

延時薬の燃焼機構の研究 (第一報)

(昭和33年2月27日 受理)

山 田 正 幸 ・ 米 沢 純 次

日本化業仁豊野作業所

京 都 大 学 理 学 部

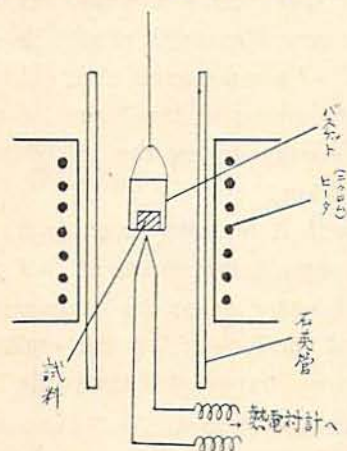
「緒 言」

延時薬に関しては従来色々実験がなされているが、今尚不明な点も多い。即ち燃焼機構に関して主に気相反応であるか、固相反応であるかという様な点もはつきりしていない。実際には多くの反応形式が重複しているものと考えられるが、反応進行の内容については更に研究の必要がある。本実験ではその不明な点を解明すべく模型的な方法で実験を行った。しかし現在のミリ秒単位に使用されている延時薬の燃焼機構に当てはまるかどうか疑問ではあるが、延時薬に主として使用されている酸化剤と還元剤の酸化-還元反応を基本的でしかも簡単な方法で検討したので、この点を報告する。

(I) 発火温度についての実験

(1) 装置及び実験方法

実験に用いた装置の簡単な図を第1図に示す。



第 1 図

図のごとく、内径 3cm の石英燃焼管をニクロム線を発熱体とする炉の中に入れてある。試料を容れるバスケットは径 1cm のテレスガラスで作る。これを上からつるし、又熱電対の先端が丁度バスケットの下に来る様装置して試料直下の温度を測定出来る様にして置く。

試料は第1表に示すごとく酸化剤と還元剤の粉末を1対1の重量比で混合し、約径 4mm, 高さ 4mm のものを 80kg/cm² で成型して作り、これをバスケット中に容れ炉の温度を上昇させて行き、試料が発火した時の温度を測定してその温度を発火温度と定めた。この炉の温度の上昇速度は常温より 500°C まで約15分かかるものである。試料によつては温度の上昇速度を遅くすると発火しないものもあるが、それらの試料は急激に温度を上昇させると発火するから、その為にある温度まで炉を上昇させておきその中に試料を投入して約 30 秒して発火する温度を求めて発火温度とした。尚上述の方法で求めた値にはばらつきがあるので5回の平均を取つて発火温度とした。

(2) 実験結果及び考察

各種酸化剤-還元剤の混合物の発火温度を第1表に示す。

この表より次の事が推考される。

(a) 先ず酸化剤の熱解離温度(例えば $Pb_2O_3 \rightleftharpoons 3PbO + \frac{1}{2}O_2$ の反応に於いて生ずる $\frac{1}{2}O_2$ の分圧が $\frac{1}{2}$ 気圧に達する温度)と発火点の関係を見ると、発火温度は $PbO_2, Pb_2O_4, \dots, CuO$ の順に熱解離温度が上昇しているが、これと共に Si 及び Fe-Si と酸化剤との混合物の発火温度も上昇している。

(b) Si 及び Fe-Si と鉛の酸化剤の場合には常温より徐々に温度を上昇しても発火したが、 BaO_2, CuO 等は発火するには急激な加熱を必要とした。即ち加熱速度が発火に関係しているとみられる。

