

三硫化アンチモンが鉛丹、珪素混合系の反応に及ぼす影響

吉永俊一*・永石俊幸*・松本 勝*

延時薬として知られている、鉛丹、珪素の混合系に三硫化アンチモンを添加して、延時時間の長い延時薬が用いられているが、その反応機構に関しては明確に示されていない。本研究は、その反応機構、及び燃焼温度に及ぼす影響について検討した。その結果、三硫化アンチモンの純度が高い程、三硫化アンチモンの添加量が多い程、鉛丹、珪素の燃焼反応を抑制することが判明した。その原因は、三硫化アンチモンが約 300°C より酸化することによって発生する亜硫酸ガスと鉛丹あるいは、直接三硫化アンチモンと鉛丹が反応することによって生成する硫酸鉛により、珪素と反応する鉛丹の量の減少により反応が抑制される。また 500°C 付近に認められる未酸化の三硫化アンチモンの融解吸熱による系の温度低下により、また三硫化アンチモンの融解により、鉛丹と珪素の接触がさまたげられ、燃焼反応が抑制されることがわかった。

1. 緒言

現在延時薬として知られている鉛丹、珪素あるいは珪素鉄の混合系に、三硫化アンチモンを添加して、延時秒時の長い延時薬が使用されている。しかし、その反応機構に関しては明確に示されていない。本研究は高純度の化学用、及び不純物を含有した工業用の三硫化アンチモンを使用して、三硫化アンチモン単独の熱分解機構、及び鉛丹、珪素混合系の反応に及ぼす影響、特に燃焼温度に及ぼす影響について若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1 試料

試料は次に示すものを使用した。

(1) 鉛丹 (Pb_3O_4) は JIS 1457 による化学分析の結果、純度 99.20% の化学用特級試薬を使用した。

(2) 珪素 (Si) は蛍光 X 線分析、原子吸光分析により、純度 99.72% のものを使用した。

(3) 化学用三硫化アンチモン (Sb_2S_3) は三津和化学 KK の高純度 99.99% のものを使用した。以下化学用 Sb_2S_3 と記す。

(4) 工業用三硫化アンチモン (Sb_2S_3) は実際に工場で使用されている三津和化学 KK の純度 83.34% のもので、不純物として、Pb, Fe, As, Se 等を含有するものを使用した。以下工業用 Sb_2S_3 と記す。

2-2 示差熱、熱天秤分析法

島津製作所製の示差熱 (以下 DTA と略す)、熱天秤 (以下 TG と略す)、同時記録装置 DT-2B 型を

使用し、昇温速度 10°C/min で空气中、窒素中両雰囲気中で測定した。

2-3 X 線分析

島津製作所製、X 線回折装置 DV1 型を使用し、粉末法によった。測定条件は対陰極 Cu を使用し、Ni フィルターを使用し、電圧 30~35 kV、電流 15~20 mA で測定した。また同社専用の付属の加熱炉を用いて、加熱による試料の熱変化を測定した。

2-4 亜硫酸ガス量測定

Sb_2S_3 は空气中で加熱すれば、亜硫酸ガス (SO_2 ガス) を発生すると考えられるので、図 1 に示す、 SO_2 ガス量測定装置を用いて、 SO_2 ガスの発生温度、及び発生量について検討した。先づ一定量の空気を (7) よりポンプで送入しながら、一方 (8) に試料の一定量を取り、昇温加熱速度 2°C/min で加熱し、発生する SO_2 ガスを (1), (2), (3) の 3% 過酸化水素の吸収液に、硫酸として捕集し、メチルレッド、フェノールレッドの混

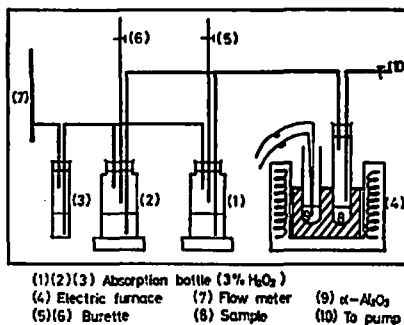


Fig. 1 Apparatus for measuring SO_2 gas on heating Sb_2S_3

昭和47年10月7日受理

* 九州産業大学工学部工業化学教室 福岡市東区松香台

合指示薬を用いて、N/10 苛性ソーダ規定液で滴定し、発生温度、及び発生量を測定した。

3. 実験結果、及び考察

3-1 化学用、工業用の Sb_2S_3 の空気、及び窒素雰囲気中における DTA

化学用、工業用の Sb_2S_3 を用いて、DTA を測定し、図2に示す。先づ空気中においては、化学用、工業用両試料共、加熱と同時に徐々に発熱反応を起し、200°C 付近より発熱反応も急激になり、500°C 付近に吸熱ピークが認められる。この吸熱ピークについて、化学用、工業用両試料について比較すると、工業用の場合が化学用に比べ、やや高温側にずれ、ピーク面積はやや小さくなる傾向を示す。次に窒素中における DTA では、空気中で見られる 500°C までの発熱反応は認められないが、500°C 付近の吸熱ピークは認められる。以上の結果より 500°C までの発熱ピークは Sb_2S_3 の酸化による発熱反応と解され、また 500°C 付近の吸熱ピークは文献と照合の結果¹⁾、未酸化の Sb_2S_3 の融解ピークと推測される。またこの吸熱ピークは、 Sb_2S_3 の粒度が大きくなれば、当然ピーク面積も大きくなる傾向を示した。

