

発音体に及ぼすマグナリウム酸化皮膜の影響

古賀道生*, 石川弘毅*, 津留壽昭*, 吉永俊一*

煙火における発音剤に及ぼす酸化皮膜の影響について未処理のマグナリウム、熱処理後のマグナリウムの熱分析を行い検討した。とくに、マグナリウムに熱履歴を与えたときのマグナリウム表面および断面の状態をSEM, EPMA, ESCAで観察し、また金属酸化物と混合したときの発音状況の変化について、従来の発音体と比較検討した。その結果、マグナリウムは室温においても表面は酸化皮膜で覆われているが、200℃ないし300℃で2時間加熱すると、表面付近の酸化皮膜のうちマグネシウムの酸化が試料内部まで進行する事が判明した。また、発音量に与える熱処理条件は300℃で2時間の場合が最も効果があり、二酸化マンガンをマグナリウムを使用した発音体では、未処理で87dBが熱処理後は95dBになり、鉛丹とマグナリウムを使用した発音体では、未処理で93dBが熱処理後は、105dBになり、マグナリウムを300℃で2時間熱処理することにより、発音量を大きくすることが認められた。しかし、熱処理条件が450℃の場合や300℃でも4時間の場合、発音量は小さくなることが認められた。

1. 緒言

現在、煙火の発音体はマグナリウムと鉛丹の9:1重量比混合物が使用されている¹⁾。本研究室では、環境問題を考慮し、鉛丹に替わる金属酸化物として、三酸化モリブデン、二酸化マンガ、酸化第二銅等を使用し無害な発音剤を試作した^{2)~4)}。その結果として、酸化皮膜が発音に影響を与えることがわかった。そこで、マグナリウムに熱履歴を与え、酸化皮膜を生成させることにより効果的な発音を起こさせることを目的として検討した。

2. 実験

2.1 試料

金属酸化物；鉛丹は片山化学工業(株)製試薬特級、純度99.5%、平均粒径3.40 μ mを、二酸化マンガ(MnO₂)は和光純薬工業(株)製、特級試薬、平均粒子径12 μ m、純度99.5%を使用した。

マグナリウム；ミノル化成製Mg/Al=3/7, 5/5, 7/3(重量成分比)のインゴット40gをスタンプミルで60分間粉碎し、篩い分けし37 μ m以下のものを使用した。

発音剤試料；金属酸化物とマグナリウムを量論比混合物について検討した。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-300、SSC5000TAステーションを用いて行い、昇温速度10℃/minで測定した。ただし、金属酸化物とマグナリウムの混合系の際は、昇温速度20℃/minで測定した。

反応後の残留物の定性には理学電気工業(株)製、粉末X線回折装置ガイガーフレックスRAD III Aを使用した。

加熱中の試料の融点測定および状態の観察は、共栄理機店製ホットサーモカップル装置を使用した。

マグナリウムの表面観察には日立製作所製、走査型電子顕微鏡S510(以後SEMと記す)を用いて行い、断面の状態は日本電子(株)製、WD/EDコンバインマイクロアナライザーJXA-8900RL(以後EPMAと記す)を使用し、測定方法は、未処理のマグナリウムと熱処理後のマグナリウムをダイヤモンドカッターで切断し、断面のカラーマップ分析を行った。

酸化皮膜の確認はX線光電子分光(以後ESCAと記す)法で行った。測定方法は、試料を両面テープ上に置き試料室に設置し、アルゴンイオンで表面からエッチングしながらX線を照射し(エッチング速度は4nm/min.)、正に帯電した試料の結合エネルギーを測

2000年8月3日受付

2001年3月6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

定する方法である。

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発音させた。発音測定は、松下電気工業(株)製 VS3310 シグナルチャンネルFFTアナライザーを使用し、10kHzまでにおける音圧レベルを測定した。FFTアナライザーのマイクロホンと発音剤試料の距離は3mである。

3. 実験結果及び考察

3.1 マグナリウムの熱分析

Fig. 1 に 200℃, 300℃ および 450℃ (共融点の後) で 2 時間熱処理したときのマグナリウム (Mg/Al=3/7) の DTA/TG と未処理のマグナリウムの DTA/TG 曲線を示す。Fig. 1 の DTA より、450℃ で 2 時間熱処理したマグナリウム以外の全てのマグナリウムの場合 (Fig. 1 の a, b, c), 430℃ に共融点の吸熱ピーク⁵⁾ が認められ、酸化による発熱ピークは全てのマグナリウムで 550℃ よりも高温に確認された。次に 1400℃ における TG の増加率を比較すると、未処理のマグナリウ