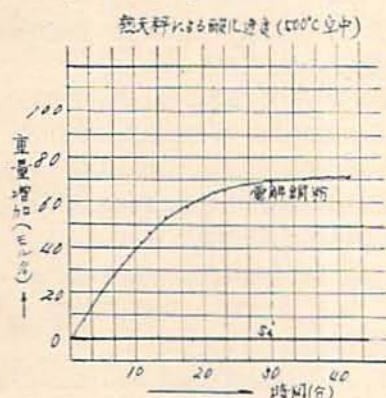
(c) 還元剤の発火温度に及ぼす影響を知るため熱天秤を用いて 500°C に於ける酸化速度を空气中で重量増加により求めた結果、第2図に示すごとく Si, Fe-Si 共この温度では重量増加を示さないが、銅の場合は可成り重量増加を示し酸化されている。これは Si 及び Fe-Si 粉末は表面に酸化保護被膜を作つて内部を保護していると考えられる。しかし 500°C で酸化されない Si 及び Fe-Si 粉末が酸化剤との混合物では 500°C 以下で発火していることは、発火温度付近で Si 表面にすでに作られている酸化被膜以上に酸

第 1 表

還元剤	酸化剤	PbO ₂	Pb ₂ O ₃	PbO	BaO ₂	PbCrO ₄	CuO	生成熱 kcal/g
Fe-Si		420 °C	455 °C	528 °C	* 540 °C	* 650 °C	* 720 °C	[Si]+(O ₂)7.33
Si		440 °C	525 °C	535 °C	* 670 °C	* 700 °C	* 750 °C	[Si]+(O ₂)7.33
Zr		280 °C	380 °C	525 °C			330 °C	[Zr]+(O ₂)2.83
Fe			500 °C					Fe ₂ O ₃ 1.74
Sb			発火せず					Sb ₂ O ₃ 0.69
Cu			発火せず					CuO0.6830
酸化物の熱分解温度		290 °C	500 °C		800 °C			

(※ 印はその温度中に入れ約30秒で発火した時の炉の温度)

化させるに、酸化剤の分解直後の酸素が発生機の状態であるためか、又は表面の酸化被膜に PbO が溶解して $Si+2PbO \rightarrow SiO_2+2Pb$ の反応が必要と思われる。この事は燃焼残渣を X線分析した結果、1対1混合の Pb₂O₃+Fe-Si の反応後のものは主に PbO、次いで Pb が認められる事より Pb₂O₃ は PbO 又は Pb に還元されて、SiO₂-PbO の酸化物固相反応が起り得る事を指示している。そこで次に鉛の酸化物の反応過程を模式的に解明してみる事にした。

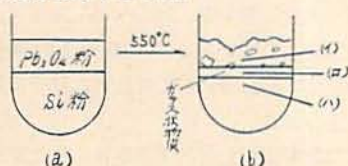


第 2 図

(II) Pb₂O₃-Si 系の反応に就いての実験

(1) 接触面に於る反応

方法としては第 3 図(a)に示すごとく石英又はテレスガラスの一端を封じ、その中に Si 粉末を下につめ上面を平にし、その上に Pb₂O₃ 粉末を軽く充填し、550°C の炉の中に入れる。すると接触面で反応が起り(b)図のごとくになった。



第 3 図

この反応の起つた部分ではガラス状物質が生成した。生成物質が何であるかを明らかにするため、図の(イ)、(ロ)、(ハ)の三部分を X線分析によつてしらべ生成物を検討した。その結果は第 2 表のごとくになった。

第 2 表

X線照射した部分	生成物の X線分析結果
(イ)	非常に弱い廻折線
(ロ)	廻折線は認められない
(ハ)	Si, PbO, 其の他の廻折線

(a), (イ)の部分に於ては非常に弱い廻折線であることから大部分非晶質のものである。

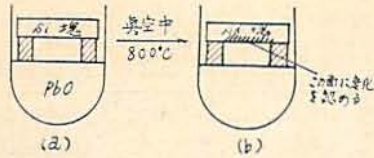
(b), (ロ)の接触面に於ては廻折線が認められない。これは上述のごとくガラス質が生じているためと思われる。

(c), (ハ)の部分は Si であるが、PbO, その他の廻折線が認められる。その他の廻折線が何であるかという点について検討の結果現在のところ物質の判定或は構造は決定出来ない。

