

が得られた。

学力の確認は、口頭により試問を行った。分析化学、無機化学、電気化学、物理化学等について試問した結果、十分な学力を有することが認められた。

外国語の学力判定については、英作文として日本金属学会欧文誌 (MATERIALS TRANSACTIONS, VOL. 45, NO.11) に投稿し、本論文に関係のある英文書 Electrodeposition of Alloys, Vol. I (1963), Abner Brenner 著, pp 1 ~ 74 の和訳を提出させ試問を行った結果、十分な能力を持つと判断し、研究者として研究活動を行う必要な能力を有することが認められた。以上の結果から著者は試験に合格したものと認めた。

| | |
|---------|--|
| 氏名(本籍) | 山崎 謙一 (福岡県) |
| 学位の種類 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 甲第56号 |
| 学位授与日 | 平成19年3月20日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 工学研究科 生産システム工学専攻 |
| 論文課題目 | 火工品の安全性と機能性に関する研究 |
| 審査委員 | 主査 九州産業大学 教授 津留 壽 昭 副査 九州産業大学 教授 山崎 澄 男 副査 九州産業大学 教授 永石 俊 幸 |

内容の要旨

本論文は、既製の火工品に関する環境安全性および機能性に対する問題点を適切な添加剤を用いて改善することを目的として研究を行ったものである。論文は2編にて構成されており、第1編は、火工品としては新しい分野として発展してきたガス発生剤に分類される発泡剤について3つの章から構成され、第2編は、火工品のうち、煙火の発音剤について2つの章から構成されている。各章で取り上げられる主な内容は以下の通りである。

第1編、第1章では、工業的に広く用いられている発泡剤であるアゾジカルボンアミドについて、その熱的性質や分解機構の解明を行った結果、基本的な熱的性質や耐環境性、さらに問題視されていた緩慢分解となる分解温度の分岐点、有害ガス成分である一酸化炭素およびアンモニアガスの発生機構、主ガス成分である窒素の収率の分解温度による変化が判明した。

第2章では、前章により判明した熱分解機構をもとに、有毒ガス成分の除去と窒素の収率の上昇について酸化剤の利用が有力視されたが、従来、火工品に使用されてきた酸化剤は、高温で使用されてきたものがほとんどで、アゾジカルボンアミドのような低温分解する物質について反応が検討されておらず、ゆえに種々の酸化剤について、その反応性を検討した。結果、金属酸化物や金属過酸化物は、低温での反応性が高く、アゾジカルボンアミドとの反応においても一酸化炭素を酸化して二酸化炭素とする反応および窒素の収率の上昇が確認されたが、火工品では広く利用されている酸素供給能の高い過塩素酸カリウムや硝酸カリウムなどの分解酸素放出型の酸化剤では、アゾジカルボンアミドとの分解温度の差に 300℃

から 400°C の差があり、反応が確認されなかった。

第 3 章では、アゾジカルボンアミドの有毒ガス成分改善のために酸素供給能の高い酸化剤の使用が望まれることから、前章において反応が確認されなかった分解酸素放出型の酸化剤について、分解温度の低下および反応性の変化を意図して触媒を添加し、その反応を検討した。結果、過塩素酸カリウムの自触媒性を高める能力を有する塩化カリウムを添加し、過塩素酸カリウムの分解温度を低下させてアゾジカルボンアミドとの反応を検討したが効果は確認できなかった。これは、過塩素酸カリウムは、酸素放出前に融解するが、添加剤を用いて分解温度を低下させても、この融点以下には分解温度は低下せず、この融点とアゾジカルボンアミドの分解温度の差が依然として開いていることが原因だとわかった。

しかし、反応性自身を変化させる活性炭を触媒として添加した場合、アゾジカルボンアミドの分解温度域において過塩素酸カリウムおよび硝酸カリウムは酸素を放出し、一酸化炭素を酸化して二酸化炭素とする反応および窒素の収率の上昇が確認された。またこのとき、単位あたりのガス発生量も最大となり、アゾジカルボンアミドに対する酸化剤として非常に良好な結果が得られた。

第 2 編、第 1 章では、従来の発音剤である鉛丹とマグナリウム混合物のうち、有毒で近い将来に使用の禁止が予測される鉛の酸化物である鉛丹について代替品を検討するために、その酸化剤としての性質および発音機構について検討するとともに、代替品として期待される金属酸化物の選択条件について検討した。結果、発音体の発音機構は、酸化剤より放出された酸素が、テルミット反応と呼ばれる金属アルミニウムと金属酸化物（鉛丹の場合は一酸化鉛）の反応により生じる高熱により急激に体積膨張し、これがマグナリウムの酸化により生じていた酸化皮膜を破壊することにより発音が生じる機構が判明し、これにより鉛丹に替わる金属酸化物の条件が、酸化皮膜を破壊するための酸素放出とテルミット反応を起こすための酸化物の状態を確保する必要性から、2 つ以上の酸化形態をもつ比較的不安定な酸化剤であるということがわかった。