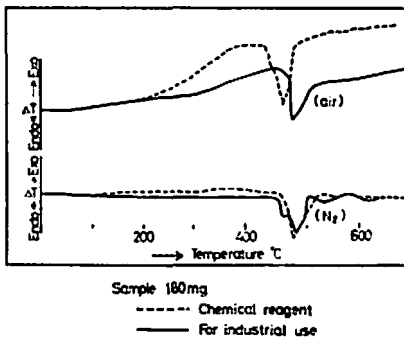


Fig. 2 DTA curves of Sb_2S_3 in the air and in N_2 gas

3-2 化学用、工業用 Sb_2S_3 の空気、窒素雰囲気中での TG

化学用、工業用の Sb_2S_3 の空気中、窒素中の TG の結果を図3に示す。先づ空気中における TG では、約 300°C 付近より重量減少を開始するが、窒素中においては重量減少が認められないところから、 Sb_2S_3 は空気中の酸素により、次の反応に従って反応するものと考えられる²⁾



650°C における TG の実験値からの重量減少は約 5% で、反応式から計算によって求めた場合は 14.8% で、その差約 10% は Sb_2S_3 が未反応のまま存在していると

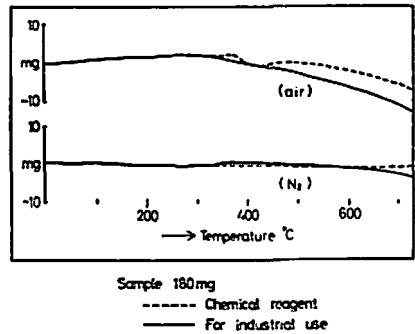


Fig. 3 TG curves of Sb_2S_3 in the air and in N_2 gas

Table 1 Initiation temperature of weight decreasing by the method of TG

Sample	Initiation temperature (°C) of weight decreasing
C	320°
I	310°
C + Pb 10%	310°
C + Fe 10%	310°
I (400 mesh~)	300°
I (~100 mesh)	320°

C : Chemical reagent I : for industrial use

考えられる。また以上の結果より、500°C 付近の空気中における未酸化の Sb_2S_3 の融解の吸熱ピークの存在が理解される。次に空気中における 300°C 付近の重量減少開始温度を次の試料、化学用、工業用、及び化学用に、工業用の Sb_2S_3 中に不純物として含有されている Pb, Fe を添加したもの、更に粒度の影響を考察するために 100 mesh 以下のもの、400 mesh 以上の工業用の Sb_2S_3 について測定し、その結果を表1に示す。

Sb_2S_3 の酸化に関して、Pollaci は湿空气中の酸化は空気中の酸化に比べて、速いと記し³⁾、Friedrich によれば Sb_2S_3 と SO_2 ガスを生ずる反応は粒大 0.20 mm では 340°C で起こるに対し、粒大 0.10 mm では 290°C で起こると述べている⁴⁾。また Carmichael は空気を含んだ水中において、13日間に 0.07% が酸化したと報告している⁵⁾。本実験では、化学用より工業用、純粋なものより不純物を含有したもの (Pb, Fe)、粒度の大きいものより (~100 mesh)、小さいもの (400 mesh~) 重量減少の開始温度、すなわち、 Sb_2S_3 の酸化が低温度より行なわれることが判明した。

