

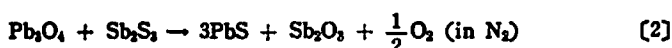
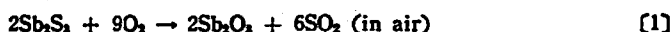
鉛丹・珪素・三硫化アンチモンの反応

松本勝*, 吉村淳一*, 永石俊幸*, 吉永俊一*

Pb₃O₄ と Si の混合物に比較的少量の Sb₂S₃ を加えた場合の反応機構や燃焼温度におよぼす影響および高温下での反応性について 2 成分混合物の反応とともに示差熱分析, X 線分析, SO₂ ガスの測定や発火待ち時間の測定により検討し次のような結果を得た。

1) Pb₃O₄ と Si の反応は空気中の酸素の関与により促進される。

2) Sb₂S₃ と他の化合物は加熱により主に次の反応が生ずる。



3) Pb₃O₄ と Si および Sb₂S₃ の混合物は窒中での加熱により最初 [2] 式が起こり続いて [3] 式や未反応の Pb₃O₄ と Si の反応が生ずるが、空気中では [1] 式が最初に起こりその発熱反応により [3] 式が促進されるとともに Pb₃O₄ や酸素と Si との反応が生ずる。それ故、空気中における燃焼温度は混合物の Sb₂S₃ の量が増加すると低温へ移行する。

4) 高温下では Pb₃O₄-Si, Sb₂S₃-Si と Pb₃O₄-Si-Sb₂S₃ に発火が認められる。Pb₃O₄-Si 中の Pb₃O₄ の量が増加すると発火待ち時間は短くなる。また、混合物中の Sb₂S₃ の量が増加すると発火は認められなくなるが、認められる最低発火温度は低温へ移行する。このことは前述の理由とともに Sb₂S₃ が多くなると融解し周囲の熱を吸収すると同時に温度低下させることによる。また、融解により Pb₃O₄ と Si の接触を防たげ、Sb₂S₃ と酸素との反応により SO₂ ガスが生成されるため周囲の酸素を不足させ Si の酸化が抑制されるためである。

1. 緒言

鉛丹と珪素の混合物は延焼薬として良く知られており、三硫化アンチモンを添加し延焼時間を調整したものが用いられている。前回の報告¹⁾では鉛丹と珪素の混合物に三硫化アンチモンを多量に添加した場合の反応や機構ならびに鉛丹と珪素の混合物の反応における燃焼温度への影響について検討した。今回は三硫化アンチモンの添加量の比較的少ない割合で、前回あまり検討されていない三硫化アンチモンと他成分との反応について考察し、三成分を混合し加熱した場合の反応性や反応機構および燃焼温度におよぼす影響について示差熱分析 (DTA)、熱重量分析 (TG)、X 線分析、亜硫酸ガス (SO₂ ガス) と発火待ち時間の測定などにより検討した。

2. 実験

2.1 試料

鉛丹 (Pb₃O₄) は JIS-1457 による化学分析で純度 97.2% の市販化学用一級相当品を使用した。珪素 (Si) は市販化学用一級相当品で 100 メッシュ通過のものをを使用した。三硫化アンチモン (Sb₂S₃) は過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定で純度 97% の市販化学用一級相当品を使用した。また各化合物の混合割合は重量割合で示し、パーセントは外割によりおこなった。

2.2 DTA および TG

島津製作所製の示差熱天秤同時記録装置 DT-2B 型を使用した。用いたセルは石英製で、測定条件は昇温速度 10°C/min, 空気および窒素 (N₂) 中において、熱的対称物質として α-Al₂O₃ を使用した。Pb₃O₄, Si, Sb₂S₃, Pb₃O₄ と Si の混合物 (Pb₃O₄-Si, 以下同様), Pb₃O₄-Sb₂S₃, Sb₂S₃-Si, Pb₃O₄-Si-Sb₂S₃ の熱的挙動を調べた。

