試料の融解などの変化は認められず、熱的に安定していた(c)。フィラメントが切れた後(d)には緑色粉体が残留していた。

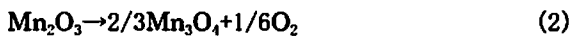
Photo. 2より、二酸化マンガンは加熱前の25℃では黒色粉体(a)である。Fig. 1の(b)のTGで重量減少した後の650℃では試料の状態変化はなかった。1100℃で試料が縮小した(c)。1500℃で融解が始まった(d)。完全融解後、さらに加熱すると(e)フィラメントが切れ、残留物が認められた(f)。

つぎに、熱処理した酸化クロム(III)、二酸化マンガンの粉末X線回折測定結果をFig. 2, Fig. 3に示す。

Fig. 2より、酸化クロム(III)は1400℃まで加熱しても組成変化はなく、熱的に安定で分解による酸素の発生はないと考えられる。

Fig. 3より、二酸化マンガンはFig. 1の(b)のTGで示した580℃における重量減少で酸化マンガン(III)に分解される。つぎに、酸化マンガン(III)は1050℃で酸化二マンガン(III)マンガン(II)に分解した。

Fig. 1 (b)のTGの減少率とFig. 3のX線回折より、二酸化マンガンの分解はつぎのように進行するものと考えられる。式(1), (2)より580℃と1050℃における重量減少割合を計算すると



$$\left\{ \frac{(1/2\text{O}_2)}{2\text{MnO}_2} \right\} \times 100 = \left\{ \frac{(32.00/2)}{173.9} \right\} \times 100 \approx 9.2\% \quad (1)'$$

$$\left\{ \frac{(1/6\text{O}_2)}{2\text{MnO}_2} \right\} \times 100 = \left\{ \frac{(32.00/6)}{173.9} \right\} \times 100 \approx 3.1\% \quad (2)'$$

従って、重量変化率(1)', (2)'はFig. 1の(b)のTG曲線での測定値とほぼ一致した。よって、二酸化マンガンは加熱により分解し、酸素を放出すると考えられる。

つぎに、マグナリウム(5/5)について昇温速度を10℃/min, 30℃/min, 50℃/minと変化させたときの熱分析のDTA, TG曲線をFig. 4に示す。図より、いずれの加熱速度においてもDTAで430℃にマグネシウムとアルミニウムの共融点⁹⁾の吸熱ピークを示し、その後、600℃付近で激しく発熱する。TGでは急激な重量増加が認められる。また、昇温速度を増加するとDTAの発熱ピークもやや高温側へ移動し、800℃と900℃の

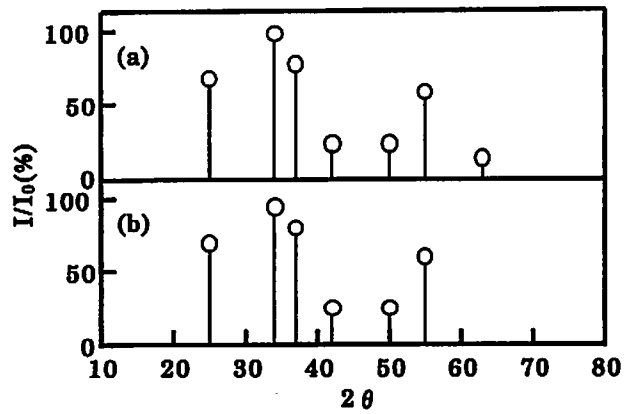


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Cr_2O_3 at (a) 25°C and (b) 1400°C
○: Cr_2O_3

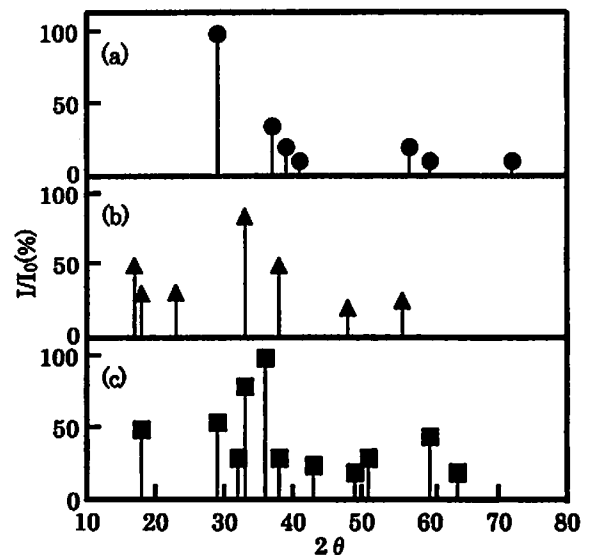


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of MnO_2 at various temperatures
●: MnO_2 ▲: Mn_2O_3 ■: Mn_3O_4
(a) 25°C (b) 600°C (c) 1100°C