3-3 Sb_2S_3 の加熱によって発生する SO_2 ガス量の測定

図1の SO_2 ガス量測定装置を用いて、 Sb_2S_3 を昇

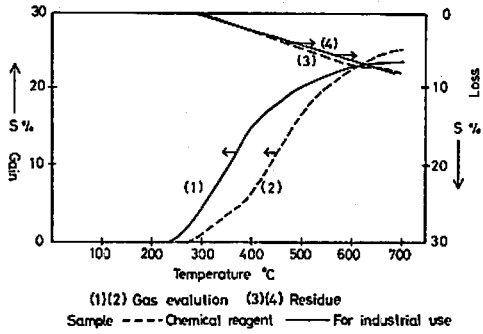


Fig. 4 Sulfur produced on heating Sb_2S_3

升温速度 $2^\circ C/min$ で一定量の空気を送入しながら加熱し、発生する SO_2 ガスの硫黄 (S) を、用いた Sb_2S_3 に対する wt% として図 4 に示す (約 28.3% で計算では完全に排出されたことになる)。700°C における発生量は計算値の約 90% を化学用、工業用両試料共示した。次に発生温度については、化学用 $270^\circ C$ 、工業用 $240^\circ C$ で T G の結果と同様工業用が低温より発生が認められた。しかし発生温度は T G の減量開始温度と一致すべきと考えられるが、装置の違い、及び空気供給量の差により、その差が認められるものと考えられる。次に DTA で $10^\circ C/min$ で昇温加熱した Sb_2S_3 を各温度で取り出し、残留する S をエシカ法で分析し⁹⁾、その結果を図 4 に併記する。その結果、 $240^\circ C$ より S の減少が開始し、650% 付近で約 7% の減少が認められ、この結果は T G の結果とほぼ一致する。また窒素ガス雰囲気中で SO_2 ガスを測定したが、 SO_2 ガスは認められなかった。次に SO_2 ガス量測定装置を用いて、 Sb_2S_3 を $340^\circ C$ に保った電気炉中に投入し、供給空気量を $20 ml/min$ 、 $60 ml/min$ 、 $120 ml/min$ と変化させ、発生する SO_2 ガス量を測定し、反応が (1) 式によるものとして、 Sb_2S_3 の反応率を求め図 5 に示す。試料は (a) 化学用 100~200 mesh、(b) 工業用 400 mesh 以上、工業用以上の三種について測定した。(a) と (c) で化学用、工業用の比較検討を行ない。(b) と (c) で工業用の粒度の差による検討を行なった。いずれも流速に影響され、特に工業用では特にその影響が大きいので、反応速度では論ぜられないので、反応量についてのみ考察した。先づ (a) と (c) では、化学用においては、徐々に SO_2 ガスを発生し、工業用においては、反応の初期において、急激な SO_2 ガス量の発生が認められる。これは前述の不純物の外に、遊離の S の影響も考えられる。工業用は初期の急激な反応後は徐々に SO_2 ガスを発生する。次に (b) と (c) については、(b) は (c) に比べて粒子が小さいので、一定量の試料の場合、試料の全表面積が大きく、初期の反応において、発生

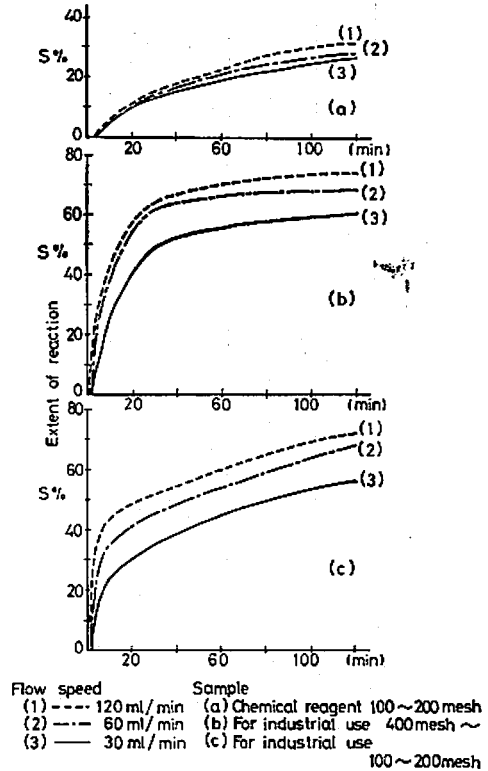


Fig. 5 Curves of sulfur produced on heating mixtures (Pb_3O_4 , Si, Sb_2S_3) at temperature constant ($340^\circ C$)

量が多く、界面反応が考えられる。

3-4 X 線分析

化学用、工業用の Sb_2S_3 の試料を $10^\circ C/min$ で一定昇温加熱し、各温度で試料を取り出し、X線分析を行ない、その結果を図 6 に示す。しかし、X線分析の精度では、化学用、工業用の X線分析上における差は認められなかったため、図 6 には化学用の Sb_2S_3 についてのみ示した。常温においては Sb_2S_3 のピーク⁷⁾ のみが認められ、 $350^\circ C$ までは変化は認められず、 $400^\circ C$ においては、未酸化の Sb_2S_3 、及び Sb_2O_3 のピーク⁸⁾ が認められ、 $500^\circ C$ においては未酸化の Sb_2S_3 、及び Sb_2O_3 、 Sb_2S_4 のピークが認められる。 $600^\circ C$ においては、未酸化の Sb_2S_3 は認められず、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 ⁹⁾、 Sb_2O_5 ¹⁰⁾ のピークが認められる。また一方専用の加熱炉を用いて、加熱しながら X線分析を行なった場合は、装置の関係上、3-3 で述べた様に、試料の表面が空気と接する面が広く、酸化反応が促進されることが前述の通りに判明した。すなわち $350^\circ C$ で、すでに Sb_2O_3 のピークが認められ、 $400^\circ C$ においては未酸化の Sb_2S_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 のピークが認められ、 $500^\circ C$ では未酸化の Sb_2S_3 は認められず、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、

