

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25750136

研究課題名(和文)煙火組成物の劣化挙動の解析と評価

研究課題名(英文)Analysis and assessment on degradation behaviour of firework compositions

研究代表者

熊崎 美枝子(Kumasaki, Mieko)

横浜国立大学・環境情報研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70358430

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文):煙火組成物として過塩素酸アンモニウムと塩化マグネシウムの混合物を用い、水分による劣化機構の解明と物理的変化の評価を行った。

調湿環境下での挙動を把握するため、調湿環境の整備と反応量の測定手法を確立した。測定から、水分吸着による可逆過程と水分との反応による不可逆的な変化が発生することがわかった。水酸化ナトリウムの生成のほか、酸性条件下では過塩素酸の還元過程が存在することが示唆された。体積膨張によるクラックのほか、体積・密度変化が観察されたが、体積膨張速度より吸湿による重量増加速度が大きいことがわかった。劣化前後の燃焼試験で組成変化による燃焼速度・燃焼温度の変化が観察された。

研究成果の概要(英文):The mixture of ammonium Perchlorate and magnesium chloride was investigated to analyse degradation behaviour and physical change of firework compositions. For the investigation, a humidity controlled environment chamber was prepared and the measurement protocol was established. The measurement clarified the occurrence of a reversible process of water absorption and an irreversible process of chemical reactions. The results implied the generation of sodium hydroxide and the reduction process of perchlorate. Cracks due to volume change was observed as well as density change. The weight change had a greater rate than volume change. Changes were also found between before and after the degradation in combustion test.

研究分野：安全工学

キーワード：劣化 煙火 湿度

1. 研究開始当初の背景

煙火とは、火薬や爆薬の性能を利用して作られた火工品の1つであり、分解・爆発の際に発生する光・音・煙などの現象を利用するものである。花火はその代表的なものであり、祭礼やイベントで用いられる打ち上げ花火や、おもちゃとして子供でも楽しむことができるがん具煙火など身近な物として知られている。日本においては原型を江戸時代まで求めることができる伝統的な技術である一方、現在でも花火の表現を進化させるべく努力がなされている。また近年、安価な海外製も多く輸入・消費されている。

花火は煙火組成物とよばれる混合火薬類で作られ、種類や混合割合によって得られる効果は多様である。安全に使用するための研究には、開発後に飛散する破片に関する研究、煙火組成物の外部刺激に対する安定性評価についての研究などがある。花火は火薬を利用したものであるため、衝撃や静電気などの外部刺激などによって発火・爆発する可能性がある。その性質が適切な環境・条件で発現すれば優れたエンターテイメントとなるが、意図しない状況で発火・爆発すると大きな事故につながる。事実、煙火産業における事故は、火薬類に係わる事故の中でも多い。したがって、煙火組成物の安定性評価は、花火の製造、貯蔵、輸送、消費といった花火のライフサイクルのどの段階にもかかわる研究であり、得られる研究成果は安全に花火を使用するための重要な知見となる。

2. 研究の目的

本研究では、煙火組成物の劣化挙動について、劣化過程における化学変化と劣化による物理変化について検討を行い、評価を行う。

花火の製造・貯蔵工程には数週間から数ヶ月経過することから、劣化による危険性は把握しておく必要がある。また、海外から輸入される花火は輸送の間に温度変化や湿度変化などの環境の変化を経て日本にやってくるため、劣化して本来の性能を発揮できなくなる、異常燃焼や意図しない自然発火が起きる可能性などが指摘されている。かねてより花火の劣化は外観によって判断されるのみであり、劣化機構や外部環境の変化との関連、劣化した花火の挙動について詳細な研究はされていない。本研究では、煙火組成物の劣化機構に関する定性的・定量的な知見を見いだすことを目的とする。

3. 研究の方法

花火の基本的な組成は酸化剤・可燃剤とその他(発熱剤、発音剤など)の配合剤であり、それらを組み合わせて混合し、形や色などを制御していく。酸化剤は酸素を含む物質であり、反応に際して酸素を遊離してほかの物質を酸化する。可燃剤は酸素を得て燃焼する物

質である。本研究では、煙火組成物として花火の燃焼中に点滅する効果を以て花火をより鮮明にする点滅剤として利用される過塩素酸アンモニウム (NH_4ClO_4 , 以下 AP) とマグネシウム (以下 Mg) の系を対象とした。