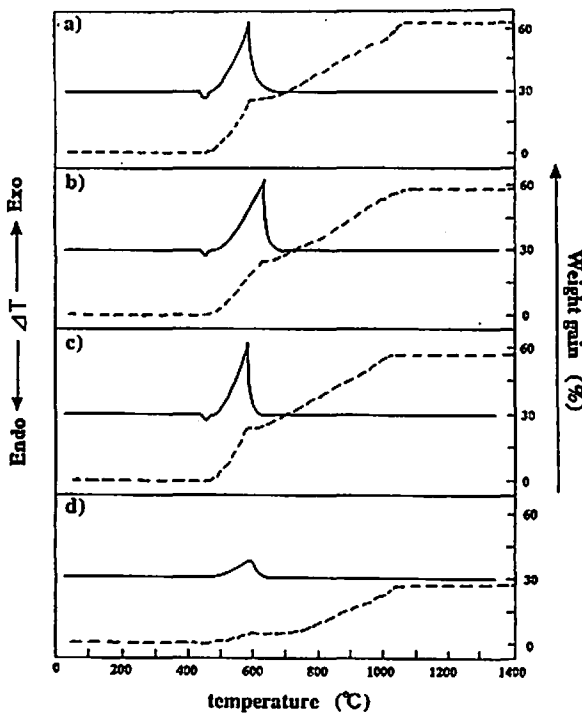


Fig. 1 DTA and TG curves of Mg/Al (3/7)

Sample weight; 5 mg and atmosphere; in air and heating rate; 10°C/min.
 -----; TG, ———; DTA

- a) no treatment
- b) after treated at 200°C 2h
- c) after treated at 300°C 2h
- d) after treated at 450°C 2h

ムは 61% であり、200℃, 300℃ で処理した後室温に戻した試料の TG の増加率はそれぞれ、59%, 58% であり、未処理のマグナリウムの TG の増加率よりも少ない増加率であることが認められた。このことは熱処理により、2% ないし 3% のマグナリウムが酸化されたためベースになる試料重量 (室温時の重量) が増加し、TG の増加率を減少させたものと考えられる。450℃ で熱処理後の試料 (Fig. 1 の d) では DTA の共融点は認められず、この熱処理温度において融解後に酸化が起こっているものと思われる。TG の重量増加は 28% であり、450℃ では DTA の酸化開始温度に達していな

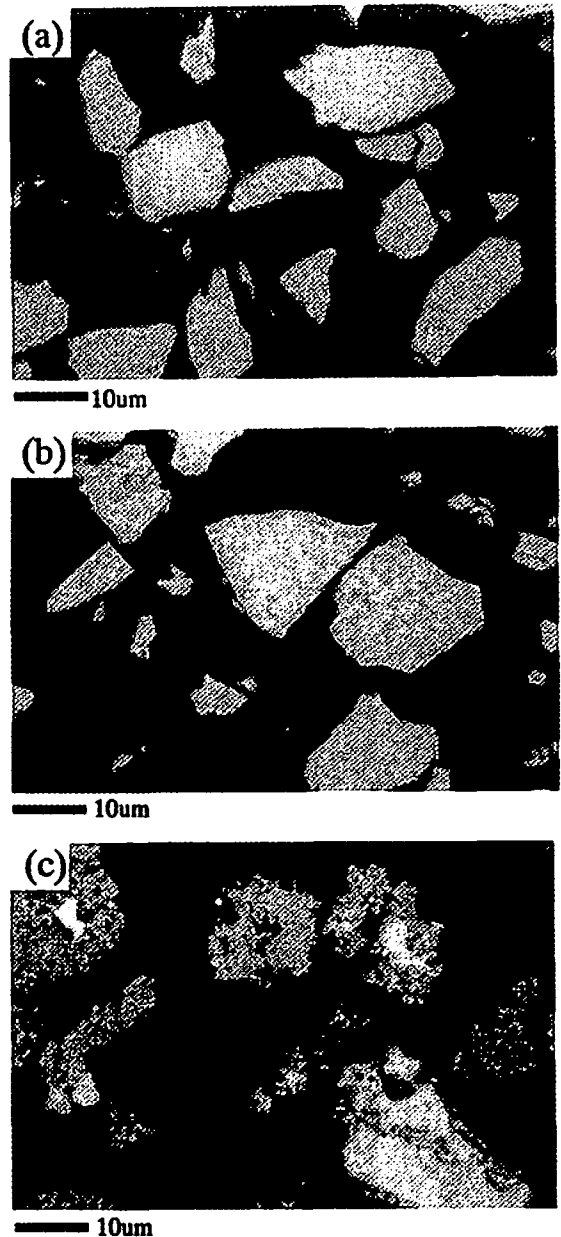


Fig. 2 Scanning electron micro graph of Mg/Al (3/7)

- (a) no treatment
- (b) after treatment at 200°C, 2 hours
- (c) after treatment at 450°C, 2 hours

