

鉛丹と珪素鉄の反応における鉄の影響に関する研究

吉永俊一*・松本 勝*・永石俊幸*

鉛丹と珪素鉄の混合系の反応における鉄の及ぼす影響、特に反応機構、燃焼温度に及ぼす影響につき、D. T. A. X線分析装置等を使用して、検討した。その結果次の様な事が判明した。

(1) 鉛丹及び鉄が多い程、燃焼温度は高温側に Si 又が多くなる程、低温側に移動する。又珪素鉄の焼結の状態にあるものは燃焼温度を高温側に移動させることが判明した。

又鉛丹珪素鉄の混合系の反応は、次の三段階に分けられる。一段の反応は珪素の酸化反応であるが、鉄の酸化反応に、かくれて認め難く、第二段の反応は $PbO \cdot XSiO_2$ 、 $PbO_2 \cdot Fe_2O_3$ 等の生成の反応で、珪素の含量の多いものはこの位置で発火するものもある。第三段の反応は発火反応でこの反応が主反応である。

(2) 水分の吸着は鉄、珪素、鉛丹の順で、吸着することによって、燃焼温度を高温側にずらす傾向を示す。又この原因は鉄、珪素、鉛丹と水の反応による生成物質の反応抑制が考えられる。

(3) 電気雷管による延時秒時の測定の結果、鉄の含量の多い程、延時秒時を遅らせ、燃焼秒時にパラツキが見られた。

1. 緒 言

鉛丹—珪素鉄は延時薬として知られている。鉛丹珪素の反応は純粋な固相反応を行うものである。珪素は工業的には、石英砂をコークス或はカーバイトと共に電気炉で加熱して製造する。コークスの場合の反応式を示せば $SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$ で示される。そしてこの場合生成した珪素と未反応の炭素が化合して炭化珪素となるのを防ぐため、珪素が鉄と結合しやすい事を利用して、鉄を入れてその目的を達する¹⁾。そのため珪素鉄は、普通 3~5% の鉄を含み珪素鉄或は Ferrosilicon と呼ばれる。(以下 Fe-Si と略す) 故に鉛丹珪素鉄の反応系では実際上鉄の挙動も当然問題となる。本研究は鉛丹—珪素鉄の反応系における鉄の挙動、特に燃焼に及ぼす影響につき若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1 試 料

(1) 鉛丹 (Pb_3O_4) JIS K 1457 による化学分析の結果純度 99.20%。又蛍光 X線分析により他の金属の含有を認めないものを使用した。

(2) 珪素 (Si) 蛍光 X線分析、及び原子吸光分析により純度 99.72%。不純物として同様な方法に

より微量の Fe, Cu, Pb, Ba, Mo を含むものを使用した。

(3) 珪素鉄 (A) Si の含量 95.22%。Fe の含量 3.10% その他微量の Cu, Zn, Ni を含むもの。

(4) 珪素鉄 (B) Si の含量は 78.28%。Fe の含量 21.75% その他微量の Cu, Zn, Mo, Mn 等を含むもの。

(5) 還元鉄 (Fe) 化学用試薬特級で純度 94.00%。不純物として微量の酸化鉄を含むもの。

以上の試料で粒度 100 mesh 通過のものを使用した。

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 $10^\circ C/min$ で空气中、窒素中の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 VD 1 型を使用し粉末法によつた。測定条件は対陰極 Cu, フィルター Ni, 電圧 30~35 kV, 電流 10~15 mA として。又実験の目的に応じて同社製付属の加熱炉を用い加熱による試料の変化を追跡した。

2-4 延時秒時の測定

Fe の存在が延時秒時にあたえる影響を考察するた

昭和47年3月27日受理

* 九州産業大学 工学部 工業化学教室 福岡市香椎町の原

め Pb_3O_4 , Si, Fe の三成分で延時薬を作り, 図1に示す様な電気雷管を組立て延時秒時を測定し考察を加えた。

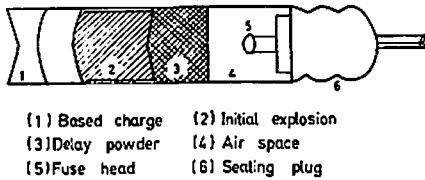


Fig. 1 Electric detonater

3. 実験結果及び考察

3-1 DTA による燃焼温度の測定

Pb_3O_4 , Si, Fe の混合系の反応に関して次項で説明するが, 図4に示す様に Pb_3O_4 , Si の混合系と同様, 反応は I, II, III の三段の発熱反応に大別される。このIIIの発熱反応による急上昇のピークを燃焼温度として測定し, その結果を図2に示す。混合比は以後こと