2.3 X線分析

島津製作所製 X 線回折装置 VD-1 型を使用し、デ

昭和54年3月7日受理

*九州産業大学工学部工業化学教室

〒813 福岡県福岡市東区松島台2-327

フラクトメーターによる粉末法で測定し、前項の単体および各混合物の加熱後の主成分や未反応物の確認ならびに変化の追跡を行なった。

2.4 SO₂ ガスの測定

Sb₂S₃ やその混合物を加熱により生成されるときと考えられる SO₂ ガスの発生量を各温度ごとに測定した。測定装置は前回¹⁾と同様のものを用いキャリアーガスは空気および N₂ を使用し 100ml/min の流速で測定した。

2.5 発火待ち時間の測定

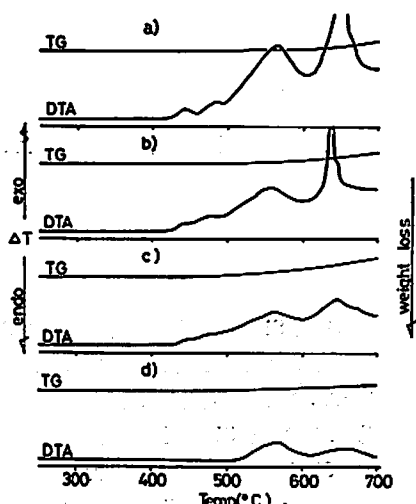
各混合物の全量 100mg を錠剤成型器で成形し、その錠剤を任意の温度に設定した電気炉に投下した。投下した時点から発火を示す時点までの時間を測定し発火待ち時間とし、その時間の対数と温度の逆数よりアレニウスプロットを取り、勾配により見かけの活性化エネルギーを算出した。これより各混合物および混合割合の違いによる反応性について考察した。

3. 結果および考察

3.1 Pb₃O₄-Si, Pb₃O₄-Sb₂S₃, Si-Sb₂S₃ の反応

Pb₃O₄-Si を加熱した場合の反応は前回¹⁾報告したので簡単に説明する。Fig. 1 の DTA, TG より三段階の発熱反応が見られる。第一段階の反応は Si が一部酸化され二酸化珪素 (SiO₂) となる発熱反応で、500℃ 付近の第二段階の反応は珪酸鉛を生成する反応であると考えられる²⁾。この経過をへて第三段階の燃焼反応を引き起こすと考えられる。この第三段階の反応は図より Pb₃O₄ が少ないと反応はおだやかになり、多くなると激しくなる。一方 N₂ 中で測定すると空気中と比較し第三段階の反応は抑制され、空気中では酸素が大きく関与していると言へる。

Pb₃O₄-Sb₂S₃ の加熱による反応について Fig. 2 に DTA, TG 曲線を示す。空気中では 300℃ 付近より大きな発熱反応を示すと同時に徐々に重量減少が見られる。N₂ 中では同温度付近より小さな発熱反応を示し 550℃ 付近より吸熱反応が得られ、鉛丹の加熱分解による吸熱反応³⁾とほぼ一致する。一方 Fig. 3 に Pb₃O₄-Sb₂S₃ の 600℃ まで加熱処理した残査の X 線回折図を示す。空気中、N₂ 中ともに三酸化アンチモン³⁾(Sb₂O₃) と硫化鉛⁴⁾(PbS) の回折ピークが認められる。また、Fig. 4 の SO₂ ガス発生曲線を見ると空気中では 300℃ 付近より発生し、500℃ 付近でほぼ一定となり理論量 (Sb₂S₃ 中のイオウ分がすべて SO₂ として発生した値を 100% とした。) の約 60% の SO₂ ガス生成量が得られるが、N₂ 中ではほとんど認められない。混合割合の違いによる変化は明確には得られなかった。これらのことから Pb₃O₄-Sb₂S₃ の加熱による反応は空気中では Sb₂S₃ と酸素が一部反応し SO₂ ガスを生成し Sb₂O₃



a) Pb₃O₄:Si=7:3 in air b) Pb₃O₄:Si=5:5 in air
c) Pb₃O₄:Si=3:7 in air d) Pb₃O₄:Si=7:3 in N₂