本研究では水分のある環境下における煙火組成物の劣化機構の解明と、それによる物理的な変化の把握を目的としている。そのため(1)極湿潤条件下での測定と解析、および(2)調湿条件下での劣化挙動の測定を行った。

(1)では、Mg にイオン交換水を加えた上で、設定した濃度となるよう AP を加えた。これは、後に実施する(2)調湿条件下での劣化挙動の測定における劣化パラメータを設定するために実施した。(2)では、恒温槽および飽和塩法を利用して作成した調湿槽を用いて、定温・定湿度での貯蔵を行い、劣化した試料を得た。貯蔵湿度は極端な値として 95 %RH, さらに、日本における月間平均湿度より最高値として 75 %RH、最低値として 55%RH を選択した。貯蔵温度は極端な値として 60 °C、日本における最高気温より 40 °C とした。劣化により得られた反応生成物の分析は分光分析(粉末 X 線回折 (XRD), 赤外分光 (IR), ラマン分光) やキレート滴定により実施したほか、固体生成物の走査電子顕微鏡 (SEM) による表面観察、経時的な重量測定、示差走査熱量計 (DSC) による発熱・吸熱挙動の測定、ピッカーズ硬さ試験器による破壊靱性値測定を行った。

4. 研究成果

(1) 極湿潤条件下での反応の結果得られた反応生成物のうち、水中に溶存している Mg^{2+} をキレート滴定にて測定したところ、 Mg^{2+} の量は実験に用いた AP の量に比例した。また、 Mg^{2+} の溶出量は pH の減少に伴い増大した。

(2) 固体の未反応物質を除いて得られたろ液を蒸発乾固して得られた試料では NH_4^+ , ClO_4^- の赤外吸収が観測されたが、AP の吸収とは説明できない吸収も観測された。これより AP 以外の化学種も存在していると考えられた。

(3) 調湿環境下で Mg のみ貯蔵した場合でも重量増加が見られ、増加率は湿度の上昇に伴い増加した。重量増加は、貯蔵終了後に乾燥した場合に減量することで確認できる水分吸着と、水分が煙火組成物と反応した結果重量増加に繋がる反応由来に分けることが出来るが、重量増加の主な要因は反応にあることがわかった。貯蔵前後の試料を SEM にて観察した結果、貯蔵後では樹状の生成物が観察された(図 1, 2)。また、XRD の結果から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成が確認された(図 3)。

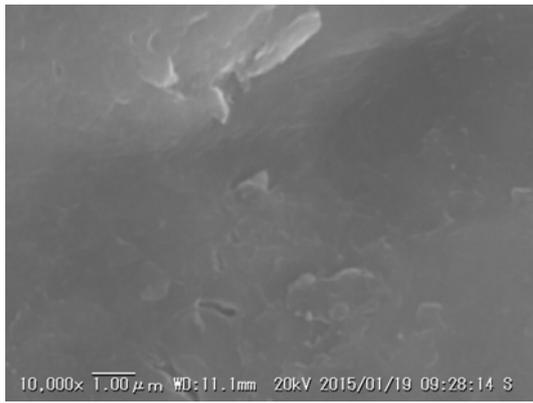


図1 貯蔵前のMg表面

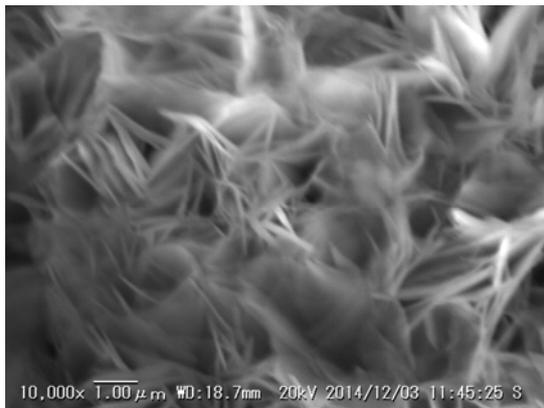


図2 貯蔵後のMg表面

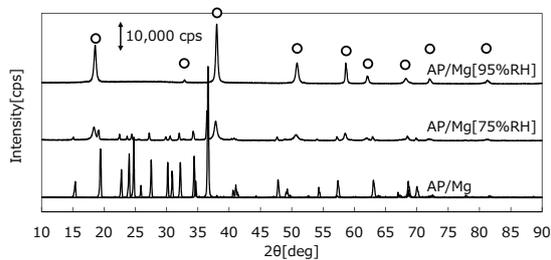


図3 貯蔵前後の粉末 X 線回折 (○: $Mg(OH)_2$)

