

鉄さびの硝化綿の安定性に及ぼす影響

金 坂 武 雄*

1. まえがき

硝化綿の不安定化の主原因としては、従来吸着酸の作用あるいは硫酸エステル生成などによるほか、重金属などによる影響も大きいとされてきた。しかし、鉄さびの影響については定量的な研究結果がなく、かつ、勝島倉庫爆発火災の発生要因にも、関連性があるのではないかという観点から、硝化綿に鉄さびを混入した場合、安定性に及ぼす影響について、発火点、加熱減量の測定、アーベル耐熱試験、落槌感度試験などを行い、安定性に関する経日変化を調べたので報告する。

2. 試料の調整

1 アルコール湿の硝化綿(硝化度11.65, 残酸0.012)を真空乾燥した後、100grづつ秤取し、0.5, 2, 5, 10, 20wt%の酸化鉄(ベンガラ)を混入し、各種濃度の硝化綿-酸化鉄混合試料を作り、水で湿潤させて室温で放置し、10日目、20日目、30日目ごとに採取し、真空乾燥したものを試料とした。

2 硝化綿100grづつ秤取し、5%の鉄さび(100メツシの純鉄粉を加湿させて生成したさび)、および純鉄粉を添加した硝化綿-鉄さび混合試料、硝化綿-鉄混合試料を加湿し放置したものについて、10日、30日、40日、60日目ごとに採取し、真空乾燥したものを試料とした。

3. 試験方法

1 発火点試験

乾燥した試料約0.3grを径15mm、長さ158mmの試験管の底に出来るだけ、固く詰めこみ、コルク栓を軽くおし、この試験管を100°Cに保った油浴中に試料の上部が油面以下に沈むまで浸し、油浴を熱して油の温度を1分間に5°C割合で上昇させ、試料が発火するときの油浴の温度を読み、同じ試験を3回行い、その平均値を発火点とした。

2 アーベル耐熱試験

乾燥した試料約1grあて3箇を秤取し、これを漏斗を用いて3本の試験管に入れ、試料が試験管の底から約55mmまでに取まるように振り入れる。ついで、ゴム栓につけた白金かぎに汎化カリでんぷん紙をかけ、その上部約1/3をグリセリンで湿めらせ、そのゴム栓を試験管にさし入れる。このとき、試験紙の下端が試料面から約61mmのところにくるようにする。80±1°Cに調整した油浴中にこの試験管を上刻線まで入れ、このとき時刻を記録し、試験紙の乾湿境界部に変色があらわれるまでの時間を計り、3本の試験管内の試験紙の変色した時間の平均値を試験値とした。

3 加熱減量の測定

試料1grを白金製試料皿に採取し、島津式サーモノバランスTM-1A型のビームの一端に吊り下げ、電気炉に装入し、空気中で昇温速度5°C/minで加熱し、各温度における試料の減量を測定した。

(4) 落槌感度試験

試料を正確に0.5gr秤取し、これを10等分して、その各々を直径12mmの円形錫箔で特に圧さくすることなく被包して円形板とし、これを落槌試験機の鉄製砧上におき、その上に高径12.7mmの鋼柱をのせ、5kgの重量の鉄製槌を種々の高さから落とし、同一落高にて10回の試験中1回も爆発を認めないときの最低落高を不爆点とし、10回とも爆発を認めたときの最低落高を完爆点とし、衝撃感度を純硝化綿と比較した。

4. 試験結果

1 発火点

(1) 硝化綿-酸化鉄混合試料を5°C/minの昇温速度で加熱した場合の発火点は第1表のとおりで最初の純硝化綿の発火点174°Cに比較すると酸化鉄の混入率によって若干の差異はあるが、1~5°Cの温度低下が認められた。純硝化綿でも加湿放置したものに若干の発火点の低下が認められた。経日的な変化は特に顕著なものは認められない。

(2) 硝化綿-鉄、硝化綿-鉄さび混合試料は10日間加湿放置したものに影響が見られた。

2 アーベル耐熱度

* 第二研究室

第1表 硝化綿—酸化鉄混合試料の発火点

試料	加湿日数		
	10日	20日	30日
硝化綿	174°C	172°C	172°C
硝化綿に酸化鉄0.5%添加	172°C	172°C	172°C
" 2% "	169°C	169°C	169°C
" 5% "	170°C	170°C	170°C
" 10% "	170°C	170°C	170°C
" 20% "	170°C	170°C	170°C