Fig. 1 DTA, TG curves of various mixtures

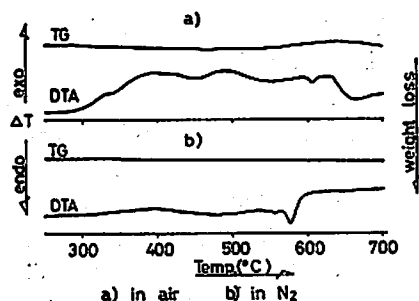
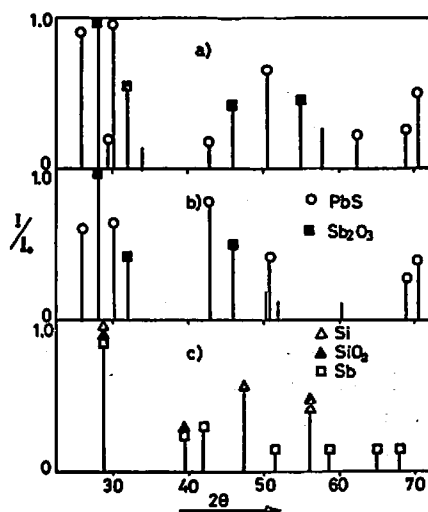


Fig. 2 DTA, TG curves of Pb₃O₄ : Sb₂S₃ = 5 : 5



a) Pb₃O₄:Sb₂S₃=7:3 in air b) Pb₃O₄:Sb₂S₃=7:3 in N₂
c) Sb₂S₃:Si=7:3 in air (Sb₂O₃:Si=7:3 in air and N₂)

Fig. 3 X-ray diffraction patterns at 600°C

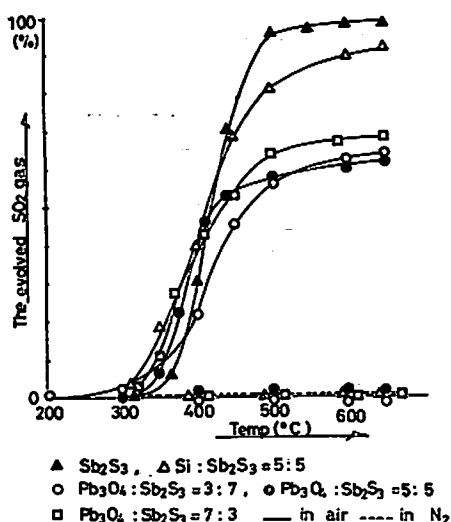


Fig. 4 SO_2 evolution curves of each sample on heating

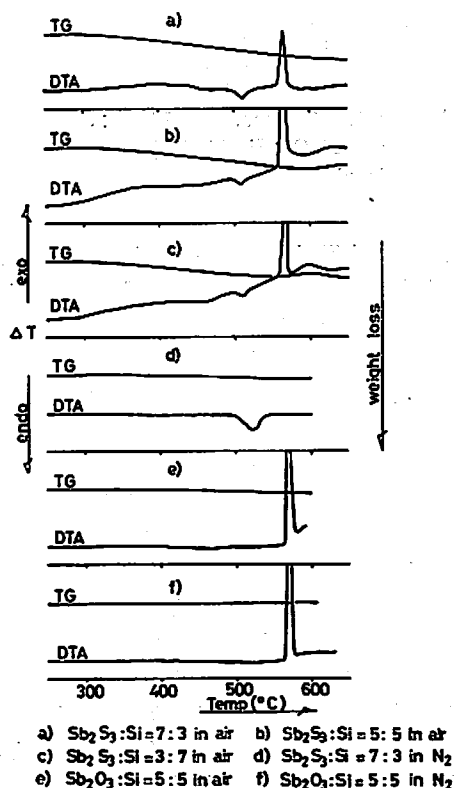


Fig. 5 DTA, TG curves of Sb_2S_3 :Si and Sb_2O_3 :Si

が生ずるとともに Pb_3O_4 と Sb_2S_3 の固相酸化還元反応により PbS や Sb_2O_3 が生成され⁹⁾、 N_2 中では Pb_3O_4 と Sb_2S_3 の反応のみが生ずると考えられる。