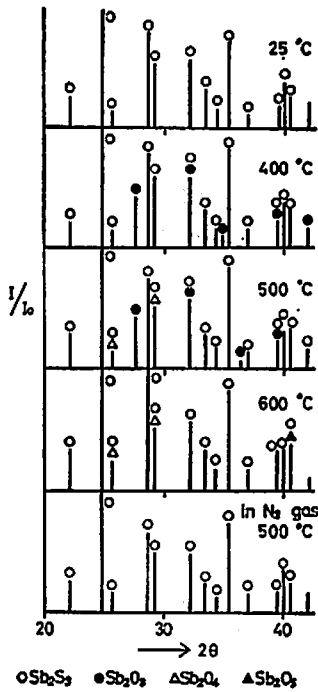
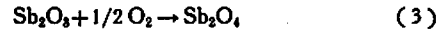
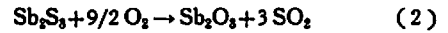


Fig. 6 X-Ray diffraction patterns of Sb_2S_3 (chemical reagent) at various temperature

Sb_2O_3 のピークが認められた。窒素ガス雰囲気中では $500^\circ C$ においても、 Sb_2S_3 以外のピークは認められなかった。

3-5 Sb_2S_3 の酸化反応の熱力学的考察

Sb_2S_3 の酸化反応について、自由エネルギーの変化 ΔG と温度 $^\circ K$ の関係について検討した。検討した反応式は次の3式である。



使用した諸定数を表2に示す⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

以上の諸定数を用いて、 $\Delta G \sim T$ の関係について、計算した結果を示せば、(2), (3), (4)は反応式を示す)

$$(2) \Delta G = -372.080 + 8.538 \times 10^{-3} T + 2.059 \times T \log T - 3.450 \times 10^{-6} T^2 - 1.8000 \times 10^{-2} T^{-1}$$

$$(3) \Delta G = -26.156 + 3.056 \times 10^{-3} T + 1.650 \times 10^{-4} T \log T - 7.000 \times 10^{-7} T^2 - 1.000 \times 10^{-2} T^{-1}$$

$$(4) \Delta G = -40.217 - 1.364 \times 10^{-3} T + 8.625 \times 10^{-3} T \log T - 3.4000 \times 10^{-6} T^2 - 1.000 \times 10^{-2} T^{-1}$$

で示される。その結果を図7に示す。図7より(3)式の $800^\circ K$ 以上、以外は ΔG は負で反応の生起を示している。この結果はX線分析の結果と一致する。

Table 2 Thermodynamic Properties of materials

Substance	ΔH 298 cal/mol	ΔG 298 cal/mol	C_p 298 cal/mol deg
Sb_2S_3	-3600.0	-32000.0	29
Sb_2O_3	-167000.0	-149000.0	$19.0 + 17.1 \times 10^{-5} T$
Sb_2O_4	-193300.0	-165900.0	$22.5 + 16.2 \times 10^{-5} T$
Sb_2O_5	-234400.0	-200500.0	$22.3 + 23.5 \times 10^{-5} T$
O_2	0.0	0.0	$7.1 + 1.0 \times 10^{-5} T - 0.4 \times 10^4 T^{-2}$
SO_2	-80860.0	-71790.0	$11.0 + 1.9 \times 10^{-5} T - 1.8 \times 10^5 T^{-2}$

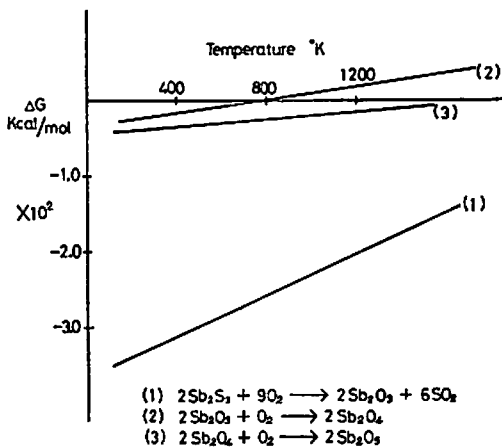


Fig. 7 ΔG (Free energy kcal/mol) T (Temperature $^\circ K$)