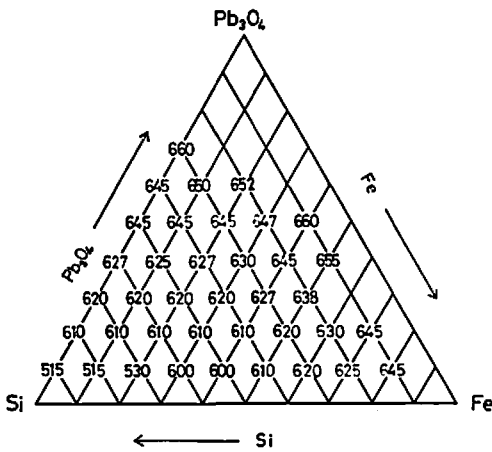
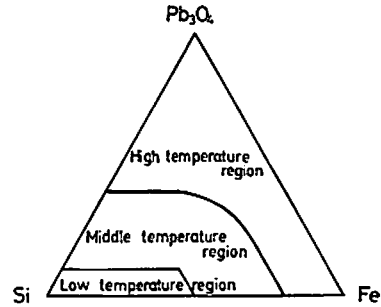


Fig. 2 Combustion temperatures ($^{\circ}C$) of the three component systems (Pb_3O_4 , Si and Fe)

わりのないかぎりモル比による。図2の数値は燃焼温度 $^{\circ}C$ を示す。例えば Pb_3O_4 : Si: Fe=2:2:1 の混合では燃焼温度は $627^{\circ}C$ であることを示す。この点を図2に*印で記す。混合比が Pb_3O_4 : Si: Fe=8:1:1, 7:2:1, 7:1:2, 6:1:3 のピークIIIはゆるやかに明確な燃焼温度を示さないのて記入しない。次に燃焼温度 $600^{\circ}C$ までを低温部とし, $601^{\circ}C \sim 630^{\circ}C$ までを中温部, $631^{\circ}C$ 以上を高温部とすると図3に示す様な結果となる。

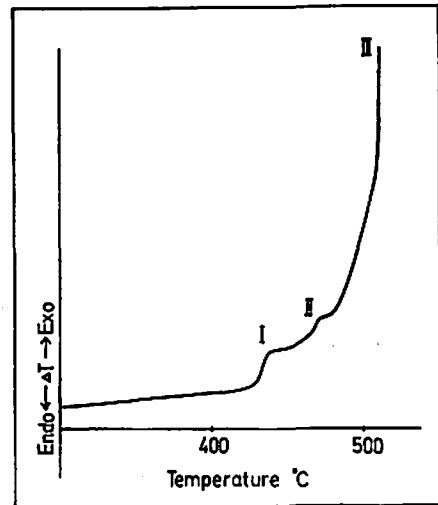
3-2 Pb_3O_4 , Si 系及び Pb_3O_4 , Si, Fe 系の空気中における DTA

図4は Pb_3O_4 : Si=1:10 の混合比をもつ試料で,



High temperature region $631^{\circ}C \sim$
Middle temperature region $601^{\circ}C \sim 630^{\circ}C$
Low temperature region $\sim 600^{\circ}C$

Fig. 3 Various temperatures region of the combustion of the mixtures (Pb_3O_4 , Si and Fe)