$\text{Si-Sb}_2\text{S}_3$ の加熱による反応をまず DTA, TG 曲線で見ると、Fig. 5 より空気中では 300°C 付近よりゆるやかな発熱反応を示し、500°C 付近に吸熱反応があり 550°C 付近から急激な発熱反応が見られる。重量は約 300°C より徐々に減少を示す。混合割合の違いでは Sb_2S_3 が少くなると 550°C 付近の発熱反応はゆるやかになる。 N_2 中では TG に変化がなく DTA に 500°C 付近より吸熱反応が得られ、 Sb_2S_3 の融解温度¹¹⁾ に一致する。空気中での急激な発熱反応は酸素の影響が考えられる。そこで Sb_2S_3 を空気中 500°C まで加熱して得られる Sb_2O_3 ¹¹⁾ と市販品 Sb_2O_3 を Si と混合し DTA を測定した。Fig. 5 の e), f) に示す。市販品の Sb_2O_3 を混合した DTA では空気中、 N_2 中とも約 560°C に急激な発熱反応が得られる。また、 Sb_2S_3 を空気中 500°C まで加熱処理したものを混合した場合も同様な傾向を示すが、 N_2 中では急激な発熱反応はいくぶん抑制される。一方 $\text{Si-Sb}_2\text{S}_3$ の加熱処理残渣の X 線回折図を Fig. 3 の c) に示す。空気中 600°C まで加熱処理したものはアンチモン (Sb)⁶⁾ と Si¹²⁾ の回折ピークと一致する。この回折図は Sb_2O_3 市販品と Si を空気中及び N_2 中で、また、空気中で 500°C まで加熱処理した Sb_2S_3 と Si を空気中でそれぞれ 500°C まで加熱処理した残渣の回折ピークと同様な結果を得た。 Sb_2S_3 や Sb_2O_3 の回折ピークは得られなかった。 $\text{Si-Sb}_2\text{S}_3$ の空気中加熱により生成すると思われる SO_2 ガス発生量を測定し Fig. 4 に示す。300°C 付近より発生し始め 500°C 付近ではほぼ一定となり理論量の約 90% の発生量を示し、 Sb_2S_3 のみの場合とほぼ同様な結果が得られた。これらのことから $\text{Si-Sb}_2\text{S}_3$ の加熱による反応は空気中の酸素と Sb_2S_3 が反応し、 SO_2 ガスを放出しつつ Sb_2O_3 を生成する。生成された Sb_2O_3 と Si とで固相酸化還元反応が生じ、急激な発熱反応を示し Sb や SiO_2 が生成されると考えられる。

3.2 Pb_3O_4 - $\text{Si-Sb}_2\text{S}_3$ の反応

Pb_3O_4 - $\text{Si-Sb}_2\text{S}_3$ を加熱した場合の反応について、まず Pb_3O_4 と Si の混合割合を一定にし Sb_2S_3 の添加量を徐々に増加させた場合の DTA, TG を測定した Fig. 6 に示す。 Pb_3O_4 -Si 1 対 1 の試料を 100% とし Sb_2S_3 を外割 5% 添加した図 a) は 300°C 付近より徐々に発熱反応が見られ再び 550°C 付近よりなだらかな発熱反応と 630°C 付近に急激な発熱反応を生じる。これらの反応は二成分混合物の場合と比較すると最初の発熱反応は Sb_2S_3 の酸化反応¹³⁾ および P_3O_4 - Sb_2S_3 の発熱反応と一致する。後の急激な発熱反応は P_3O_4 -Si の発熱反応と一致する。 Sb_2S_3 の添加量を増加すると図 b) より 630°C 付近の発熱反応がはげしくなり、図 c) では急激な発熱反応は 530°C 付近に生じる。この

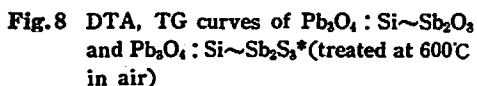


Fig.8 DTA, TG curves of $\text{Pb}_3\text{O}_4 : \text{Si} \sim \text{Sb}_2\text{O}_3$ and $\text{Pb}_3\text{O}_4 : \text{Si} \sim \text{Sb}_2\text{S}_3^*$ (treated at 600°C in air)