3-6 Pb_3O_4 , Si, Sb_2S_3 混合系の DTA, TG

Pb_3O_4 , Si の混合比を一定にして Sb_2S_3 の添加量を変化させて、 Pb_3O_4 , Si の混合系に及ぼす影響を検討した。すなわち Pb_3O_4 : Si: Sb_2S_3 = 1:1:8, 1:3:3:3:4, 2:2:1, 1:1:0 の mol 比に混合した、(以下混合比は mol 比で示す) 化学用、工業用の Sb_2S_3 を用いて DTA, TG を測定した。その結果を化学用については図8に、工業用については図9に示す。先づ化学用の Sb_2S_3 を含有した混合系について考慮する。 Sb_2S_3 を含有しない Pb_3O_4 : Si = 1:1 の混合系では、(前報で詳細に報告しているので、ここでは概略を述べる)⁽¹³⁾ $580^\circ C$ の大きな吸熱ピークは、 Pb_3O_4 の分解の吸熱ピークで、 $600^\circ C$ の急激な発熱ピークは燃焼反応のピークと解される⁽¹⁴⁾。以上の Pb_3O_4 , Si の混合系に Sb_2S_3 を添加すると、 $150^\circ C$ 付近より徐々に

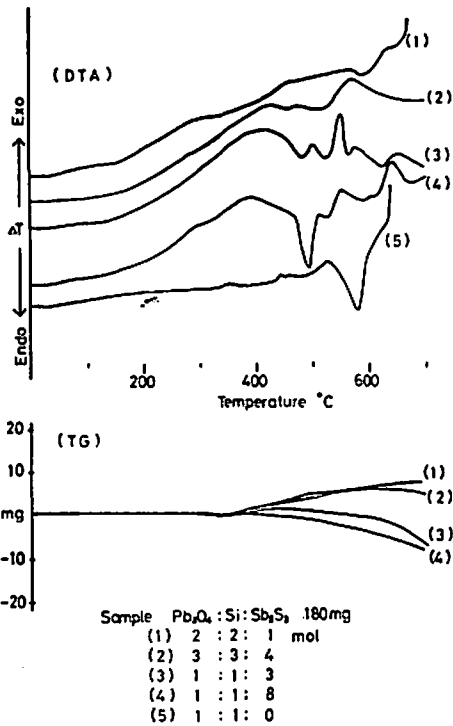


Fig. 8 DTA and TG curves of mixtures of Pb_3O_4 , Si and Sb_2S_3 (chemical reagent) in the air

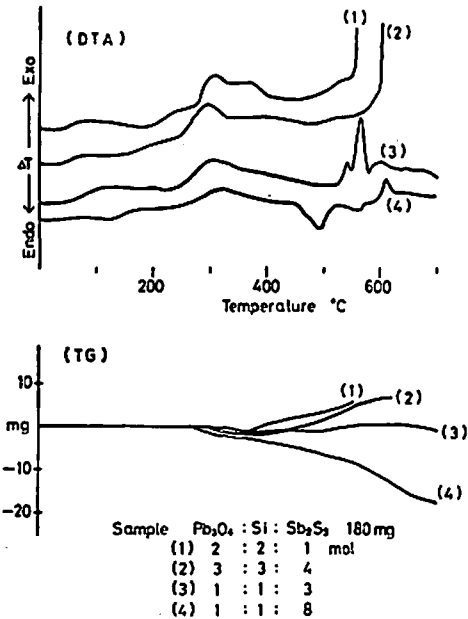


Fig. 9 DTA and TG curves of mixtures of Pb_3O_4 , Si and Sb_2S_3 (chemical reagent) in the air

発熱反応を起こし、500°C付近に Sb_2S_3 の添加量に応じて、大きさの Sb_2S_3 の吸熱ピークが認められた。この融解吸熱ピークが混合系の温度低下を起こすことにより、燃焼反応を抑制するものと考えられる。また燃焼反応のピークは、混合比 2 : 2 : 1 の場合は、665°C で、それ以上の Sb_2S_3 の添加では燃焼反応のピークは認められず、燃焼していない。また一方TGにおいては、 Pb_3O_4 は分解して減少し、($Pb_3O_4 \rightarrow 3PbO + 1/2 O_2$) Si は酸化して増加し、($Si + O_2 \rightarrow SiO_2$) Sb_2S_3 は酸化して減少し、($2Sb_2S_3 + 9O_2 \rightarrow Sb_2O_3 + 6SO_2$) これらの混合比の割合によりTGに増加、減少が認められる。すなわち 3 : 3 : 4, 2 : 2 : 1 の Sb_2S_3 の添加量の少ないものは増加が認められた。次に工業用の Sb_2S_3 についても、同様な混合比について、同様な方法で検討した。すなわち燃焼温度については 2 : 2 : 1 の場合は 560°C, 3 : 3 : 4 の場合は 600°C で、それ以上の Sb_2S_3 の添加では明確な発熱ピークは認められず燃焼していない。また一方TGにおいては化学用と同様、2 : 2 : 1, 3 : 3 : 4 に増加が認められた。以上の結果より Sb_2S_3 の添加が、 Pb_3O_4 , Si 混合系の燃焼温度に影響を与え、特に工業用より純度の高い化学用が与える影響が大きいことが理解出来る。次に Sb_2S_3 は加熱により SO_2 ガスを発生するので、 SO_2 雰囲気ガスが Pb_3O_4 , Si の混合系に影響を与えるのではないかと考えられるので、空気中の $Pb_3O_4 : Si = 1 : 10$ のDTAを測定した所、燃焼温度は510°Cであった。 SO_2 ガス雰囲気中では670°Cであった。以上の結果より Sb_2S_3 の酸化により発生する SO_2 ガスが Pb_3O_4 , Si の混合系の燃焼温度に影響を与えることが理解出来る。