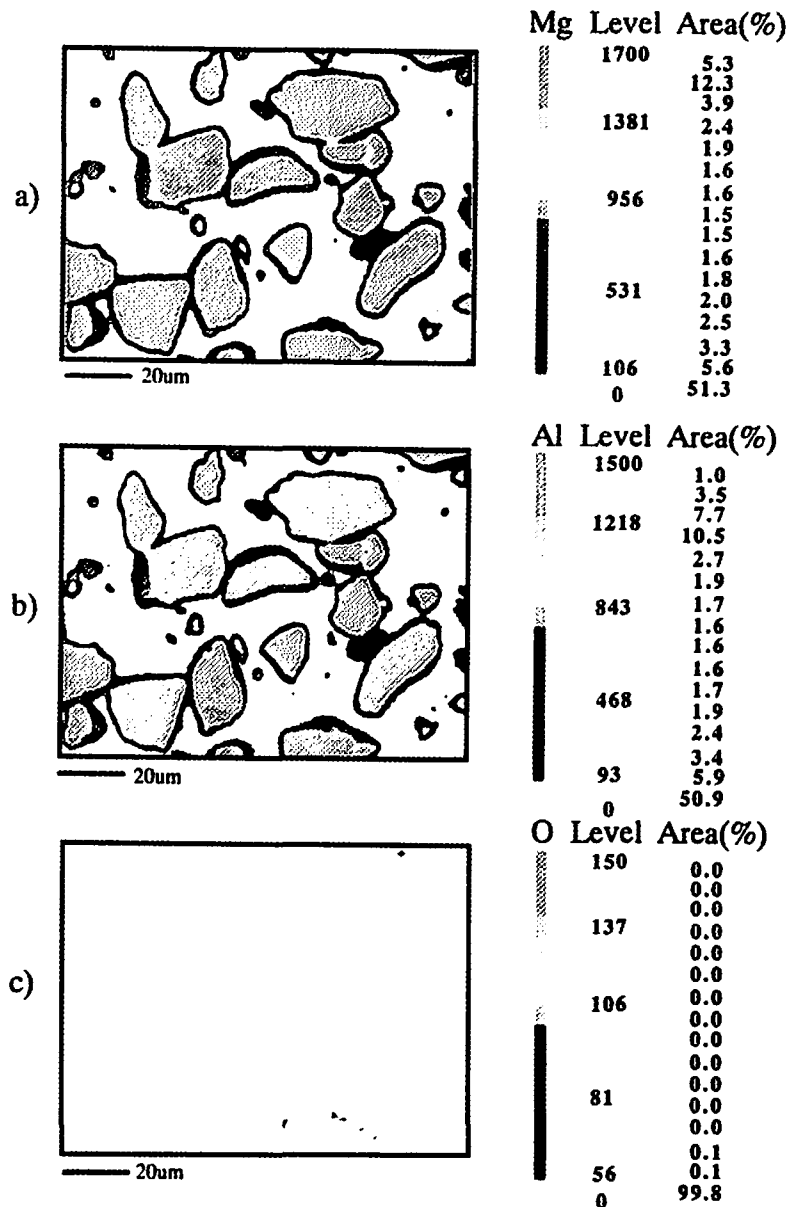
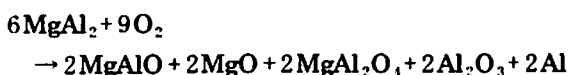


Fig. 3 Color map analysis of Mg/Al(5/5)
a) Mg b) Al c) O

いが、2時間の放置により、試料の大部分が酸化されたものと思われる。また、1400℃の残分のX線回折の結果、MgO、MgAlO、MgAl₂O₄、Al₂O₃、Alが確認された⁶⁾こととTGの増加率より、未処理のマグナリウムの酸化反応は以下のように推定した。



理論重量増加率は以下に示す。

$$9\text{O}_2 / 6\text{MgAl}_2 = 288 \times 100 / 470 = 61.28\%$$

従って、重量変化率はFig. 1のa)のTG曲線での測定値とほぼ一致した。

3. 2 SEMによるマグナリウムの表面観察

Fig. 2に未処理、300℃で2時間、450℃で2時間熱処理したマグナリウム(Mg/Al=3/7)のSEM写真を示す。Fig. 2 a), b)の未処理および300℃2時間での熱処理後の表面上の変化は認められなかった。Fig. 2 c)の450℃での熱処理後のSEM写真では、酸化物と思われる多孔質の付着物が観察された。以上の結果より、200℃で2時間放置したときは、SEMによる表面観察では酸化皮膜は確認されなかったが、450℃2時間の熱処理の試料では表面に酸化皮膜が確認され、マグナリウムの酸化は共融点後(430℃以上)に急速に進むものと思われる。このことは、Fig. 1のDTAの発熱ピークとTGの重量増加とも一致した。