(4) 煙火組成物の調湿環境下で劣化させて得られた試料についての分析では、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、過塩素酸マグネシウム $Mg(ClO_4)_2$ の生成が確認された。貯蔵中の経時的な重量測定によって重量増加が確認された(図4)。

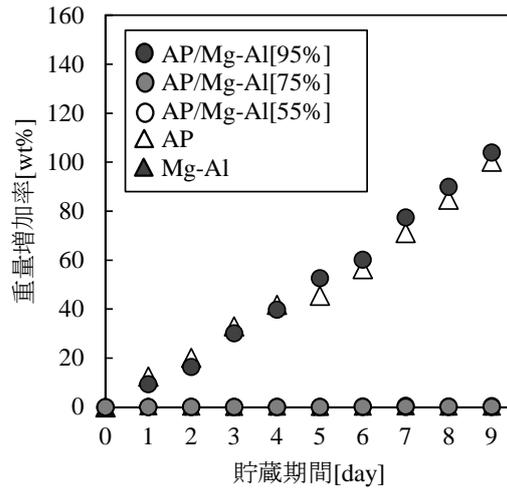


図4 調湿環境下での重量増加

(5) 煙火組成物の調湿環境下で劣化させて得られた試料の体積変化・密度変化を測定したところ、体積増加と共に密度増加が見られ、体積膨張速度以上に吸湿による重量増加速度が大きく、微小なクラックが吸湿によって生成していることが分かった。ビッカース硬さ試験器を用いて破壊靱性値は $0.805 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と求められた(図5)。

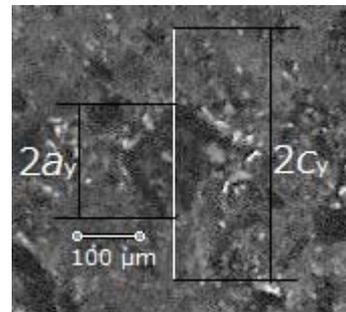


図5 圧痕とクラックの様子

(6) 示差走査熱量計を用いて劣化前後の発熱・吸熱挙動を測定したところ、吸湿によるAP分解開始温度の上昇が観測された(図6)。

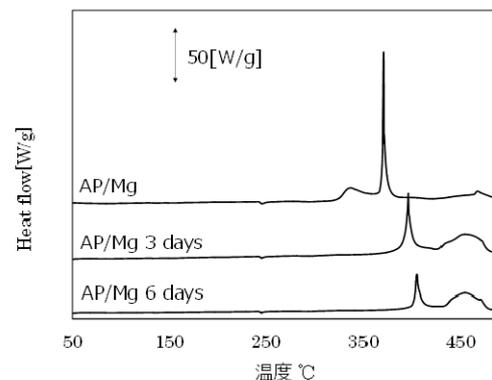


図6 示差走査熱量測定による発熱挙動

微量の吸湿であっても燃焼性能への影響が生じることが考えられた。

(5) NASA CEA2 を用いた化学平衡計算から、50wt%の吸湿劣化時、2000°C 以上の理論燃焼温度が算出され、水吸着 50wt%、Mg 反応率 40%で AP 単体の理論燃焼温度を下回ることが分かった。さらに、生成化学種の計算結果より、AP/Mg の定圧断熱環境における燃焼後、生成化学種として、酸化マグネシウム(MgO)が約 35wt%、H₂O、塩化水素(HCl)、塩化マグネシウム(MgCl₂)が 5~20wt%存在し、吸湿劣化時には MgO、HCl の生成量が増加する一方、MgCl₂ の生成量は低下することが分かった。

(6) 燃焼実験では、劣化前試料が燃焼速度 5.9mm/s、平均燃焼速度が 1.73×10^3 °Cを示したのに対し(図7)、3日間調湿環境下で貯蔵した試料はニクロム線接触部で発火が見られたものの、燃焼は継続しなかった。また、Mg は劣化過程で Mg(OH)₂ になることから、Mg(OH)₂ を 10mol%加えて燃焼実験を行ったところ、着火し燃焼が継続したが劣化前試料と比較して燃焼速度の低下が見られた(図8)。燃焼残さのXRDを用いた分析では、おもにMgOが観測された。その他、未反応の AP が確認された。燃焼が不安定であるがゆえに、燃えずに飛散してしまったものと考えられる。