発生温度は $\text{Si-Sb}_2\text{S}_3$ を空気中で加熱した場合に生ずる発熱反応温度をよく一致する。 Sb_2S_3 を15%以上添加しても図よりあまり変化は認められない。60%と多くすると480°C付近に Sb_2S_3 の融解により生ずると考えられる吸熱反応が得られる。一方TGによる重量変化は Sb_2S_3 の添加量が少い場合550°C付近より増加が見られるが、多い場合は逆に減少を示す。これは $\text{Si-Sb}_2\text{S}_3$ の場合と同様な傾向を示す。 Sb_2S_3 を30%添加し N_2 中で測定した図f) では520°C付近からなだらかな発熱反応が得られるが、TGでは重量変化は確認できない。このように急激な発熱反応が抑制されていることから二成分混合物の場合と同様空気中の酸素が三成分混合物の反応にも関与していることが言える。一方 Sb_2S_3 の添加量を一定にし Pb_3O_4 と Si の混合割合を変化させて測定したDTA, TG曲線をFig.7に示す。最初のなだらかな発熱反応は混合割合に関係なく300°C付近より得られるが、急激な発熱反応は Pb_3O_4 と Si の混合比7対3, 5対5では約600°C, 3対7では約680°Cに得られる。3対7では約540°Cに小さな発熱反応が得られ Sb_2S_3 の添加量を多くすると急激な発熱反応を示す。この温度は $\text{Si-Sb}_2\text{S}_3$ の場合の反応温度と一致する。また、680°Cの温度は Pb

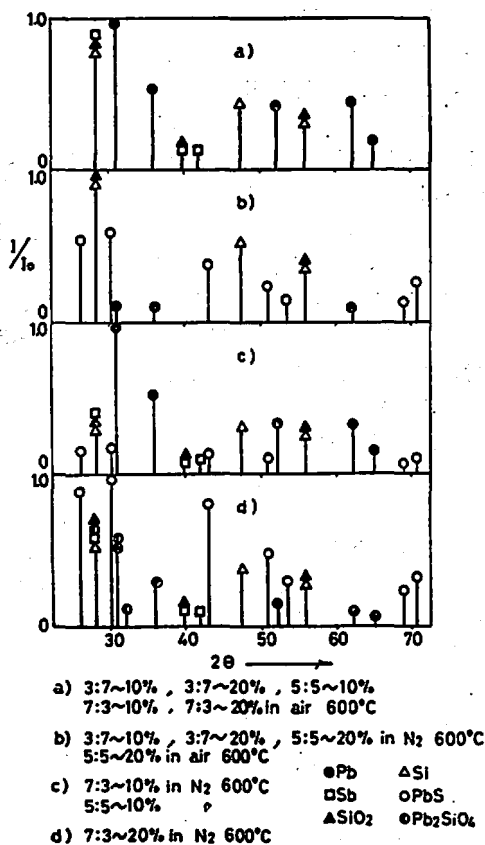


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of $\text{Pb}_3\text{O}_4 : \text{Si} \sim \text{Sb}_2\text{S}_3$

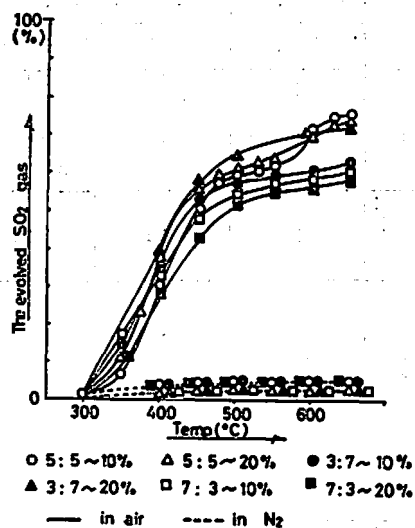


Fig. 10 SO_2 evolution curves of $\text{Pb}_3\text{O}_4 : \text{Si} \sim \text{Sb}_2\text{S}_3$ on heating

$\text{O}_4\text{-Si}$ の場合の急激な発熱反応程度と良く一致する。そこで $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Si}$ の反応の場合と同様に $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-Si}$ に

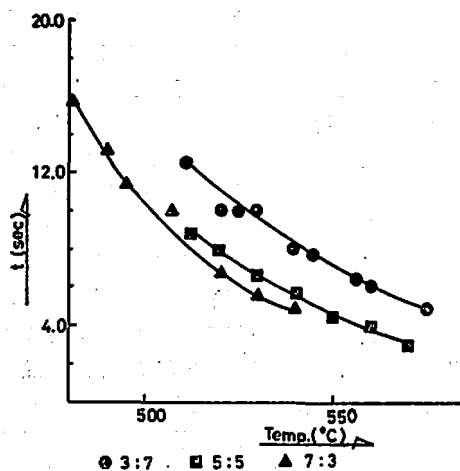


Fig. 11 Induction period of ignition by $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-Si}$