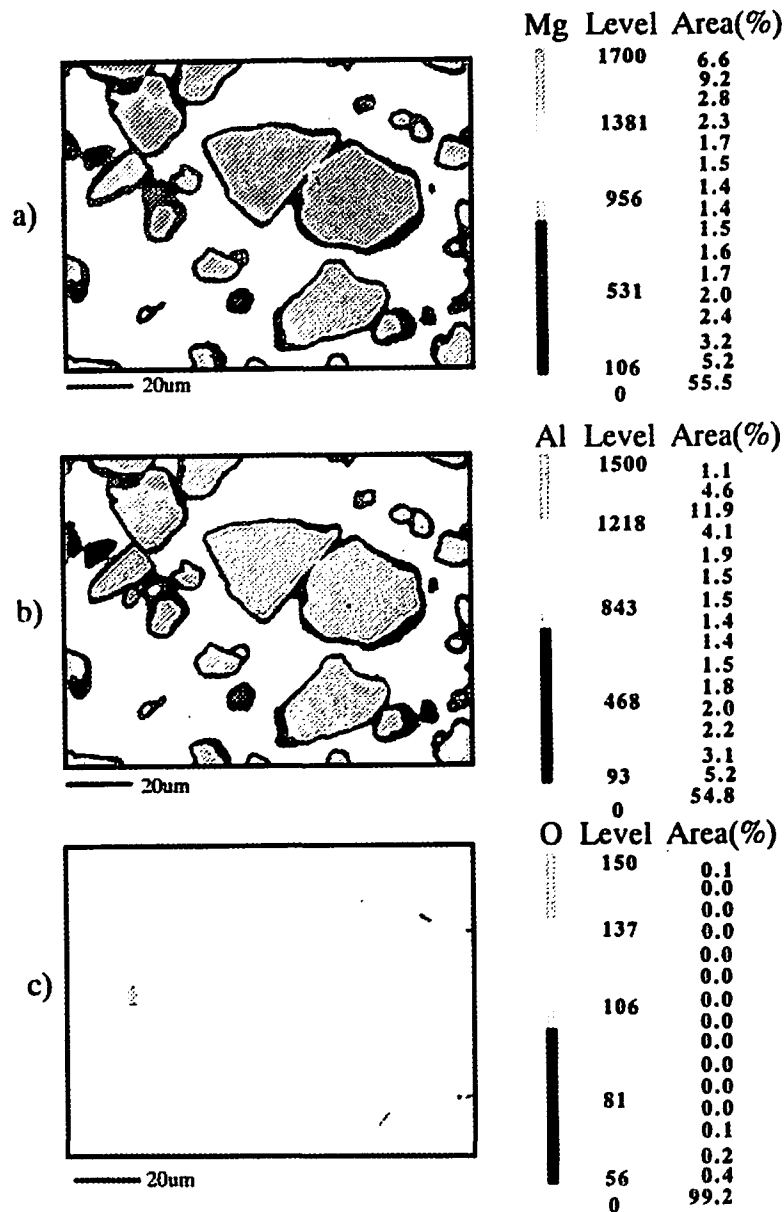


Fig. 4 Color map analysis of Mg/Al(5/5) after treatment at 300°C 2 hour a) Mg b) Al c) O

3.3 EPMAによるマグネシウムの内部分析

次に試料内部の酸化状態を観察するために、EPMAで観察した結果をFig. 3～5に示す。分析条件は加速電圧15kV、照射電流0.05µA、倍率1000倍で行った。測定方法は、試料をエポキシ樹脂に埋め込み、予備研磨のあと、1µmのダイヤモンドでバフ研磨し、その後コーティング処理をして上記の条件でカラーマップ分析を行った。カラーマップ分析は試料の分布が色調変化によって示される分析方法である。色調変化は赤、橙、黄、緑、青、紫、白の順に試料は少量であることを示している。

分析結果より、Fig. 3の未処理、Fig. 4の300°C 2時間までの熱処理では、マグネシウム、アルミニウム

においては赤ないし橙赤色の領域が均一に認められた。従って、マグネシウム、アルミニウムは金属単体として存在することがわかった(Fig. 3, 4の(a), (b))。また、酸素においてはほとんどなにも映ってなかった。従って、酸化皮膜は認められなかった(Fig. 3と4の(c))。ただし、酸化皮膜の厚さが0.1µm程度あるいはそれ以下ではEPMAでの酸化皮膜の判定は困難であるので、酸化皮膜は形成されていないか、0.1µm以下であることがわかる。Fig. 5の450°C、2時間での熱処理後の微粒子ではマグネシウムにおいてはほとんど緑ないし青色の領域が認められたため、酸化が進行していることがわかるが(Fig. 5(a)), アルミニウムは試料粒径が20µm以上のもの