3-7 Pb_3O_4 , Si, Sb_2S_3 混合系の X 線分析

Pb_3O_4 ; Si; $Sb_2S_3 = 1 : 8 : 1$ 混合系の加熱によるX線分析のパターンの変化を化学用の Sb_2S_3 を添加した場合につき図10に示す。(燃焼温度 530°C) 常温においては、 Pb_3O_4 , Si, Sb_2S_3 のピークが認められる。300°Cにおいては Pb_3O_4 のピークは伸び、回折角 $2\theta = 28^\circ$ 付近では Si, SiO_2 , Sb_2S_3 , Sb_2O_3 のピークが重なるので、明確に判明出来ないが、ピークの伸びから $Si \rightarrow SiO_2$, $Sb_2S_3 \rightarrow Sb_2O_3$ の変化が予想される。400°Cでは Pb_3O_4 のピークは小さくなり、 Sb_2O_3 のピークの数が増す。500°Cの燃焼直前においては未酸化の Sb_2S_3 は認められず、600°Cの燃焼後においては、 Pb_3O_4 のピークはなくなり、 Pb_3O_4 の分解した PbO (Red)⁽¹⁵⁾が認められ、 $PbSO_4$ ⁽¹⁶⁾, PbS ⁽¹⁷⁾, $PbOSiO_2$ ⁽¹⁸⁾, Pb ⁽¹⁹⁾ 及び不明の $PbOXSiO_2$ と考えられるピークが認められ、ピークも小さくなり、試料を取り出すとガラス質であった。工業用の Sb_2S_3 を使用した場合は、や

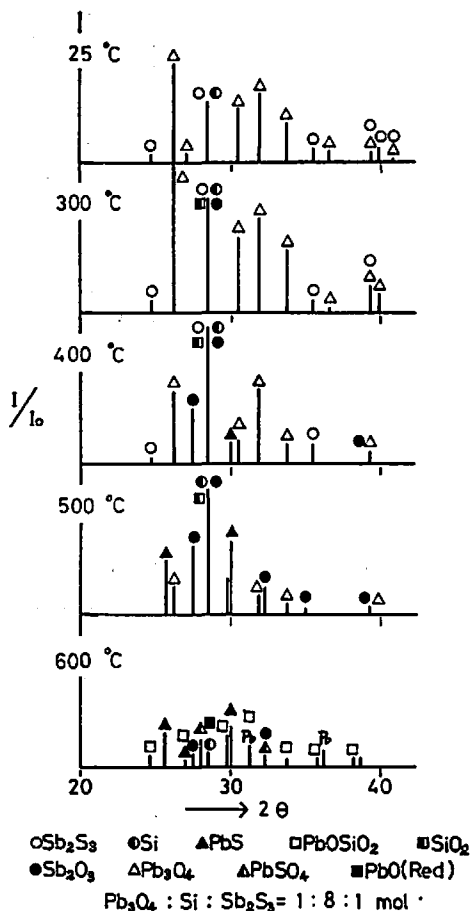


Fig. 10 X-Ray diffraction patterns of the mixture of Pb_3O_4 , Si and Sb_2S_3 (Chemical reagent) various temperature

や反応が促進された傾向が認められた。

3-8 Pb_3O_4 , Si, Sb_2S_3 混合系における反応生成物、硫酸鉛 ($PbSO_4$) の確認試験

次に Pb_3O_4 : Si : Sb_2S_3 = 1 : 8 : 1, Pb_3O_4 : Sb_2S_3 = 2 : 3 の空气中、窒素中において、昇温速度 $10^\circ C/min$ で加熱し、 $450^\circ C$, $500^\circ C$, $550^\circ C$, $600^\circ C$ で試料を取り出し、X線分析、及び化学分析によって $PbSO_4$ の確認試験を行なった。その結果を表3に示す。