Pb_3O_4 : Si = 1:10 mol Heating rate $10^{\circ}C/min$

Fig. 4 DTA curve of the mixture of Pb_3O_4 and Si in the atmosphere of the air

昇温速度 $10^{\circ}C/min$ の DTA を示す。図から解される様に I, II, III の三段の発熱反応が認められる。ピーク I は約 $440^{\circ}C$, ピーク II は約 $475^{\circ}C$, ピーク III は $510^{\circ}C$ である。ピークの位置は Pb_3O_4 : Si の混合比, 昇温速度により移動する。I, II, III のピークは Pb_3O_4 に対し Si の含量割合が増加する程, ピークは大きく明確になり低温側に移動する²⁾。又昇温速度が大になる程 I, II のピークは不明確になる。I のピークは Si が SiO_2 になる酸化反応が主反応だと考えられる。すなわち X線分析では Si と SiO_2 の回折角が同じであるので明確に判断出来ないが, Si の酸化生成された SiO_2 と Pb_3O_4 との反応の DTA で I のピークが

認められないこと及び酸素雰囲気中の Si 単独の TG で 440°C 付近より、重量増加することより推測される³⁾。II のピークは、II のピーク直後の X 線分析より 2PbOSiO_2 と考えられるピーク及び PbOXSiO_2 と考えられるピークが認められることより珪酸鉛を生成するのが主反応であると考えられる⁴⁾。以上の経過をえて急激な酸化反応であるピーク III の燃焼反応を引き起すものと考えられる。この III の燃焼反応は燃焼して、 PbO 、 Pb 未反応の Si を残す反応で、その量は Pb_3O_4 と Si の配合割合によつて異なる。この混合系の延焼時薬としての燃焼はこの反応が主反応だと考えられる。又この III の燃焼反応は、 $\text{PbO}:\text{Si}=1:6$ 、 $\text{PbO}:\text{SiO}_2=2:1$ の DTA より 600°C 付近に急激な発熱反応が認められることから、 Pb_3O_4 の分解生成物 PbO と未反応の Si 或は酸化生成物 SiO_2 により III の燃焼反応が引き起されるものと考えられる。そして PbOXSiO_2 は加熱によりガラス質の無定形になるものと考えられる⁵⁾。又山田、米沢によれば⁶⁾ Si はその表面に SiO_2 を生ずると酸化反応が起り難く、発火し難く生成した PbOXSiO_2 が流動性をもっているため、Si 上の酸化被膜が反応後流動して、除去され、そのため酸化反応が進むと考えられるとしている。次に Pb_3O_4 と Si を混合したものに更に Fe を加えて、 Pb_3O_4 、Si、Fe の反応系につき次の様な方法で考察を加えた。(1) $\text{Pb}_3\text{O}_4:\text{Si}$ の比を 1:1 にして Fe の添加量を変える。(2) $\text{Pb}_3\text{O}_4:\text{Fe}$ の比を 1:1 にして Si の添加量を変える。(3) $\text{Si}:\text{Fe}$ の比を 1:1 にして Pb_3O_4 の添加量を変える。以上 3 の条件の試料について空気中の DTA により反応機構を考察した (I) の場合の結果を図 5 (I) に示す。Fe 単独の DTA から明らかな様に Fe は加熱と同時に発熱ピークが現われ、又 300°C より Fe_2O_3 の X 線パターンが認められ、酸化反応 $2\text{Fe} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ がおきていると考えられる。混合系においては Fe の増加と共に DTA の基線は発熱側におれて、その結果 I のピークは不明確になり、II のピークは特に変化は見られず III のピークはやや高温側にずれる傾向を示すがほぼ一致した燃焼温度を示す。(2) の場合の結果を図 5 (II) に示す。図 5 (I) の場合と同様に Fe の増加と共に発熱側にずれ段々と I、II のピークは高温側にずれる傾向がある。1:8:1 の様に Si の含量が極端に多くなるとピーク II に相当する温度の位置で発火している。又 Si の減少と共に反応は III に相当する温度の位置で発火している。(3) の場合の結果を図 5 (III) に示す。I のピークは認め難い。II のピークは Pb_3O_4 の含量の増加と共に高温側にずれ、III のピークも明らかに高温側にずれている。次に実際使用している工業用 Fe-Si (B) と