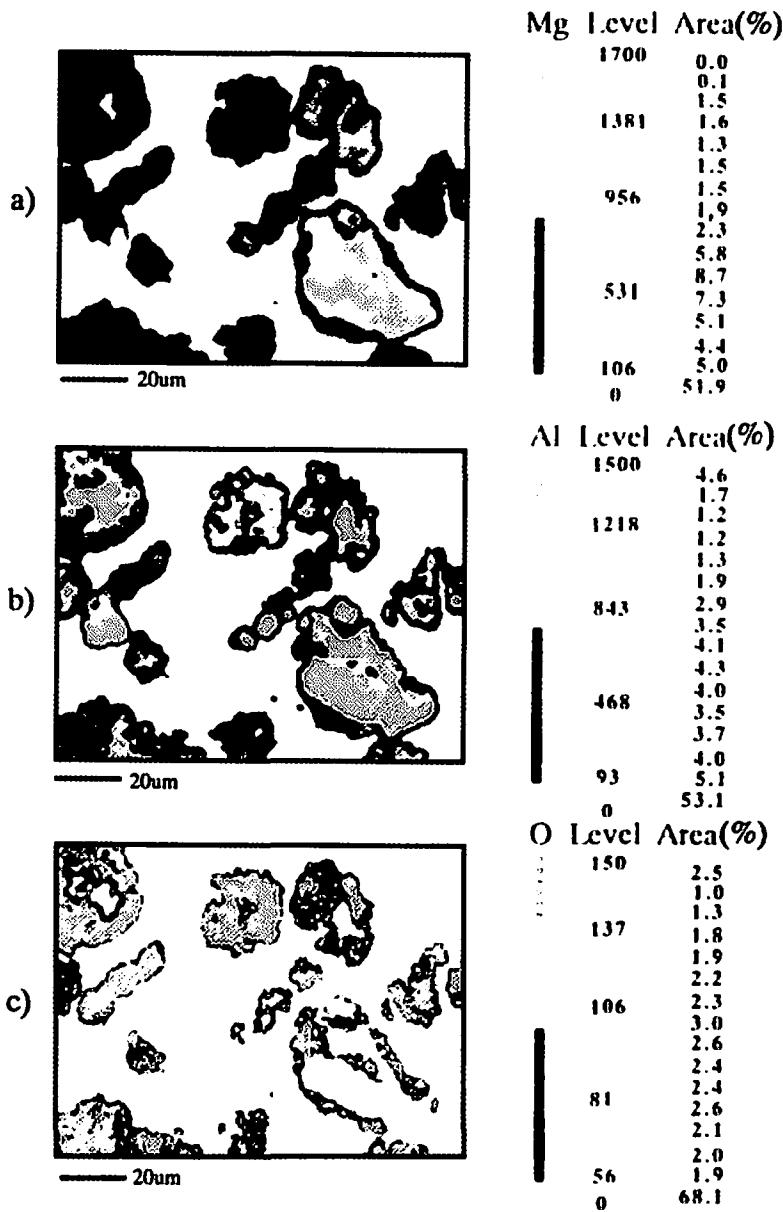


Fig. 5 Color map analysis of Mg/Al(5/5) after treatment at 450°C, 2 hours a) Mg b) Al c) O

ではまだ、赤ないし橙赤色の領域が認められるため、酸化が進行していなくて金属が未反応のままであることがわかる(Fig. 5 (b))。これより、試料粒径が、マグナリウムの酸化に大きく影響していることがわかり、多くの酸化皮膜を形成させるためには試料を20 µm以下の微粒子にする必要があることがわかった。また、アルミニウムとマグネシウムでは、アルミニウムの方が酸化されにくく450°Cの熱処理後でも未反応の金属アルミニウムが確認されることがわかった。

3. 4 ESCAによるマグナリウムの内部分析

次に、ESCAを使用し試料の状態を分析した結果をFig. 6～9に示す。測定方法は、両面テープ上にマグ

ナリウムを置き、試料室に設置し、アルゴンイオンで表面からエッチングしながらX線を照射し、正に帯電した試料の結合エネルギーを測定する方法である⁷⁾。測定は、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、酸化マグネシウム(MgO)および酸化アルミニウム(Al₂O₃)について行った。エッチング速度は、4 nm/minで行った。

Fig. 6, 7に未処理のマグナリウム表面から56nm(14分エッチング後)までエッチングを行ったときのマグネシウムとアルミニウムの酸化状態の結果を示し、Fig. 8, 9に300°C 2時間熱処理を行ったマグナリウムの表面から56nmまでエッチングを行ったときのアルミニウムとマグネシウムの酸化状態の結果

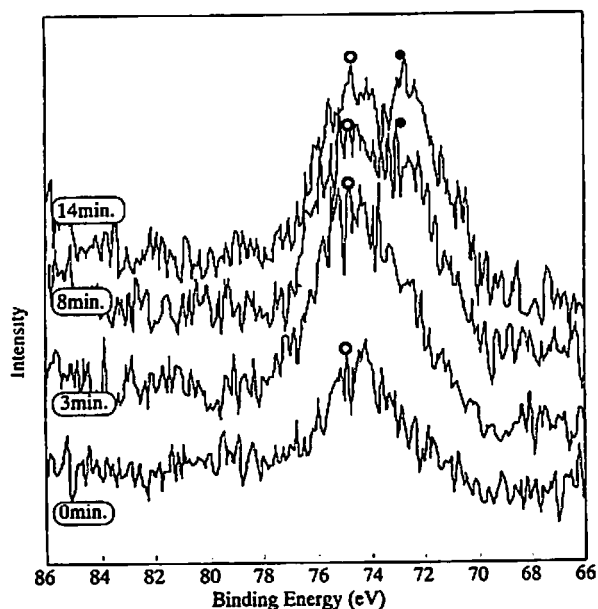


Fig. 6 Photoelectron spectra of Al_{2p} of magnesium at room temp. minutes in the figure ; argon etching time
 ● Al 72.6(eV) ○ Al_2O_3 75.3(eV)