Sample (1) Pb_3O_4 : Si : Sb_2S_3 = 1 : 8 : 1 (mol) in the air

(2) Pb_3O_4 : Sb_2S_3 = 2 : 3 (mol) in the air

(3) Pb_3O_4 : Si : Sb_2S_3 = 1 : 7 : 1 (mol) in N_2 gas

(4) Pb_3O_4 : Sb_2S_3 = 2 : 3 (mol) in N_2 gas

表から解される様に、窒素ガス雰囲気中においては、各温度においても、 $PbSO_4$ は確認出来なかった。

Table 3 Confirmatory test of $PbSO_4$

No.	Method	$450^\circ C$	$500^\circ C$	$550^\circ C$	$600^\circ C$
1	Chemical analysis	×	○	○	○
	X-Ray analysis	×	×	○	○
2	Chemical analysis	×	○	○	○
	X-Ray analysis	×	×	○	○
3	Chemical analysis	×	×	×	×
	X-Ray analysis	×	×	×	×
4	Chemical analysis	×	×	×	×
	X-Ray analysis	×	×	×	×

○ Confirmation × Not confirmation

しかし、空気雰囲気中においては、化学分析では $500^\circ C$ より、X線分析では $550^\circ C$ より $PbSO_4$ が確認された。この原因究明のため、図1の SO_2 ガス量測定装置を用いて、窒素ガス雰囲気中の Pb_3O_4 : Si : Sb_2S_3 = 2 : 2 : 1 混合系について、 SO_2 ガスを測定したが、 $550^\circ C$ 付近の Pb_3O_4 の分解温度付近に、ごく微量の SO_2 ガスを認めたに過ぎなかった。故に窒素雰囲気中においては、 Sb_2S_3 と Pb_3O_4 の反応により $PbSO_4$ を生成する反応は生じにくく、空气中においては Sb_2S_3 の酸化によって生成する SO_2 ガスが Pb_3O_4 と反応し、または Sb_2S_3 と Pb_3O_4 が直接反応して、 $PbSO_4$ を生成するものと考えられる。以上の結果より、空气中においては、Si と反応する Pb_3O_4 の量の減少により、反応が抑制されるものと考えられる。

9-9 Pb_3O_4 , Si, Sb_2S_3 混合系の SO_2 ガス量測定

Pb_3O_4 , Si, Sb_2S_3 混合系の燃焼系 2 : 2 : 1, 不燃

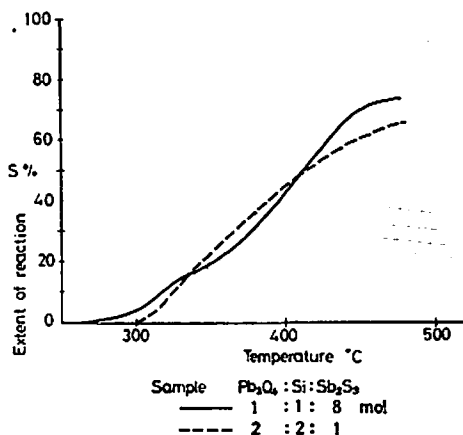


Fig. 11 Sulfur (%) produced on heating mixtures (Pb_3O_4 , Si, Sb_2S_3)

系 1:1:8 について、図1の SO_2 ガス量測定装置を用いて、 Sb_2S_3 単独の場合と同様な方法により、 SO_2 ガス量を測定し、添加した Sb_2S_3 の反応率を図11に示す。この場合の Sb_2S_3 は化学用を使用した。図11より Sb_2S_3 の酸化によって発生する SO_2 ガスは、燃焼系は 300°C 、不燃系では 260°C より認められ、両系ともほぼ 480°C で完了する。発生量は燃焼系65%、不燃系は72%であった。(使用した Sb_2S_3 に対して) 以上の結果より両系共、残余の SO_2 ガス、及び未酸化の Sb_2S_3 が Pb_3O_4 と反応し、 PbSO_4 等を生成するものと考えられる。次に燃焼系 2:2:1 について、窒素雰囲気中で SO_2 ガスを測定したが認められなかった。更に、 480°C で試料を取り出し PbSO_4 の定量を行なった。その結果、2:2:1 混合系の空気雰囲気中の試料で7.95%、窒素雰囲気中の試料では痕跡程度、1:1:8 混合系では12.93%で最も多量に PbSO_4 が認められた。以上の結果をまとめると、 Pb_3O_4 、 Si 、 Sb_2S_3 混合系の反応は、窒素雰囲気中では PbSO_4 が生成されず、空気雰囲気中では Sb_2S_3 の添加量に応じて、 PbSO_4 の生成量が認められる。故に前述の様に、 Si と反応する Pb_3O_4 の量の減少により、反応が抑制されるものと考えられる。