発熱ピークが少し大きくなるのがわかる。同様に、組成の異なるマグナリウム(7/3, 3/7)についても昇温速度を変化させて熱分析した。その結果、これらの発熱ピークはマグナリウム(3/7)を使用するとさらに大きくなり、マグナリウム(7/3)を使用すると小さくなった。従って、マグナリウム(3/7)について、これらの発熱ピーク前後の温度まで加熱した残さを粉末X線回折測定した。その結果、昇温速度が50℃/minの時は、700℃で酸化マグネシウム、アルミニウムが認められた。つぎに、900℃で酸化マグネシウム、アルミン酸マグネシウムが認められた。また、昇温速度が10℃/minの時は、700℃と900℃で酸化マグネシウム、アルミン酸マグネシウムが認められた。従って、

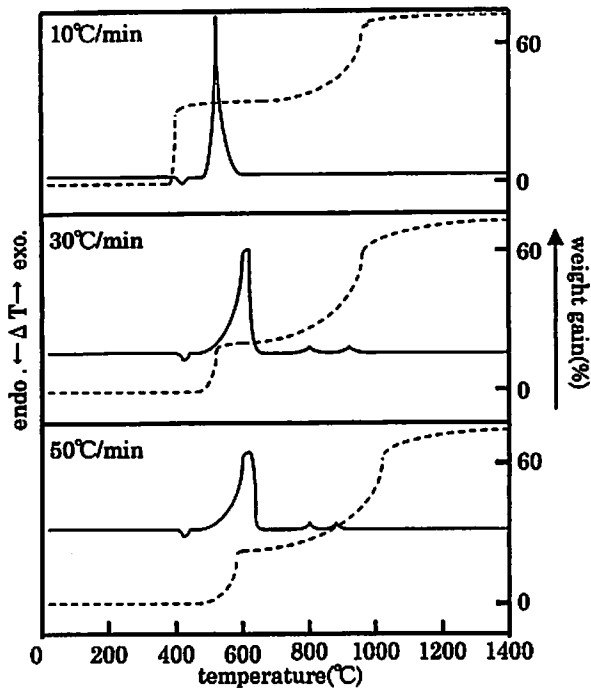


Fig. 4 DTA and TG curves of magnalium (5/5)
 -----:TG, ———:DTA
 Sample weight: 5mg, atmosphere: air

800°Cと900°Cの発熱ピークはアルミン酸マグネシウム生成のピークであり、昇温速度が遅い時は、蓄熱のため、600°C付近のピークと重なったと考えられる。

3. 2 酸化剤と還元剤混合物の熱的性質

金属酸化物とマグナリウム(5/5)の5:5の混合系における熱分析のDTA, TG曲線をFig. 5に示す。また、600°Cに加熱後の残さの粉末X線回折測定結果をFig. 6に示す。

酸化クロム(III)とマグナリウム混合系は、Fig. 5の(a)に示すように、加熱により480°Cにマグナリウムの融解にともなうDTAの吸熱ピークが認められ、さらに、500~600°C付近に大きな発熱ピークと700~1200°Cに小さな幅広い発熱ピークが認められた。500~600°C付近の大きな発熱反応と同時にTGでは580°Cでわずかの重量増加の後、急激な重量減少が認められた。その後、1400°Cまでに25%の重量増加があり、セルに固形の白色残留物が多量に認められた。

酸化クロム(III)とマグナリウム混合系のX線回折では、Fig. 6の(a)に示すように600°Cに加熱後、酸化クロム(III)は還元され、金属クロムになった。マグナリウムは酸化マグネシウム、アルミン酸マグネシウムになった。よって、酸化クロム(III)はマグナリウムとテルミット反応によりクロムに還元され、急激に発熱したものと考えられる。しかし、マグナリウムの酸化に