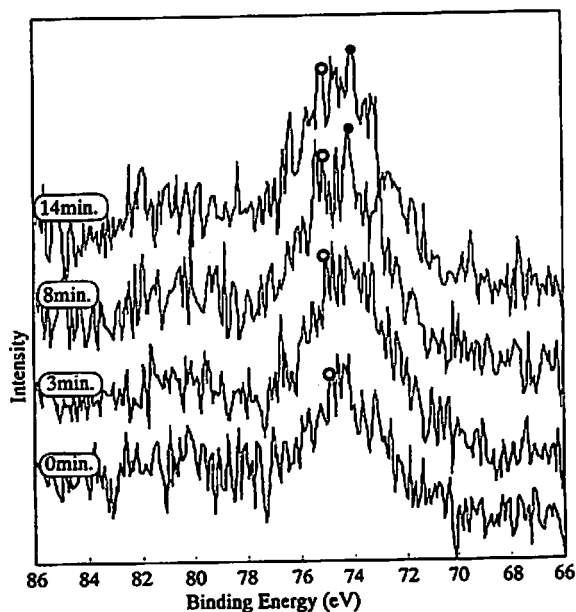


Fig. 8 Photoelectron spectra of Al_{2p} of magnesium after treatment at 300°C 2 hours minutes in the figure ; argon etching time
 ● Al 72.6(eV) ○ Al_2O_3 75.3(eV)

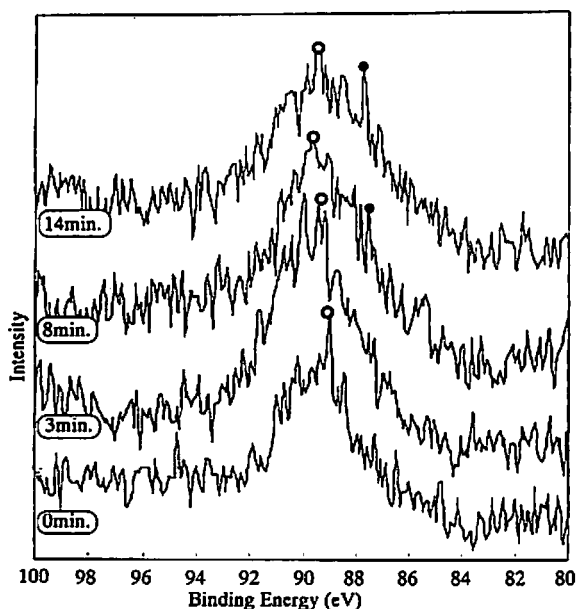


Fig. 7 Photoelectron spectra of Mg_{2s} of magnesium at room temp. minutes in the figure ; argon etching time
 ● Mg 87.6(eV) ○ MgO 89.0(eV)

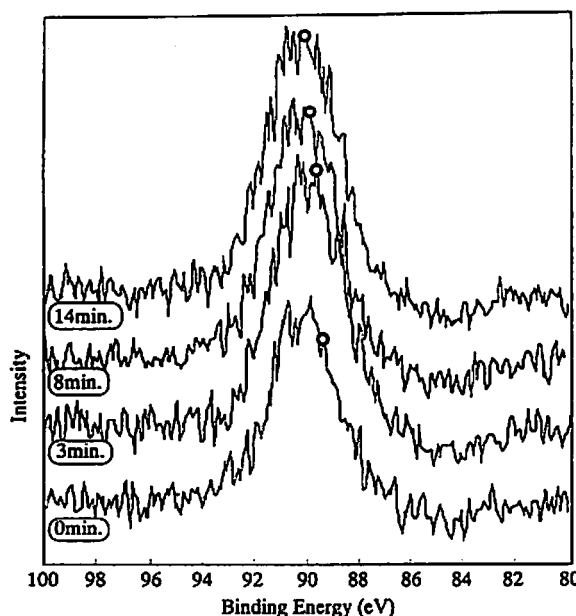


Fig. 9 Photoelectron spectra of Mg_{2s} of magnesium after treatment at 300°C 2 hours minutes in the figure ; argon etching time
 ● Mg 87.6(eV) ○ MgO 89.0(eV)

を示す。Fig. 6の未処理のマグネシウムでは、金属アルミニウムは表面から32nmで初めて確認された。Fig. 7のマグネシウムもアルミニウムと同様に表面が酸化され、金属マグネシウムは32nmで初めて確認された。このことより、マグネシウムは空气中で表面が酸化されていることがわかった。Fig. 8, 9に300°C 2時間熱処理後のマグネシウムの酸化状態を示す。

Fig. 8の300°C 2時間熱処理を行った試料の酸化状態より、アルミニウムは未処理のときの酸化状態とほとんど変わらないことがわかった。Fig. 9の300°C 2時間熱処理を行った試料では、未処理の試料で32nm (8分エッチング後)で認められたマグネシウムが56nm(14分エッチング後)まで認められず、マグネシウムが酸化されていることがわかった。このことよ

り、マグネシウムは300℃2時間の熱処理で表面から内部に酸化が進行していることがわかった。以上のESCAの測定結果により、マグナリウムは300℃2時間の熱処理により、SEMやEPMAでは確認されなかった試料の表面酸化とマグネシウムの試料内部への酸化の進行が確認された。