純硝化綿の発火点174°C

第2表 硝化綿—鉄さび・鉄混合試料の発火点

試料	加湿日数			
	10日	30日	40日	60日
硝化綿	174°C	173°C	172°C	171°C
硝化綿—鉄混合試料	174°C	173°C	172°C	171°C
硝化綿—鉄さび混合試料	169°C	169°C	171°C	171°C

(1) 硝化綿—酸化鉄混合試料のアーベル耐熱試験の結果は第3表のとおりで、酸化鉄の混入によってアーベル耐熱度は総体的に低下し、かつ、経日変化も明らかに認められたが、酸化鉄の混入率による差異は加湿20日目の試料については0.5~5%添加したのものにおいて著しい影響が見られた。

(2) 硝化綿—鉄、硝化綿—鉄さび混合試料のアーベル耐熱度は第4表のとおりで、加湿10日で各試料とも耐熱性が大巾に低下し、純硝化綿のアーベル耐熱度32分のもものが、6分~6分30秒となり、純硝化綿の水湿したものも12分に低下した。30日以上経過したものについては各試料とも耐熱性は漸次低下しているが、添加物の種別による影響は余り認められなかった。

第3表 硝化綿—酸化鉄混合試料のアーベル耐熱度

試料	加湿日数		
	10日	20日	30日
硝化綿	12分	8分30秒	2分30秒
硝化綿に酸化鉄0.5%添加	7分10秒	7分	2分10秒
" 2% "	7分30秒	7分	2分30秒
" 5% "	9分	6分30秒	2分30秒
" 10% "	10分	8分	6分
" 20% "	12分	8分	6分

純硝化綿のアーベル耐熱度は32分

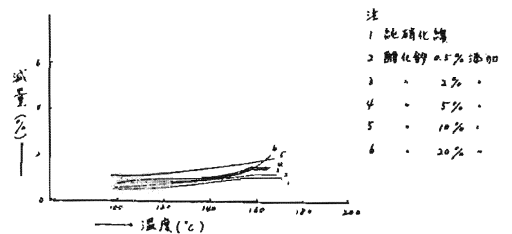
第4表 硝化綿—鉄・鉄さび混合試料のアーベル耐熱度

試料	加湿日数			
	10日	30日	40日	60日
硝化綿	12分	3分15秒	2分30秒	2分
硝化綿—鉄混合試料	6分	3分15秒	2分30秒	2分
硝化綿—鉄さび混合試料	6分	3分15秒	2分30秒	2分

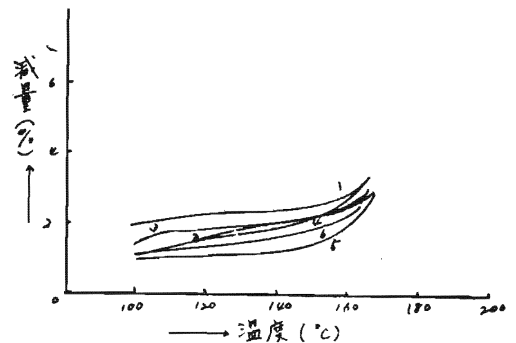
3 加熱減量の測定

(1) 硝化綿—酸化鉄混合試料を5°C/minの昇温速度で加温して行き、温度と減量の関係を探った結果は第1~第3図に示すとおりである。

第1図 硝化綿—酸化鉄混合試料の加熱減量曲線(加湿10日)



第2図 硝化綿—酸化鉄混合試料の加熱減量曲線(加湿20日)

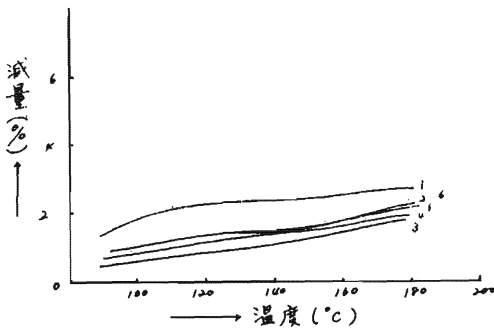


(2) 硝化綿—鉄、硝化綿—鉄さび混合試料の温度と減量の関係は第4~第6図に示すとおりで、概して、硝化綿<硝化綿—鉄さび混合試料<硝化綿—鉄混合試料の順に減量が大きく、分解速度が早く、減量3%程度に達すると、いずれも試料は発火した。