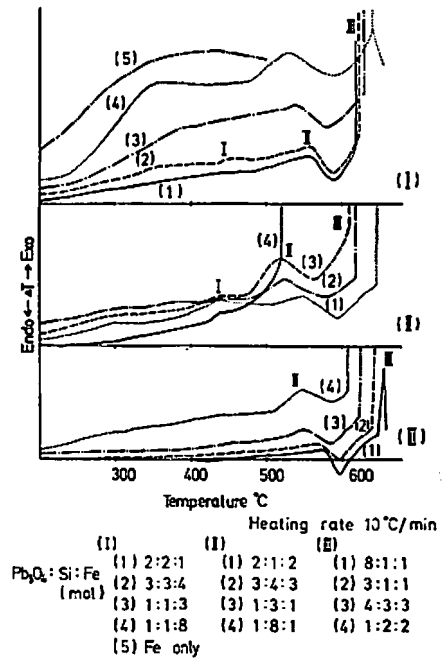
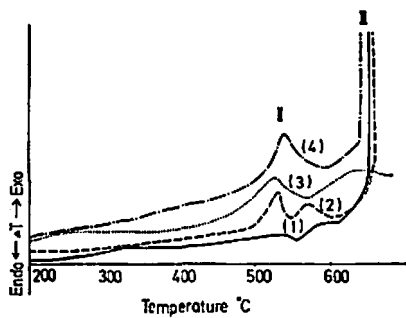


Fig. 5 DTA curves of mixtures of Pb_3O_4 , Si and Fe

燃焼温度を比較検討の目的で、(1) 工業用 Fe-Si (B) 30% と Pb_3O_4 70% (wt%), (2) 人偽的 Fe 単体が Si に対し 4.7% 含有する様に混合したところの Fe-Si 30% と Pb_3O_4 70% (wt%), (3) 純 Si 30% と Pb_3O_4 70% (wt%) の 3 試料につき燃焼温度を測定した結果は、(1) については 625°C、(2) については 520°C、(3) については 510°C と明確に Fe による影響が認められた。図 4 の Pb_3O_4 と Si 混合の燃焼温度とかなり相異がある様であるが、(図 4 の $\text{Pb}_3\text{O}_4:\text{Si}$ の 1:10 mol は、ほぼ 30%:70% の重量比に等しい。) これは後述する Fe-Si の焼結状態も影響しているものと考えられる。以上の結果をまとめてみると、 Pb_3O_4 は燃焼温度を高温側にずらし、Si は低温側にずらす傾向を有し、Fe は Pb_3O_4 程でないがやや高温側にずらす傾向を有する。

3-3 Pb_3O_4 、Si、Fe 混合系の窒素中における DTA

図 6 に図 5 (I) と同様な混合試料の窒素中における DTA を示す。DTA 曲線は空気中と異なり基線のずれが少なくなり、Fe の酸化が抑制されている。II のピークは特に変化が認められないが空気中より明確に認められる。III のピーク温度は空気中の場合と大差ないが、混合比が 1:1:8 のように Fe が多くなるとピーク III の鋭い発熱は認められない。この事は気相の酸素が DTA ピーク III に相当する反応に影響をあたえていることを意味する⁷⁾。

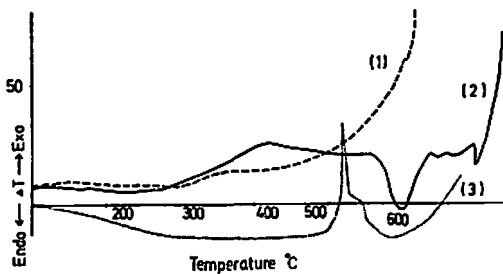


Heating rate 10°C/min
 $Pb_3O_4 : Si : Fe$ (mol)
 (1) 2:2:1
 (2) 3:3:4
 (3) 1:1:8
 (4) 1:1:3

Fig. 6 DTA curves of mixtures of Pb_3O_4 , Si and Fe in the atmosphere of N_2 gas.