3. 5 FFTアナライザーによる発音の測定

未処理のマグナリウムと熱処理後のマグナリウムを使用し、二酸化マンガンをおよび鉛丹と混合し発音体を作製し発音状況をFFTアナライザーで測定し、音圧と熱処理温度と熱処理時間の影響をFig.10, 11に示す。Fig.10の二酸化マンガンをとマグナリウム(Mg/Al

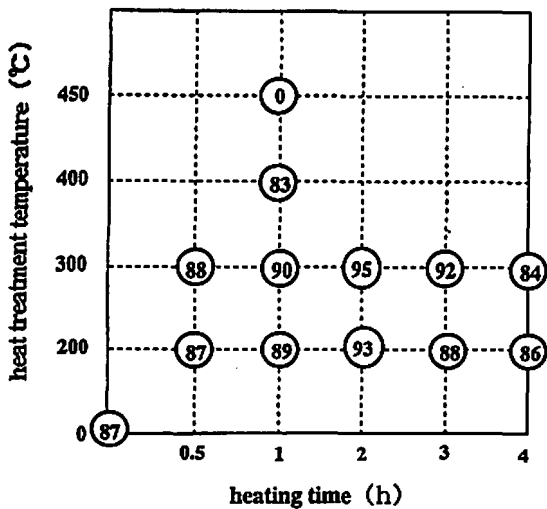


Fig. 10 Effect of heat treatment temperature and treatment time on sound pressure for mixtures of Mg/Al(3/7) and MnO₂

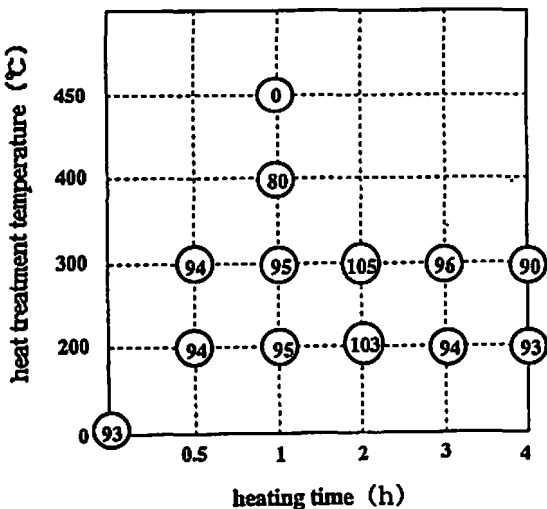


Fig. 11 Effect of heat treatment temperature and treatment time on sound pressure for mixtures of Mg/Al(3/7) and Pb₃O₄

=3/7)で作製した発音体の発音結果より、未処理の二酸化マンガンを使用した時の発音量は87dBであったが、300℃で2時間熱処理したマグナリウムを使用したときは95dBの音量を測定した。このことから、マグナリウムの熱処理の効果が認められた。Fig.11の鉛丹とマグナリウム(Mg/Al=3/7)で作製した発音体では、未処理のマグナリウムを使用したときの発音量は93dBであったが、300℃で2時間熱処理を行ったマグナリウムを使用することにより、105dBの音量を測定した。このことからマグナリウムの熱処理の効果が認められた。また、両発音体とも450℃2時間の熱処理後の試料は全く発音しないことがわかった。以上のことより、従来の発音体の酸化剤である鉛丹を使用したときも、二酸化マンガンを使用したときもマグナリウムの熱処理の効果が認められた。最も効果が認められた熱処理条件は、両酸化剤とも300℃2時間の時であった。しかし、熱処理条件が450℃の場合や300℃でも4時間の場合、発音量は小さくなることが認められた。

3. 6 マグナリウム酸化皮膜形成後の音質変化

未処理のマグナリウムと300℃で熱処理後のマグナリウムを使用し、鉛丹と混合した発音体について周波数と音圧の関係をFig.12に示す。(a)に示すように、

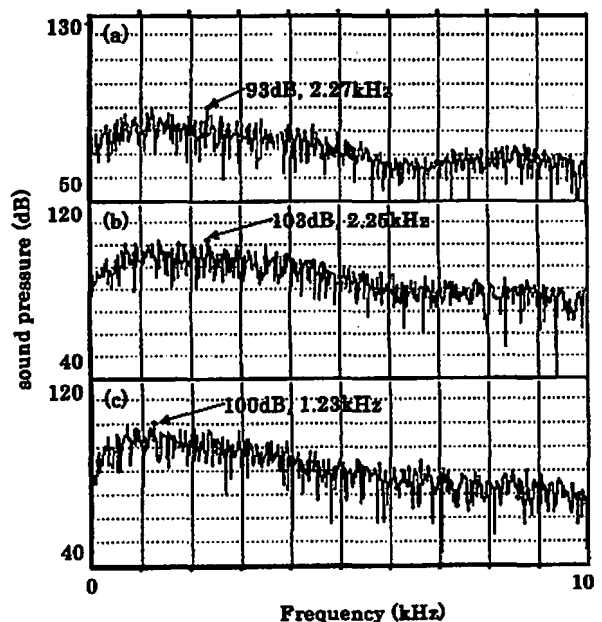


Fig. 12 Sound pressure on frequency by FFT analyzer of mixtures of Mg/Al(3/7) and Pb₃O₄
 (a) Mg/Al(3/7) before treatment at 300℃
 (b) Mg/Al(3/7) after treatment at 300℃, 2 hour
 (c) Mg/Al(3/7) after treatment at 300℃, 4 hour