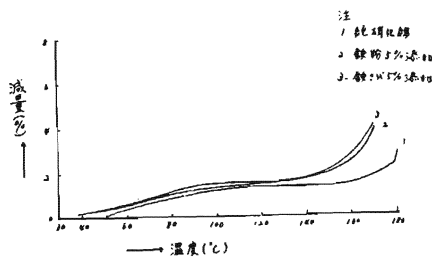
4 落槌感度試験

(1) 硝化綿—酸化鉄混合試料の落槌試験機による

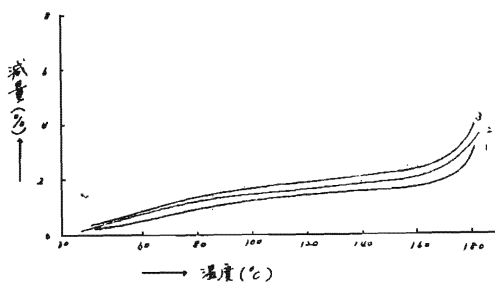
第3図 硝化綿—酸化鉄混合試料の
加熱減量曲線（加湿30日）



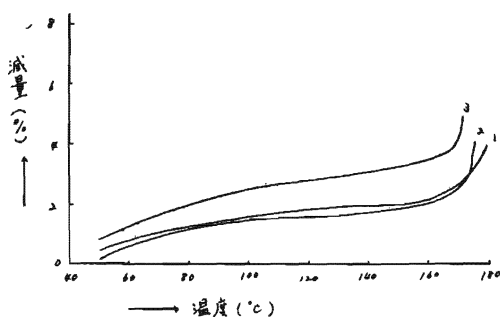
第4図 硝化綿—鉄・鉄さび混合試料の
加熱減量曲線（加湿30日）



第5図 硝化綿—鉄・鉄さび混合試料の
加熱減量曲線（加湿40日）

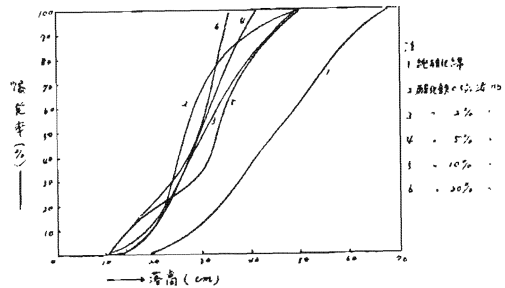


第6図 硝化綿—鉄・鉄さび混合試料の
加熱減量曲線（加湿60日）

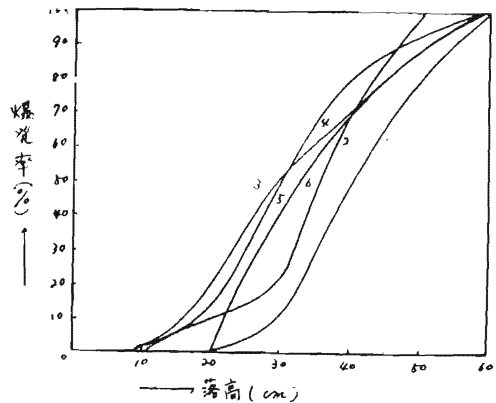


衝撃試験結果は第7～第9図に示すとおりで、混合試料はいずれも、純硝化綿と比較して感度が鋭敏になり、酸化鉄の混入率による変化は添加した酸化鉄2～10%程度の場合、比較的感度が良くなり、影響が明らかである。なお、経日変化は加湿期間が長い程、感度が良好になった。このことは純硝化綿においても同様な傾向が見られた。