3-4 (1) PbO と Fe_2O_3 及び SiO 混合系の反応。
 (2) Pb_3O_4 と Fe 混合系の反応

(1) Pb_3O_4 と Si 及び Fe それぞれ単独を電気炉で空气中にて600°Cまで加熱し $Pb_3O_4 \rightarrow PbO$, $Si \rightarrow SiO_2$, $Fe \rightarrow Fe_2O_3$ に完全に变化せしめた後 PbO , SiO_2 , Fe_2O_3 を 1:1:1 に混合したものに付き空气中の DTA を測定した。その結果を図7(1)に示す。図より I,



Heating rate 10°C/min
 Atmosphere Sample
 (1) in the air (PbO, SiO_2, Fe_2O_3)
 (2) in the air (Pb_3O_4, Fe)
 (3) in N_2 gas (Pb_3O_4, Fe)

Fig. 7 DTA curves of mixtures

IIのピークは不明確で Pb_3O_4 と Fe-Si 系の場合の形体とよく似ている。又ピークIIIの温度は610°Cであった。更に Fe の挙動を明確にするため Pb_3O_4 と Fe の空气中の DTA を図7(2), 窒素中の DTA を図7(3)に示し比較検討した。空气中における300°C付近の発熱 DTA 曲線は前述の通り Fe の酸化で酸化鉄となり、後600°C付近で Pb_3O_4 の分解して生成した PbO と反応して、ピークIIIの燃焼反応を引き起すものと解される。窒素中では Fe 単体の酸化発熱反応は見られず、一方 Pb_3O_4 は DTA 及び X線分析より解

されるように低温で分解して、 PbO 及び O_2 ガスを生じ、Feを酸化して酸化鉄となり、 PbO と酸化鉄によりIIIの反応を引き起すものと推測される。

3-5 加熱X線分析

反応機構の解析のため加熱X線により反応を追跡し、又 DTA により所定の温度まで加熱し、冷却したものを試料として X線分析を行った。両方共同様な結果を得たので後者についてのみ X線パターンを図8に

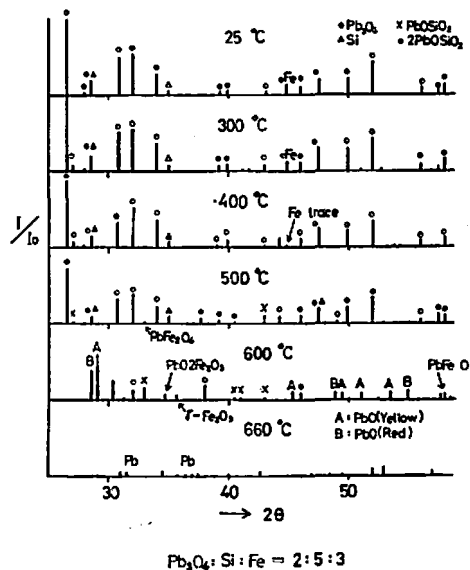


Fig. 8 X-Ray diffraction patterns of the Pb_3O_4 , Si and Fe obtained simultaneously with heating

示す。試料は Fe の挙動を明確にするため燃焼温度610°Cの比較的 Fe の多い $Pb_3O_4 : Si : Fe = 2:5:3$ の混合物を使用した。図から解される様に常温では $Pb_3O_4^{(9)}$, $Si^{(9)}$, $Fe^{(10)}$ のパターンが明確に認められる。Fe, Si は 300°C まではピークの伸びや、位置に変化なく、 Pb_3O_4 に関してはピークは小さくなり、400°C では Pb_3O_4 は更に小さくなっている。この温度では Si に変化なく、Fe はわずかに認められる程度の大きさになる。500°C になると急激な変化を見せて、 PbO $SiO_2^{(11)}$, $2PbOSiO_2^{(12)}$ 及び不明の固溶体 $PbOXSiO_2$ 等が出現し又 $PbFe_2O_4$ らしいピークも出現する。600°C 燃焼直前においては Pb_3O_4 は分解して、 PbO $Red^{(13)}$, PbO $Yellow^{(13)}$ となり更に不明のピーク $PbOXSiO_2$ の出現が多くなり、又 $PbO_2Fe_2O_3^{(10)}$ と推測されるピークも認められる。燃焼後の660°Cでは高いピークはなくなり、非結晶性の不明の $PbOXSiO_2$ の様なピーク及び金属の $Pb^{(17)}$ ピークが認められる。次に Fe の挙動を明確にするため Fe 単体を加熱 X線