未処理のマグナリウムを使用した発音体は周波数が2.27kHzの時に最大音圧93dBを示した。(b)に示すように、2時間で熱処理したマグナリウムは周波数が2.25kHzの時に最大音圧105dBを示した。(c)に示すように、4時間で熱処理したマグナリウムは周波数が1.23kHzの時に最大音圧90dBを示した。以上の結果より、4時間熱処理したマグナリウムを使用した発音は未処理のマグナリウムや2時間熱処理したマグナリウムを使用した発音より低い周波数の音である。このことは長時間の熱処理により、必要以上に酸化皮膜が形成されたため、ガス圧力が低いためと考えられる。また、未処理のマグナリウムや2時間熱処理したマグナリウムを使用した発音はいずれも2kHz付近のより高い周波数の音で最大音圧を示すことが判明した。

4. 結 論

発音体の還元剤であるマグナリウムに熱処理を行い発音量に対する影響を測定した結果、以下のことがわかった。

- (1) マグナリウムは室温においても表面は酸化皮膜で覆われている。200℃ないし300℃で2時間加熱されると、表面付近の酸化皮膜のうちマグネシウムの酸化が試料内部まで進行する。アルミニウムとマグネシウムでは、マグネシウムの方が酸化されやすいこともわかった。
- (2) マグナリウムは熱処理により、酸化皮膜がSEMやEPMAで観察できなかったが(0.1μm以下)、ESCAによる観察で酸化されていることがわかった。アルミニウムは表面より32nmまで酸化されていることを確認し、マグネシウムは表面から56nm以上まで酸化されていることを確認した。
- (3) 発音量に与える熱処理条件は300℃で2時間の場合が最も効果があり、二酸化マンガンとマグナリウムを使用した発音体では、未処理で87dBが

熱処理後は95dBになり、鉛丹とマグナリウムを使用した発音体では、未処理で93dBが熱処理後は、105dBになり、マグナリウムを300℃で2時間熱処理することにより、発音量を大きくすることが認められた。しかし、熱処理条件が450℃の場合や300℃でも4時間の場合、発音量は小さくなることが認められた。

- (4) 未処理のマグナリウムや2時間熱処理したマグナリウムを使用した発音はいずれも2kHz付近のより高い周波数の音で最大音圧を示し、4時間で熱処理したマグナリウムは周波数が1kHz付近の時に最大音圧を示した。必要以上に熱処理したマグナリウムを使用した発音は未処理のマグナリウムや2時間熱処理したマグナリウムを使用した発音より低い周波数の音であることが確認された。

文 献

- 1) John A Conkling, Chemistry of Pyrotechnics Basic principles and theory, p.52(1996)
- 2) 古賀道生, 松本勝, 宮原章, 吉永俊一, 火薬学会誌, 57, 192(1996)
- 3) 古賀道生, 宮原章, 松本勝, 宮野孝次, 吉永俊一, Twenty-third international pyrotechnic seminar, Thermal behavior of the mixtures of metal oxide and magnalium pp.346-356(1997)
- 4) Michio Koga, Koji Miyano, Akira Miyahara, Syun-ichi Yoshinaga, 火薬学会誌, 59, 124(1998)
- 5) 日本金属学会編, 「金属データブック」, p. 425(1984), 丸善
- 6) 古賀道生, 機能性火工品に関する研究, 九州産業大学学位論文, p. 12(1997)
- 7) 日本分析化学会編, 「機器分析入門, 改訂第2版」 p. 158(1996), 南江堂

The effect of oxide film of magnalium on the pyrotechnic sound producing system

Michio KOGA*, Koki ISHIKAWA*, Toshiaki TSURU*,
and Shun-ichi YOSHINAGA*

Thermal analysis of magnalium of a no treated and heat-treated magnalium was done in order to examine influence of the oxide film which gave it on a sound producing system of the mixtures of metallic oxide with magnalium.

In particular surface of heat-treated magnalium and sectional condition were observed with SEM, EPMA, ESCA.

As for the sound producing system made with mixture of magnalium after heat treatment and metallic oxide, comparison with a sound producing system as before was done.

As a result surface of magnalium with room temperature is covered with oxide film. Oxidation of magnesium of magnalium surface proceeds to the inside when heated by 200 degrees or 300 degrees for two hours. In addition, the magnalium heat-treated by 300 degrees for two hours was effective for explosion sound the best. As for the sound producing system made with manganese dioxide and magnalium, sound pressure level increased in 95 dB from 87 dB by heat treatment. As for the sound producing system made with red lead and magnalium, sound pressure level increased in 105 dB from 93 dB by heat treatment.

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