上述の結果、非接触部である(ハ)の部分に於ても反応生成物があるということは重要な点だと考える。この生成物は反応と同時に又は反応前(発火前)に、PbO が生じ Si 粉末内部に侵入し、一部分は Si と反応して何か新しい生成物を生じたと考えられる。

(2) PbO の蒸発

これは既に米田、正田両氏が、Si/Pb₂O₃ 20/80 の発火の際スペクトル分析によつて PbO が一時的に気相として存在していることを確めたが、ここでは、真空中に於て第 4 図のごとく PbO と塊状 Si の間隔を約 8mm 離して 800°C に加熱して検討した結果、PbO に面した塊状 Si の表面はうすい黄色を呈したガラス状のものが生じた。



第 4 図

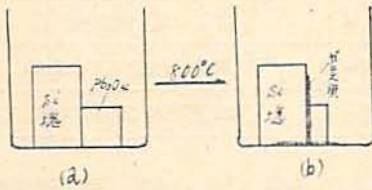
これは PbO が蒸発して Si 表面に付き反応を起したものである。

第3図及び第4図に示した様な実験から Pb_2O_3 -Si の反応は Pb_2O_3 -(還元) \rightarrow PbO-(蒸発) \rightarrow Si 面への凝縮-(反応) \rightarrow ガラス状物質という過程が考えられる。

更に Pb_2O_3 -Si の反応の進行する状況を次のごとき模型実験で検討してみた。

(3) 塊状 Si と Pb_2O_3 の接触面の反応

第5図に示すごとく塊状 Si の平な面と Pb_2O_3 成型物を接触させ 800°C で加熱しその接触面の状態を観察した。加熱後の様子を(b)図に示す。



第 5 図

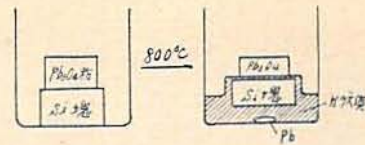
この実験の結果次の事が分った。

(a) 接触面で反応が起りガラス質を作る。このものは Si 面を濡らし Si と Pb_2O_3 の接触部よりも上部まで流動する (b) 図)

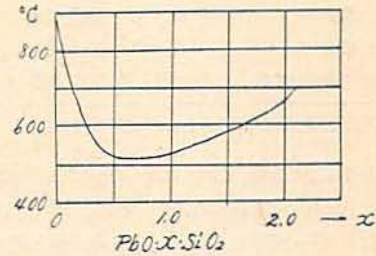
(b) それにつれて Pb_2O_3 が Si の方へ移動する。Si も表面が侵されるがしかし反応は Si の内部には進まない。 Pb_2O_3 の方の減り方が大きいこの反応で Pb も、PbO も生成する。

流動が容易であることは次の実験でも示される。即ち Si 塊の上に Pb_2O_3 成型物を乗せ 800°C に加熱すれば第6図のごとくガラス質が容易に生じ Si 塊の周囲を流動して覆い次第に Pb_2O_3 は減少していく。此のガラス状物質は軟化点の測定が約 550°C であつたがこれと文献²⁾の第7図に示す PbO - SiO_2 系の軟化温度と対比すれば、 $PbO \cdot xSiO_2$ が生じたものと考えられる。

以上の実験結果より Pb_2O_3 -Si 系の燃焼後の生成物は、 PbO 、 Pb 、 $PbO \cdot xSiO_2$ と考えられ、Si 表面を覆っている SiO_2 は還元された PbO と反応し $PbO \cdot xSiO_2$ という流動し易いガラス質になつて取り除か



第 6 図



第 7 図

れ常に Pb_2O_3 は Si の方へ移動して、これが反応を容易にしているであろう。更に反応の初期には還元された PbO は酸化し $PbO \cdot xSiO_2$ を生成するという過程も同時に生ずる。