追跡した。200°C までは変化認められず、300°C では $Fe_2O_3^{10}$ のピークが認められる。(2 θ =35.5, 62.7 の位置に) 又 400°C では更に多くの Fe_2O_3 が認められる。(更に 2 θ =30, 35.7, 57.0 の位置に) 更に500°C では $Fe_3O_4^{10}$ も認められ Fe_2O_3 のピークも更に多くなり以上の結果より Fe が酸化され Fe_2O_3 等の酸化鉄になることが理解される。

3-6 Fe-Si の焼結状態が燃焼温度に及ぼす影響

Fe-Si は製造過程においては電気炉で加熱されるので、その焼結の状態が燃焼温度に影響をあたえると考えられる。故に次の様な処理を施した試料を用いて実験を行った。

- (1) 加熱しない Fe, Si の混合試料 (Fe は Si に対し 4.7% wt %)。
- (2) (1) の試料を窒素ガス中で 500°C まで加熱、同雰囲気中で常温まで冷却した試料。
- (3) (1) の試料を (2) と同様な方法により 900°C で処理したもの。
- (4) 同じく (1) の試料を (2) と同様な方法により 1,150°C で処理したもの。
- (5) 同じく (1) の試料を (2) と同様な方法により 1,400°C で処理したもの。
- (6) Si のみの試料で同様な方法により 1,400°C で処理したもの。

以上 6 個の試料を用いた。先ず Si と Fe の混合系及び Si のみの窒素中の DTA を図 9 に示す。混合系

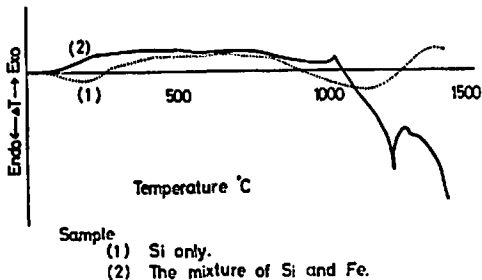


Fig. 9 DTA curves in the atmosphere of N_2 gas

の場合は 1,200°C の吸熱ピークを経て、更に吸熱反応を、たどり高温になる程吸熱は著しくなる。Si のみの試料では 1,000°C 付近より吸熱ピークが認められ、更に 1,250°C 付近より発熱ピークが認められる。(1)~(4) までの試料は固化していないが (5), (6) の試料は固化し焼結している、この事は DTA の結果より理解出来る。(文献²⁰⁾によれば Si 1,400°C, Fe 1,535°C の融点で上記の吸熱曲線は融解の曲線と考えられ、1,400°C では焼結固化していると考えられる。) 次に

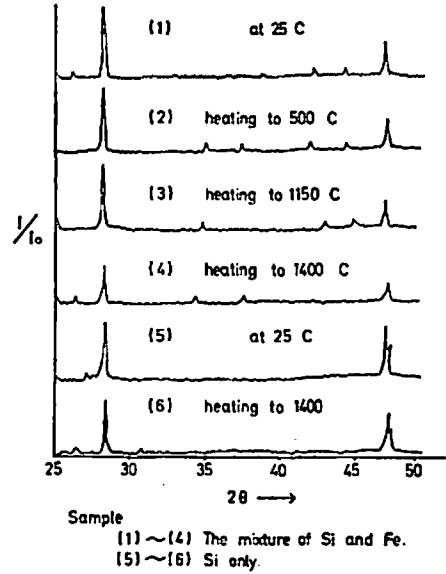


Fig. 10 X-Ray diffraction patterns at various temperatures in the atmosphere of N_2 gas

(1)~(6) までの試料の X 線パターンを図 10 に示す。高温で処理したピーク程小さくなり、1,400°C では急に小さくなる。又ピークの幅も加熱と共に、少しずつ広がる。Si 単体に関しても同様な傾向が見られる。次に (1)~(5) までの混合試料を 30% と Pb_2O_3 , 70% (wt %) の混合で燃焼温度を測定した。その結果を示せば (1) の場合は 520°C, (2) の場合は 520°C, (3) の場合は 520°C, (4) の場合は 530°C, (5) の場合は 580°C となり以上の結果より、(5) 様に燃焼温度が高温にずれることは焼結状態が影響していることが理解出来る。次に試料 (6) の Si 単独 30% と Pb_2O_3 , 70% (wt %) につき同様に燃焼温度を測定し 620°C であった。以上の試料の (5) と (6) の燃焼温度の差すなわち、620°C と 580°C の 40°C は Fe の影響によるものと考えられる。