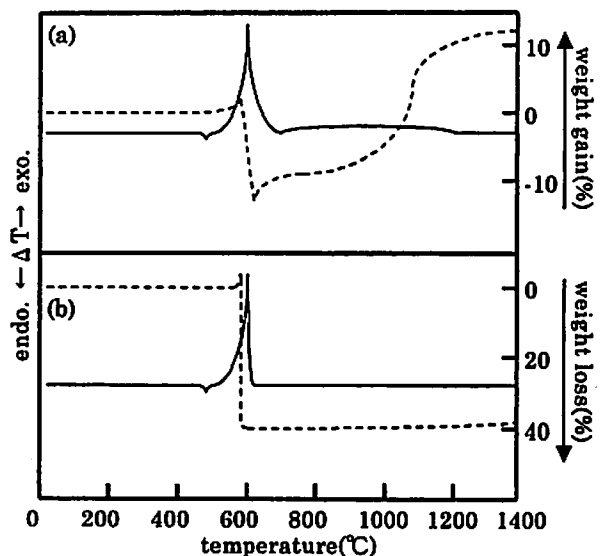


Fig. 5 DTA and TG curves of mixtures of two metal oxides and magnalium
 -----:TG, ———:DTA
 (a) Cr_2O_3 :Mg/Al = 5:5 (wt.ratio)
 (b) MnO_2 :Mg/Al = 5:5 (wt.ratio)
 Sample weight: 5mg, atmosphere: air, heating rate: 50°C/min

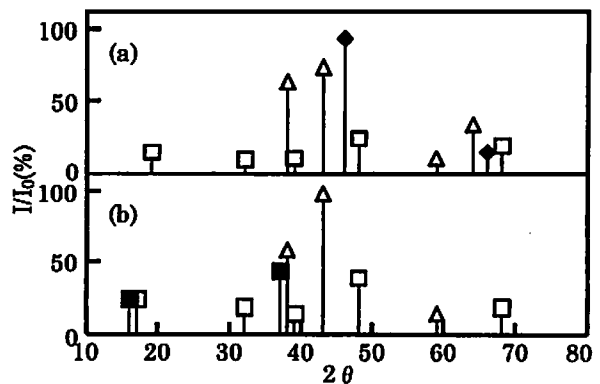


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the mixtures of metallic oxide and magnalium after heated up to 600°C
 ◆:Cr ■:Mn₃O₄ □:MgAlO₄ △:MgO
 (a) Cr_2O_3 :Mg/Al = 5:5 (wt.ratio)
 (b) MnO_2 :Mg/Al = 5:5 (wt.ratio)

よる発熱でも発音しなかった。

二酸化マンガとマグナリウム混合系は、Fig. 5の(b)に示すように、加熱により480°Cにマグナリウムの共融点にともなう吸熱ピークが認められ、その後、500~600°C付近に急激なDTAの発熱ピークが認められた。その発熱反応と同時にTGでは580°Cでわずかの重量増加の後、急激に40%の重量減少が認められた。その後、緩やかに1%の重量増加があり、セルに黒色残

留物が認められた。

二酸化マンガンをマグナリウム混合系の場合、600℃で発音した。マグナリウムは先ず、480℃で融解し、酸化被膜を生成する。次に、600℃付近は、マグナリウムの酸化開始温度であり、マグナリウムが酸化熱を発生すると同時に二酸化マンガンの生成気体が加熱膨張され、被膜を破るため発音したものと考えられる。この発音反応が激しいため、セルの試料が吹き飛び、急激に重量減少したものと考えられる。

つぎに、二酸化マンガンをマグナリウム混合系のX線回折では、Fig. 6の(b)に示すように、600℃に加熱後の残さには、二酸化マンガンの還元による酸化マンガニ(III)マンガニ(II)およびマグナリウムの酸化による酸化マグネシウム、アルミン酸マグネシウムが認められた。また、ガラス化されたため他のピークについては確認できなかった¹⁰⁾。