(Ⅲ) 結論

本研究では「延時薬」の燃焼機構の基礎的検討を行った結果は次のごとくである。

1. 酸化剤として PbO_2 、 Pb_2O_3 、 PbO 、 $PbCrO_4$ 、 CuO 、 BaO_2 還元剤として Fe-Si、Si、Zr、Fe、Sb、Cu を選び、これ等酸化剤と還元剤の各種を組合はせた混合粉末の発火温度を検討した結果、Fe-Si 及び Si と各種酸化剤の混合物の発火温度は

(a) 酸化剤の熱分解温度が低い程低くなる。

(b) Fe-Si 及び Si と BaO_2 、 $PbCrO_4$ の混合物では加熱速度が遅いと発火しない。

2. Pb_2O_3 -Si 系の反応機構について二、三模型実験を行いこの結果を加えて検討した結果。

(a) 反応生成物として $PbO \cdot xSiO_2$ なる硝子が生ずる。

(b) この生成物は Si 表面の酸化による酸化被膜 SiO_2 と Pb_2O_3 の還元生成物 PbO が互に接触によつて、又 PbO が蒸発し SiO_2 上に凝着し、反応して生じたものである。

(c) Si はその表面に SiO_2 が生ずると酸化反応は起り難く発火し難いが、 $PbO \cdot xSiO_2$ が生成し、これが流動性をもつているために Si 上の酸化被膜が反応後流動して除去され、このために酸化反応が進むものと考えられる。

最後に終始本実験を御指導下さいました京大、小川博士に感謝の意を表します。

文 献

1) 米田, 疋田: 工業火薬協会誌 48, (1955) p. 19

2) J. W. Mellor: Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry vol. VI p. 885

Study on the combustion mechanism of the delay element

Masayuki Yamada, Junji Yonezawa

To study the combustion mechanism of the delay element, the ignition temperatures were measured on the mixture of oxidizing and reducing agents.

The six oxides, PbO_2 , Pb_2O_3 , PbO , BaO_2 , $PbCrO_4$, and CuO were chosen as the oxidizing agents and Fe-Si and Si as the reducing agents.

The main results obtained are the followings,

1) The ignition temperature is related with the thermal dissociation temperature of the oxide chosen. The ignition occurred at a low temperature for the

oxide with low dissociation temperature.

2) The heating rate has also an effect on the ignition. The mixtures containing such oxides with high dissociation temperatures, as BaO_2 , $PbCrO_4$ and CuO , do not ignite by slow heating, but do by rapid heating.

3) Fe-Si and Si are hardly oxidized at about $500^\circ C$ but easily ignite when PbO is mixed.

$PbO \cdot xSiO_2$ is formed on the surface of Si when Pb_2O_3 is mixed. These results are discussed in this paper.

炭礮爆薬の孔内殉爆について

福田 寛 雄・宮 崎 茂

(日本カーリット(株)保土ヶ谷工場)

1. 緒 言

多数の薬包を孔に装填し装薬長を長くして発破した場合、時として残留薬包を発生し、使用爆薬の殉爆不良とされることがある。この不発残留薬包の発生原因については、古くから研究されているが、その発生機構に関しては尙詳かでないので、孔内における複雑な伝爆現象解明の一助とすべく、鉄管内における連続した多数薬包の殉爆及び伝爆試験を試みた。

この実験によつて炭礮用カーリットや硝爆のような低爆速の爆薬の場合は、鉄管内では連続接触した薬包

列は無制限に殉爆伝爆するものでなく、条件によつてはほぼ一定の長さだけ伝爆し、ここで爆轟の中断が起るといふ興味ある事実が見出された。但し鉱工業用のカーリットやダイナマイトではこの現象が起り難いので、この中断現象を容易に発生させる為、実用面とはややかけ離れるが、殊更に薬径の細い炭礮爆薬を使用して実験した。

2. 砂上殉爆と孔内殉爆との差

鉄管内で普通の意味の殉爆試験を行えば、殉爆距離は砂上で行う時よりも数倍大きくなる事が知られてい