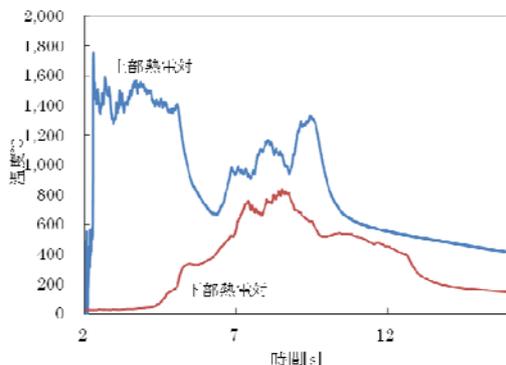


図7 劣化前試料の燃焼中の温度変化

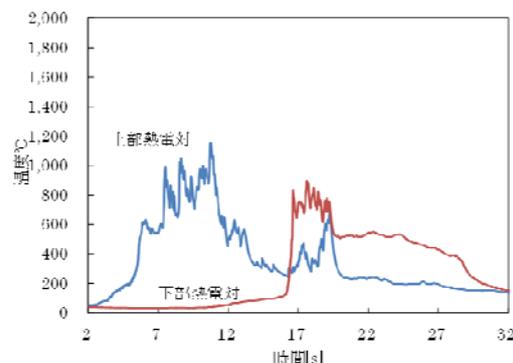


図8 劣化再現試料の燃焼中の温度変化

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計9件)

- ①西脇 洋佑, 松永 猛裕, 熊崎 美枝子, AP/Mg系煙火の吸湿状態が燃焼に与える影響, 平成28年5月26日, 青山学院大学青山キャンパス総研ビル(東京都渋谷区)
- ②西脇洋佑, 松永猛裕, 熊崎美枝子, AP系煙火の劣化に与える湿気の影響, 平成27年度火薬学会秋季大会, 平成27年12月10日, 豊泉荘(大分県別府市)
- ③西脇洋佑, 澁谷忠弘, 松永猛裕, 熊崎美枝子, AP系煙火の形状に水分が与える影響, 平成27年度火薬学会秋季大会, 平成27年12月10日, 豊泉荘(大分県別府市)
- ④西脇洋佑, 松永猛裕, 熊崎美枝子, 煙火可燃剤の吸湿挙動に関する実験的研究, 火薬学会2015年度春季研究発表会, 平成27年5月28日, 慶應義塾大学日吉キャンパス協生館(神奈川県横浜市)
- ⑤N. Jimmei, M. Kumasaki, Mechanism of aging of ammonium perchlorate/magnesium under controlled humidity conditions, Asia Pacific Safety Symposium 2013, 17-18, Oct. 2013, Singapore(Singapore)
- ⑥神明奈央, 松永猛裕, 秋吉美也子, 熊崎美枝子, 三宅淳巳, 調湿環境下におけるAP/Mgの変質に関する検討, 火薬学会2013年度春季研究発表会, 平成25年5月16日, 慶應義塾大学日吉キャンパス協生館(神奈川県横浜市)
- ⑦神明奈央, 熊崎美枝子, 三宅 淳巳, 水によるAP/Mgの劣化反応挙動の解析, 平成24年度火薬学会秋季大会, 平成24年度11月15日, KKR鹿児島敬天閣(鹿児島県鹿児島市)
- ⑧N. Jimmei, M. Kumasaki, A. Miyake, The thermal behavior of the reaction products of AP/Mg in the presence of water, 15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 20-24, Aug. 2012, Kinki University(HigashiOsaka, Osaka)
- ⑨神明奈央, 熊崎美枝子, 三宅淳巳, 水存在下におけるAP/Mgの反応生成物分析, 火薬学会2012年度春季研究発表会, 平成24年5月24日慶應義塾大学日吉キャンパス協生館(神奈川県横浜市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊崎 美枝子 (KUMASAKI, Mieko)
 横浜国立大学・環境情報研究院・准教授
 研究者番号: 70358430