以上の結果より、酸化クロム(III)と二酸化マンガンはマグナリウムと反応して還元される。しかし、酸化クロム(III)とマグナリウムの混合物では、マグナリウムの酸化による発熱でも発音しなかった。二酸化マンガンをマグナリウムの混合物では、加熱によりマグナリウムの酸化皮膜中で二酸化マンガンを分解し、生成気体が加熱膨張され、マグナリウムの酸化皮膜を破るため、発音するものと考えられる。

3. 3 二酸化マンガ人とマグナリウム混合系の発音

3.2に示したように、発音体の酸化剤に酸化クロム(III)を使用すると発音せず、二酸化マンガンを使用すると発音することがわかった。このことから、酸化クロム(III)は融点の2260℃以上で強い酸化作用を示すものと考えられるが、マグナリウムの酸化熱の温度は1600℃までしか上昇しないため発音しなかったものと考えられる。よって、発音体の酸化剤は二酸化マンガンのように、複数の価数を持ち、マグナリウムの酸化開始温度(600℃)で分解するような熱的に不安定な金属酸化物にかざられるものと考えられる。以後、酸化剤は二酸化マンガンのみ検討した。

二酸化マンガンをマグナリウム混合系の発音状況をTable 1に示す。最も大きい発音を示した混合系は二酸化マンガニ：マグナリウム(5/5) = 6：4であった。発音音圧は1 kHzにおいて93.5dBを示した。従来品の四三酸化鉛とマグナリウムの混合物は発音音圧が100dBであるので、この場合と比較してもほぼ同等の発音結果を得ることができた。発音誘導期間はマグナリウム(7/3)を使用した場合が短い。この結果は、マグナリウム(7/3)の酸化開始温度(550℃)がマグナリウム(5/5, 3/7)の酸化開始温度(600℃)より低温であるためと考えられる。しかし、マグナリウム(7/3)を使用した場合、二酸化マンガンをどのような混合比で混

Table 1 Sound measurement by heated of mixtures of MnO₂ and magnalium

MnO ₂ :Mg/Al(3/7)	Induction time	Sound pressure (dB) at 1kHz	note
7 : 3	47sec.	79.3	a loud crackling with a flash
6 : 4	47sec.	88.8	a loud explosive noise with a flash
5 : 5	46sec.	74.4	a loud crackling with a flash
4 : 6	48sec.	61.1	a small crackling with a flash
MnO ₂ :Mg/Al(5/5)	Induction time	Sound pressure (dB) at 1kHz	note
7 : 3	41sec.	92.2	a loud explosive noise with a flash
6 : 4	40sec.	93.5	a loud explosive noise with a flash
5 : 5	38sec.	89.0	a loud crackling with a flash
4 : 6	39sec.	64.3	a small crackling with a flash
MnO ₂ :Mg/Al(7/3)	Induction time	Sound pressure (dB) at 1kHz	note
7 : 3	36sec.	83.8	a small crackling with a flash
6 : 4	38sec.	84.0	a small crackling with a flash
5 : 5	38sec.	67.0	a small crackling with a flash
4 : 6	36sec.	57.0	a small crackling with a flash

cf. Pb₃O₄:Mg/Al(3/7) = 9:1 100(dB)