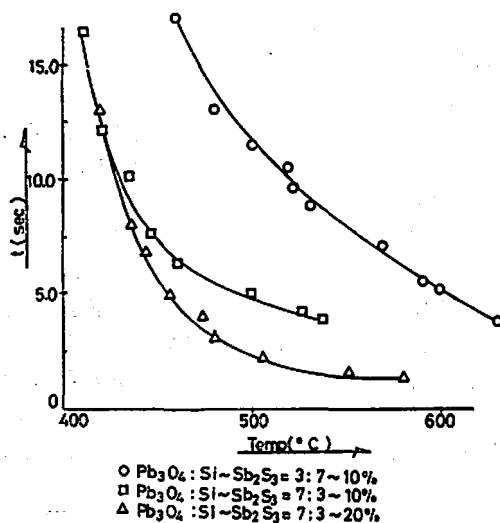


Fig. 12 Induction period of ignition by $\text{Pb}_3\text{O}_4 : \text{Si} \sim \text{Sb}_2\text{S}_3$

Sb_2O_3 市販品および Sb_2S_3 を空气中まで加熱処理したものを添加し空气中、 N_2 中で DTA, TG を測定した。Fig. 8 に示す。図より Sb_2O_3 を添加すると、空气中で約 500°C、 N_2 中で約 480°C に急激な発熱反応を示す。一方加熱処理した Sb_2S_3 を 10% 添加すると空气中で約 600°C に、30% 添加すると約 540°C に急激な発熱反応が得られるが、 N_2 中の場合約 540°C に小さな発熱反応が得られる。Fig. 9 に三成分混合物の X 線分析の結果を示す。図より空气中 600°C まで加熱処理した残査には、Sb, Pb^{2+} , Si または SiO_2 の回折ピークが確認され、 N_2 中 600°C まで加熱反応した残査には PbS , Pb, Sb, Si または SiO_2 ならびに珪酸鉛¹⁰⁾ の回折ピーク

を確認した。これらの回折強度は、空気中では混合割合に関係なくほぼ同様な傾向を示すが、 N_2 では Sb_2S_3 の割合が多くなると PbS の回折強度が強くなり、少なくなると Pb の回折強度が強くなる。Fig. 10の SO_2 ガス発生曲線より空気流通下での発生は $300^\circ C$ 付近からであり約 $500^\circ C$ 付近ではほぼ一定となる。発生量は混合割合に関係なく約60%程度の値を得たが、 N_2 中では約5%程度の発生量しか認められない。以上のことから三成分混合物を加熱すると空気中では Sb_2S_3 と酸素の発熱反応により Sb_2O_3 を生成し SO_2 ガスを放出する。生成された Sb_2O_3 と Si とで固相発熱酸化還元反応が生じ、系の温度が上げられ、 Pb_3O_4 や空気中の酸素と未反応の Si との発熱酸化還元反応が促進されるものと推測出来る。一方 N_2 中では Pb_3O_4 と Sb_2S_3 が反応し PbS や Sb_2O_3 が生成される。そのため酸化剤の量が少量となり、Fig. 1で示すと同様空気中の酸素の関与が無いため急激な発熱反応が起こらないものと考えられる。

3.4 発火待ち時間の測定

二成分混合物および三成分混合物の発火待ち時間を測定し高温下での反応性を検討した。その結果をFig. 11, 12に示す。二成分混合物の場合はFig. 11に示す Pb_3O_4 - Si および Sb_2S_3 - Si について発火が認められたが、 Sb_2S_3 - Si は1対9のみ発火し、 Sb_2S_3 を増加させると発火は認められない。これは高温下に投下すると Sb_2S_3 が融解する¹⁾ため系の温度を低下させるとともに系内の酸素と反応し SO_2 ガスを放出し Si の酸化反応を抑制するためと考えられる。 Pb_3O_4 - Si 7対3の場合 $500^\circ C$ で発火待ち時間は約10秒を示すが、 Pb_3O_4 少なくなるほど長くなる。また最低発火温度は7対3で $480^\circ C$ で他の二つの混合化にくらべ低温で発火する。一方発火待ち時間の対数と発火温度の逆数をアレニウスプロットし見かけの活性化エネルギーを算出してTable 1に示す。これより発火に要する見かけの活性化エネルギーは、 Pb_3O_4 が多くなると高くなる傾向を示す。三成分混合物の場合をFig. 12に示す。

Table 1 Activation energy by Arrhenius plots from induction period of ignition.