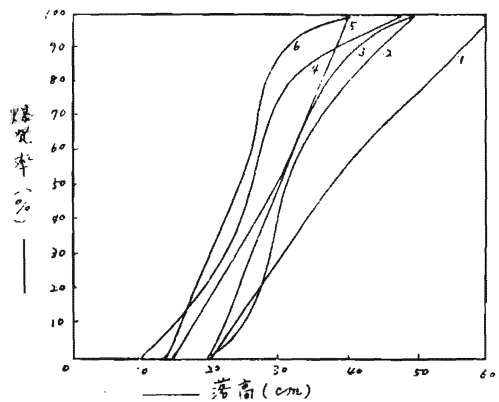
第7図 硝化綿—酸化鉄混合試料の
落槌感度曲線（加湿10日）



第8図 硝化綿—酸化鉄混合試料の
落槌感度曲線（加湿20日）



第9図 硝化綿—酸化鉄混合試料の
落槌感度曲線（加湿30日）

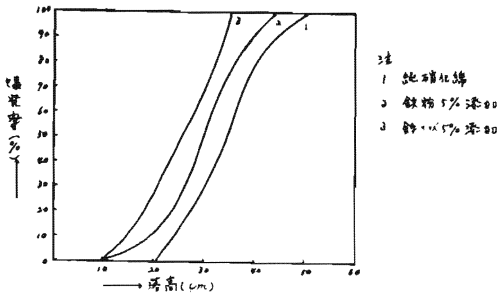


(2) 硝化綿—鉄，硝化綿—鉄さび混合試料の衝撃感度曲線は第10～第12図に示すとおりで，その感度は

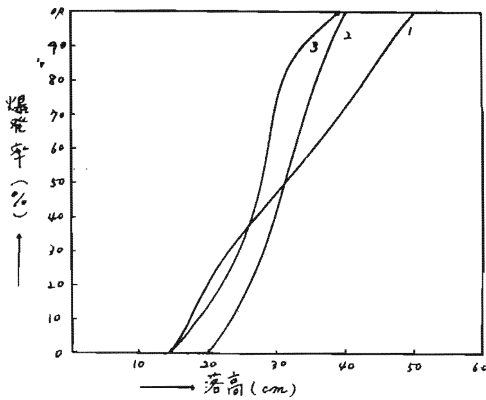
硝化綿<硝化綿—鉄混合試料<硝化綿—鉄さび混合試料

の順に鋭敏となり，加湿期間が長い程，同じ傾向を示しながら，鋭感性をました。

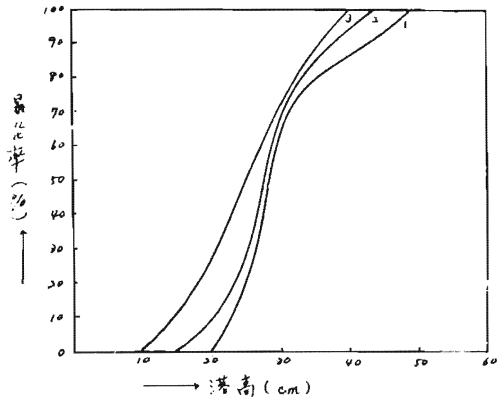
第10図 硝化綿—鉄・鉄さび混合試料の落槌感度曲線（加湿10日）



第11図 硝化綿—鉄・鉄さび混合試料の落槌感度曲線（加湿30日）



第12図 硝化綿—鉄・鉄さび混合試料の落槌感度曲線（加湿60日）



5. 考 察

1 鉄が常温附近で水分の存在の下にさびるときは，まず，水酸化第1鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ になる。これはさらに酸化されて水酸化第2鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。または水が抜け出して酸化第2鉄 Fe_2O_3 になるが，その時の条件によつて $x\text{FeO} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ のような複雑な生成物になることもある。また，大氣中に長く放置した鉄面に生成した赤さびは Fe_2O_3 を主成分とし， FeO ， FeCO_3 などを含んでいる。本実験においては，まず，この乾燥した赤さびと同一成分であるベンガラ（酸化鉄）を混入率を変えて，硝化綿に添加し，一定期間加湿したものについて，真空乾燥し，安定性に関する諸試験を行ったが，試験結果に見られるように，酸化鉄を混入したものは硝化綿単体を加湿放置したものと比較すると，若干安定度の低下が認められ，酸化鉄の混入率2～5%の場合，著しい影響が見られた。

鉄さびの成分の中でも，酸化鉄は生成熱が最大で安定な化合物であるが，酸化触媒として若干の機能があるのではないかと考えられるが推定の域を出ない。

また，鉄からさびを生成する場合，その過程において，化学的に不安定な状態が存在するのではないかという考え方から，硝化綿に純鉄粉を5%混入し，加湿し，安定性に関する経日変化をしらべたところ，加湿日数の少ない時点において著しい影響が認められた。

また，鉄粉を加湿し，生成したさびを硝化綿に5%添加したものについても，同じ傾向がられた。

2 硝化綿は硝酸エステルであるから，分解は酸または水分の存在によって加水分解される。この加水分解によって生成した硝酸の影響によって，さらに繊維素が酸化分解されるのであるが，本試験においては鉄さびの添加による不安定化と硝化綿の加水分解による不安定化との関係を知るために，あわせて硝化綿単体を加湿放置したものについて，試験を行ったが硝化綿単体でも，経目的に加水分解によるかなりの劣化が認められた。

6. 結 び

鉄さびの添加によって，硝化綿の不安定化に及ぼす影響はある程度あることが知られたが，規模効果としては加水分解による不安定化の方がある時点を経過した場合大きいのではないかと考えられる。

7. あとがき

本試験は昭和39年9月上旬より昭和40年2月下旬にわたり実施したが都合により省略した諸試験もあるので付言する。