4. 結 論

以上の結果より、次の様に結論づけられる。

先づ Sb_2S_3 に関しては

(1) Sb_2S_3 単独の加熱による変化は、約 300°C より酸化されて、 Sb_2O_3 と SO_2 ガスを生成する。反応式は $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$ で示される。また、 Sb_2S_3 の酸化は、不純物を含有したもの程、(Fe 、 Pb) 低温から酸化され、 SO_2 ガスの発生量も多い、また、空気に接する Sb_2S_3 の表面が広い程、 SO_2 ガスの発生量も多く、界面反応の機構が考えられる。 500°C 付近で未酸化の Sb_2S_3 の融解が認められる。

Sb_2S_3 が Pb_3O_4 、 Si 混合系の反応に及ぼす影響は、

(2) Sb_2S_3 の純度が高い程、添加量の多い程、 Pb_3O_4 、 Si の燃焼反応を抑制する。

(3) 以上の燃焼反応抑制の原因は、 Sb_2S_3 の融解吸熱による系の温度低下、また、融解した Sb_2S_3 による Pb_3O_4 と Si の接触をさまたげることに起因する。

(4) また、 Sb_2S_3 の酸化によって発生する SO_2 ガスと Pb_3O_4 あるいは Si が反応して、 Sb_2S_3 の添加量に応じて PbSO_4 を生成し、 Si と反応する Pb_3O_4 の量の減少により Pb_3O_4 、 Si の反応を抑制する。

本研究にあたり指導いただいた長田英世九州工大教授、御助言をいただいた皆川誠日本油脂植木工場長、実験の手助けをしていただいた本学、学生倉敷敬章君に厚く感謝致します。(工業火薬協会1971年秋季、1972年春季研究発表会にて講演)

文 献

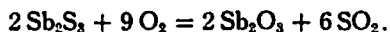
- 1) 日本化学会編 “化学便覧基礎 I” 丸善 (1959) p. 130
- 2) J. W. Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Vol. 19, p. 522
または柴田雄次監修, “無機化学全書 4 巻 アンチモン” 丸善 (1954) p. 187
- 3) E. Pollacci: Ball. Chem. fram. 47, 363 (1908)
- 4) K. Friedrich: Met. 7, 323 (1910)
- 5) F. Carmichael: Univ. Tronts Geol. Studies 29 (1926)
- 6) JIS. M 8813
- 7) A. S. T. M Card 6-474
- 8) A. S. T. M Card 5-534
- 9) A. S. T. M Card 17-620
- 10) A. S. T. M Card 11-690
- 11) Wendell M, Latimer: Oxidation potential Prentice-Hall Inc p. 117
- 12) 日本化学会編 “化学便覧基礎編” 丸善 (1959)
- 13) 吉永俊一, 松本勝, 永石俊幸, 工火誌, 145, 201 (1972)
- 14) 吉永俊一, 松本勝, 永石俊幸, 工火誌, 145, 200 (1972)
- 15) A. S. T. M Card 5-061
- 16) 久保輝一郎, 加藤誠軌 “X線による化学分析” 日刊工業. p. 172. No. 466
- 17) A. S. T. M Card 5-592
- 18) A. S. T. M Card 3-344
- 19) A. S. T. M Card 4-486

The Effects of Sb_2S_3 on the Reaction Between Pb_3O_4 and Si

S. Yoshinaga, T. Nagaishi and M. Matsumoto

The mechanism of reaction of the delay powder, the mixture of Pb_3O_4 and Si to which Sb_2S_3 is added to prolong delay period, and the effect of Sb_2S_3 on the combustion temperature have been studied by means of differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TG) and X-ray diffraction.

It was found that the oxidation of Sb_2S_3 occurring about 300°C when Sb_2S_3 was heated alone in air. The following expression for the oxidation was supposed :



The more the amount of impurity of Sb_2S_3 was increased and the more the surface area of Sb_2S_3 was increased, the lower the oxidation temperature was observed and the more amount of SO_2 was evolved. Furthermore, the unreacted Sb_2S_3 was observed to melt at 500°C .

The combustion reaction between Pb_3O_4 and Si was inhibited by the addition of Sb_2S_3 , which was much promoted by the impurity of Sb_2S_3 and by the increase of the amount of Sb_2S_3 added.

The inhibition of Sb_2S_3 is explained as follows ;

- (1) the reaction may be retarded thermally, since the unreacted Sb_2S_3 melts and absorbs heat from the surroundings,
- (2) Sb_2S_3 may disturb the contact of Pb_3O_4 with Si, since Sb_2S_3 melts.
- (3) the amount of Pb_3O_4 which reacts with Si may be decreased, since Pb_3O_4 and Sb_2S_3 react to give the product PbSO_4 .

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering
Kyushu Sangyo University, Higashiku Matsugadai Fukuoka)