$Pb_3O_4 : Si$	Sb_2S_3		
	7 : 3	1 : 1	3 : 7
0%	27.5 (kcal/mol)	23.6 (kcal/mol)	20.3 (kcal/mol)
Sb_2S_3 10%	13.4 (kcal/mol)	13.0 (kcal/mol)	11.3 (kcal/mol)
Sb_2S_3 20%	18.8 (kcal/mol)	9.8 (kcal/mol)	

この場合 Pb_3O_4 と Si の混合割合に関係なく発火を示すが、 Sb_2S_3 の添加量を30%とした場合には認められない。このことは Sb_2S_3 - Si の場合と同様であり、また、 Sb_2S_3 の融解により Pb_3O_4 と Si の接触が防げられ Pb_3O_4 - Si の反応が抑制されるためと考えられる。 Pb_3O_4 - Si の各試料に Sb_2S_3 を10%加えると発火待ち時間は図より Pb_3O_4 が多い程短く、最低発火温度も低温になる。この傾向は Pb_3O_4 - Si の場合と同様であるが、 Sb_2S_3 を添加すると発火待ち時間は短くなり、最低発火温度も低温に移行する。また、 Pb_3O_4 - Si 7対3に Sb_2S_3 を20%添加すると更に発火しやすくなる。5対5の場合には明確な差は得られない。これらのことから Pb_3O_4 - Si に Sb_2S_3 を少量加えると、反応は促進されるが、 Pb_3O_4 と Si の混合割合や Sb_2S_3 の添加量により左右される。これはDTAの結果と良く一致するが、 Sb_2S_3 の添加量を30%以上になると上記の理由により発火しなくなる。見かけの活性化エネルギーは Pb_3O_4 - Si の傾向と同様であるが Sb_2S_3 の添加量を多くすると低い値を示す結果を得た。

4. 総 括

以上の結果より Pb_3O_4 - Si の場合空気中では酸素の関与により急激な発熱反応を示す。 Pb_3O_4 - Sb_2S_3 の場

Table 2 Combustion temperatures of each sample from DTA
—no combustion temperature

	$Pb_3O_4 : Si$		$Si : Sb_2S_3$		$Si : Sb_2O_3$	
	in air	in N_2	in air	in N_2	in air	in N_2
7 : 3	645 $^\circ C$	—	580 $^\circ C$	—	560 $^\circ C$	560 $^\circ C$
1 : 1	635 $^\circ C$	—	550 $^\circ C$	—	560 $^\circ C$	560 $^\circ C$
3 : 7	—	—	560 $^\circ C$	—	560 $^\circ C$	560 $^\circ C$
$Pb_3O_4 : Si$	7 : 3		1 : 1		3 : 7	
Sb_2S_3 (%)	(630)					
(5)	610	—	635	—	670	—
10	(570)					
(15)	550	—	560	—	560	—
20	550	—	560	—	560	—
30	555	—	560	—	555	—
50			(560)			
60						
$Pb_3O_4 : Si$	7 : 3		1 : 1		3 : 7	
Sb_2O_3 (%)						
10			500			
30			500	480		

合 N_2 中では Sb_2O_3 と PbS を生成する固相酸化還元反応であり、空気中では Sb_2S_3 と酸素とが反応し Sb_2O_3 と SO_2 ガスを生成する反応が主な反応である。 Sb_2S_3 - Si の場合 N_2 中では反応は生起せず空気中では Sb_2S_3 と酸素が反応し Sb_2O_3 と SO_2 ガスを生成する。続いて生成された Sb_2O_3 と Si の固相酸化還元反応が生じ Sb や SiO_2 が生成する。