第 2 章では、前章により判明した条件を満たしていたにもかかわらず発音の得られる確率の低い酸化銅について、その原因がテルミット反応時の酸化物が融解するかどうかと判断されたので、酸化銅の融点を降下させ、そのときの発音確率の変化について検討した。結果、融剤により酸化銅の融点が降下すると発音を得られる混合比の範囲が広がり、また発音確率が高くなる融点の境界線が

1200°C であることもわかった。つまり、発音条件として良好な発音を得るために金属酸化物の融点を 1200°C 以下に調整する必要があることが判明した。

論文審査の結果の要旨

現在の火工品は、環境的安全性および機能性について多くの問題点を有している。係る理由から、既製の火工品の研究に検討を加え、種々の問題を提起し、改善をおこなったものである。

論文は 2 編からなり、第 1 編は新しい分野として発展してきたガス発生剤であるアゾジカルボンアミドについて、第 2 編は有害な鉛酸化物を使用しない新規発音剤について述べている。その主な成果は次のように要約される。

ガス発生剤アゾジカルボンアミドについて

第一は、有機発泡剤であるアゾジカルボンアミドの熱分解機構についてであり、その熱分解機構は、200°C 付近で分解し、窒素ガスを発生、その後カルボンアミドラジカル ($\cdot\text{CONH}_2$) の反応によりピウレアとイソシアヌル酸が生成するというものである。発生ガス成分では安全な窒素ガスが主成分であるが、有毒な一酸化炭素を放出し、微量なアンモニアと二酸化炭素を発生する機構を明らかにしている。またアゾジカルボンアミドの分解では、その分解温度で生成系が異なり、分解は低温分解と高温分解に分けられ、この境界は 170°C と 180°C の間にあり、低温分解になると窒素の収率は著しく低下することを明らかにしている。

第二は、熱分解で生じた有毒な一酸化炭素の除去と窒素の収率の上昇について、低温で分解するアゾジカルボンアミドとの、特に 4 種類の酸化剤、酸化銅及び過酸化カルシウム、分解型酸化剤である過塩素酸カリウム及び硝酸カリウムなどの反応性について述べている。金属酸化物ならびに金属過酸化物は低温での反応性が高く、一酸化炭素を酸化して二酸化炭素にする反応及び窒素の収率の上昇が認められたこと、また酸素供給能の高い分解型酸化剤である過塩素酸カリウム及び硝酸カリウムには反応が確認されなかったことを明らかにしている。

第三は、熱分解反応で発生する有毒ガス成分を改善するために分解型酸化剤である過塩素酸カリウムに活性炭を触媒として添加するとガス発生量ではアゾジカルボンアミド単体に比べて約 30% の増加効果、窒素の収率では最大 12% 増加することを述べている。但し、一酸化炭素の除去に最も効果のあったのは硝酸カリウムに活性炭を添加した場合で、アゾジカルボンアミド単体の約 20% ま

で減少することを述べている。また過塩素酸カリウム－活性炭－金属酸化物の混合系が製品として応用できる可能性のあることを見出している。

煙火の発音剤について

第一は、鉛丹(四酸化三鉛)－マグナリウム系発音体について以前解明された発音機構をもとに鉛丹に替わる金属酸化物について、その選択条件を(1)金属アルミニウムとテルミット反応を起こさねばならないので600℃前後で酸素を放出するタイプの金属酸化物で、かつ酸素を放出した後も金属酸化物の状態を維持していること、(2)酸素を放出した後の金属酸化物は金属アルミニウムと反応性があること、とし、この条件を満たす金属酸化物として三酸化モリブデン及び酸化ビスマス(IV)について発音体として機能することを明らかにしている。

第二は、前述の条件を満たしていたにもかかわらず発音確率の低い酸化銅(II)－マグナリウム系発音体に融剤を添加すれば、良好な発音が得られることを述べている。ゆえに前述の鉛丹に替わる金属酸化物の選択条件に(1)良好な発音を得るための金属酸化物の融点は1200℃以下であること、(2)酸素を放出した後の金属酸化物はマグナリウムの酸化時に融解もしくは気化していること、が追加されることを述べている。以上の条件から鉛丹の代替品として良好な金属酸化物は、三酸化モリブデン、酸化ビスマス(IV)及び融剤により融点を1200℃以下に調整した酸化銅(II)であることを明らかにしている。

以上、本論文はガス発生剤、煙火の発音剤の応用的知見について述べた論文であるが、火薬学、防災化学、環境化学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

最終試験結果の要旨

本論文に関して、審査委員からガス発生剤アゾジカルボンアミドの熱分解機構、発生ガスの安全性及び煙火の発音剤の発音機構、代替金属酸化物の選択条件等の質問があったが、著者の明確な説明により、質問者の理解が得られた。

学力の確認は、口頭により試問を行った。火薬学、防災化学、分析化学、無機化学、物理化学等について試問した結果、十分な学力を有することが認められた。外国語の学力判定については、英作文は国際学会(8th International Symposium on Fireworks)にて口頭発表するとともに論文(pp.184~190)を投稿させ、また本論文に関係のある英文書(Chemistry of solid surface, A. K.

Galway 著, pp 82~110)の和訳を提出させ、試問を行った結果、十分な能力を持つと判定し、研究者として研究活動を行うに必要な能力を有することが認められた。以上の結果から著者は試験に合格したものと認めた。