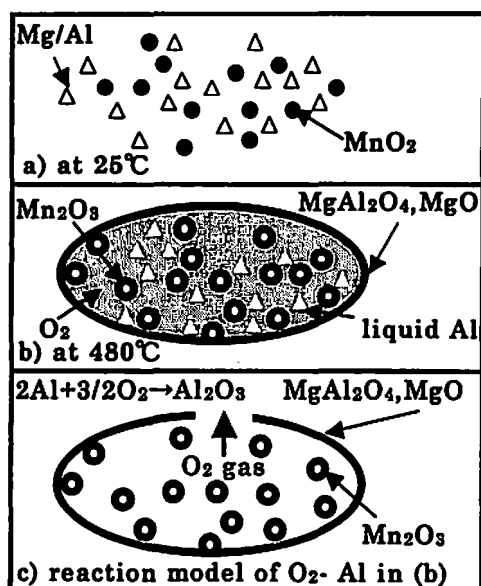


Fig. 7 Reaction model of sound composition MnO_2 and of magnalium

合しても大きな発音はしなかった。

3. 4 発音機構

以上の結果より、二酸化マンガンとマグナリウム (5/5) 混合系発音剤の発音機構の模式図を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 の (a) の 25°C で混合された二酸化マンガンとマグナリウム (5/5) の混合物を加熱すると、Fig. 7 の (b) のようにマグナリウムは共融点の 480°C で融解し、試料を包み込む。この時にマグネシウムとアルミニウムは液体になっているが、表面は空気中の酸素で酸化される。酸化皮膜に閉じ込められた二酸化マンガンの分解により生成した気体は加熱膨張され、マグナリウムの酸化皮膜を破るため、発音するものと考えられる。(Fig. 7 の (c))。

4. 結 論

以上の結果より、以下のことが結論される。

- (1) 加熱により分解するような熱的に不安定な二酸化マンガンはマグナリウムと混合し、加熱すると発音し、熱的に安定な酸化クロム(III)はマグナリウ

ムと混合し、加熱しても発音しないことが確認された。

- (2) 発音する酸化剤は数種類の価数をもつ金属の酸化物であり、マグナリウムの酸化による発熱で分解するものであることが確認された。
- (3) 発音する酸化剤に二酸化マンガンを使用することによって新しい発音剤を得た。最も良い発音結果を示した混合比は二酸化マンガン：マグナリウム (5/5) = 6 : 4 の場合である。
- (4) 今回の研究で特に新しくわかったことは、発音する酸化剤である二酸化マンガンとマグナリウム (5/5) 混合物が加熱によりまず 480°C で、マグナリウムが融解し、表面は空気中の酸素で酸化され、つぎに、酸化皮膜中の二酸化マンガンの分解により発生した気体が加熱膨張され被膜を破る時に発音することである。

文 献

- 1) 和田功, 沼田眞, 荒木峻, 「環境科学事典」, P. 882 (1985), 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) 古賀道生, 宮野孝次, 宮原章, 吉永俊一, 火薬学会誌, 59, (No. 3) 124-130 (1998)
- 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) 日本化学会編, 「化学便覧 基礎編 I 改定 3 版」, P. 123 (1982), 丸善
- 6) 日本化学会編, 「化学便覧 基礎編 I 改定 3 版」, P. 151 (1982), 丸善
- 7) 大田能生, 森永健次, 柳ヶ瀬勉, 日本金属学会会報, 19, (No. 4) 239-245 (1980)
- 8) R. A. Mercer, R. P. Miller, J. Sci. instrum., 40, P. 352 (1963)
- 9) 日本金属学会編, 「金属データブック」, P. 425 (1984), 丸善
- 10) 作花濟夫, 「ガラス非晶質の科学」, P. 2 (1985), 内田老鶴園

Thermal behavior of the mixtures of chromium (III) oxide and manganese dioxide with magnalium

Koki ISHIKAWA*, Michio KOGA*, Masaru MATSUMOTO*,
Toshiaki TSURU*, and Shunichi YOSHINAGA*

Although sound composition of fireworks is made of red lead and magnalium, lead is known to be a harmful metal for human health. Therefore, a study of sound compositions that don't contain red lead has been reported (reference 2, 3). As a result of these studies, mixture of copper (II) oxide with nickel (II) oxide and molybdenum (VI) oxide could be used as an oxidizer of sound compositions instead of red lead. These metals have various valences.

In this study, chromium (III) oxide and manganese dioxide have been investigated as the oxidizing agents of sound composition for the purpose of confirming explosive sound of metal oxides that have various valences. Following results were obtained;

- (1) The mixtures of manganese dioxide and magnalium produced explosive sound when they were heated. The mixtures of chromium (III) oxide and magnalium didn't produce explosive sound when they were heated.
- (2) It is suggested that when the product gas from the decomposition of manganese dioxide, which is expanded by the exothermicity due to oxidation of magnalium, breaks the oxide film of magnalium, an explosive sound might take place.
- (3) It was revealed newly that metal oxides as oxidizing agents of sound composition is limited to thermally unstable substances which can be decomposed by the exothermicity due to the oxidation of magnalium. The exothermicity due to oxidation of magnalium doesn't cause the decomposition of chromium (III) oxide. Therefore, chromium (III) oxide can't be used as an oxidizing agent of sound composition.

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