Pb_3O_4 - Si - Sb_2S_3 の場合空気中では Sb_2S_3 と酸素が反応し Sb_2O_3 と SO_2 ガスが生成し、生成された Sb_2O_3 と Si の固相酸化還元反応が生じると同時にその反応熱により Pb_3O_4 と Si の反応が促進され急激な発熱反応を示すとともに未反応の Si と酸素との反応を促進させる。 N_2 中では、 Pb_3O_4 と Sb_2S_3 の固相酸化還元反応が生じ Sb_2O_3 と PbS を生成し、生成された Sb_2O_3 と Si および未反応の Pb_3O_4 と Si の固相酸化還元反応が生じる。三成分混合物の空気中での急激な発熱反応は混合化によりことなる。DTA による急激な発熱反応開始温度を Table 2 に示した。

高温下での反応は二成分混合物の場合 Pb_3O_4 - Si および Sb_2S_3 - Si で混合化 1 対 9 において発火が認められる。 Pb_3O_4 - Si では Pb_3O_4 が多い程度発火待ち時間

は短かく発火温度は低温となる。三成分混合物の場合は混合化により発火待ち時間および発火温度はことなるが、 Sb_2S_3 の添加量を多くすると発火は認められなくなる。 Sb_2S_3 の添加量が少量の場合は昇温による反応と同様な反応がおこるが、添加量を多量にすると Sb_2S_3 の融解により周囲の熱を吸収するとともに Pb_3O_4 と Si の接触をさまたげ、 Sb_2S_3 と周囲の酸素との反応により SO_2 ガスを生成し Si の酸化反応を抑制するためである。

文 献

- 1) 吉永, 松本, 永石; 工火誌, 34 (1), 41 (1973)
- 2) *ibid.*; 33 (4), 199 (1972)
- 3) ASTM Card 5-534
- 4) *ibid.*; 5-592
- 5) 吉永, 松本, 永石; 九産大研究報告 9, 84(1971)
- 6) ASTM Card 5-562
- 7) *ibid.*; 5-565
- 8) *ibid.*; 14-654
- 9) *ibid.*; 4-0686
- 10) *ibid.*; 3-344

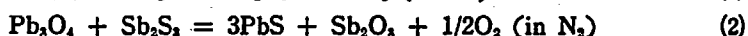
Reactions among Pb_3O_4 , Si and Sb_2S_3

by M. Matsumoto*, J. Yoshimura*, T. Nagaishi* and S. Yoshinaga*

In case Sb_2S_3 is added relatively in small amount to the mixture of Pb_3O_4 and Si, the mechanism of reaction, the effect of Sb_2S_3 on combustion temperature and reactivity at high temperature have been studied, along with the reactions of the two component mixtures, by means of the differential thermal analysis, X-ray analysis, measurements of the evolved SO_2 gas and induction period of ignition. The results are as follows :

1) The reaction of Pb_3O_4 and Si is accelerated by the participation of oxygen in air.

2) Sb_2S_3 and other compounds react on heating mainly as follows :



3) The mixture of Pb_3O_4 , Si and Sb_2S_3 reacts on heating in the way that in air equation (1) occurs at first and equation (3) is accelerated by its exothermic reaction, followed by reaction of Pb_3O_4 and/or O_2 and Si immediately, while in N_2 equation (2) occurs at first, followed by equation (3) and/or reaction of the unreacted Pb_3O_4 and Si. Therefore, the combustion temperature in air is shifted to lower with increase in amount of Sb_2S_3 in the mixture.

4) The ignition is observed in reactions of Pb_3O_4 -Si, Sb_2S_3 -Si and Pb_3O_4 -Si- Sb_2S_3 mixtures at high temperature. The induction period of ignition is shorter with increasing amount of Pb_3O_4 in Pb_3O_4 -Si mixture. The ignition is not observed with increased amount of Sb_2S_3 in the mixtures, but the lowest ignition temperature is shifted to lower by the addition of Sb_2S_3 . The reason is that Sb_2S_3 melts, absorbs heat from the surrounding, disturbs the contact of Pb_3O_4 with Si and causes oxygen to run short in the system due to production of SO_2 gas.

(*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, Matsugadai 2, Higashi-ku, Fukuoka, JAPAN 813)