3-7 高温雰囲気温度及び高温雰囲気時間の燃焼温度に及ぼす影響

Fe の含量の多い Pb_2O_3 : Si: Fe=1:1:3, Fe の少ない 2:2:1 及び Si の含量の多い 1:7:2 を試料として一定量の 180 mg を取り、DTA 装置を用いて、試料の雰囲気温度を 25°C, 150°C, 450°C 分雰囲気加熱時間を 60分, 180分, 300分と変えて、加熱処理した後、DTA により昇温速度 10°C/min でピーク III の燃焼温度を測定し、基準として加熱処理を施さない試料 180 mg を昇温速度 10°C/min によつて、DTA よりピーク III の燃焼温度を測定した。(表中では雰囲気

気温度 25°C, 加熱時間 0 で示す。) 表中では又両方法による比較を温度差として示し, 熱劣化は加熱処理条件により, 燃焼温度が基準より高温側にずれる度合として定義した。その結果を表 1 に示す。

表 1 混合系 (Pb₃O₄, Si, Fe) の反応に於ける雰囲気温度, 時間の燃焼温度に及ぼす影響

Pb ₃ O ₄ :Si: Fe (mol)	処理条件		燃焼 温度 (°C)	燃焼 温度差 (°C)	熱劣化
	雰囲気 温度(°C)	雰囲気 時間分			
2:2:1 (基準)	25	0	627	—	—
2:2:1	150	60	630	3	ほとんど 認めず
2:2:1	150	180	645	18	認める
2:2:1	450	60	635	8	やや認め る
1:1:3 (基準)	25	0	625	—	—
1:1:3	150	60	625	0	認めず
1:1:3	150	180	625	0	認めず
1:1:3	450	60	625	0	認めず
1:1:3	150	300	640	15	認められ る
1:7:2 (基準)	25	0	530	—	—
1:7:2	150	60	610	80	認める

表 1 より解される様に高温雰囲気温度及びその時間により Si の含量の多いもの程燃焼温度に影響をあたえ, 他の Fe 及び Pb₃O₄ による影響は少ないものと考えられる。

3-8 Pb₃O₄, Si, Fe, Fe-Si の吸湿性及び水分の燃焼温度に及ぼす影響

若図²¹⁾は単独の Pb₃O₄ と Fe-Si 及びそれらの混合の延時薬の常温における吸湿性については論じているが, 温度と湿度の相互関係による吸着に関しては論じてないので, 本実験では温度を変化させ相対湿度を一定にして水分の吸着を測定した。すなわち恒温恒湿槽を用いて試料の吸着量を測定した。試料は工業用の Fe-Si (A) 及び Pb₃O₄, Si, Fe につき乾燥器で 150°C に保つて恒量になるまで水分を逸散させる。その後相対的湿度 100, 温度 50°C, 30°C に保つた恒温恒湿槽に上記の試料を入れて水分の吸着量を測定する。図 11 にその結果を示す。どの試料も吸着量は 50°C の方が 1 日目は多く, 4 日目では 30°C の方が多い。図 11 から判る様に, Fe, Si は吸着しやすく, Pb₃O₄ は吸着しにくいことが理解される。これは試料の温度に対する水分の脱着と吸着の相互関係によるものと思われる。次に水分の燃焼温度に及ぼす影響を考察するため次の

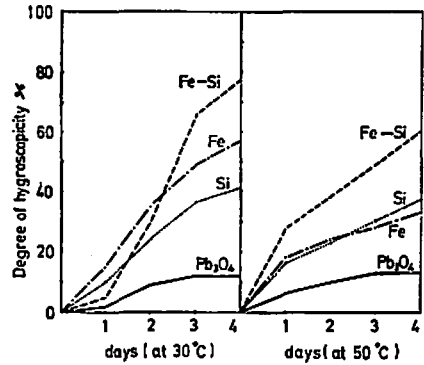
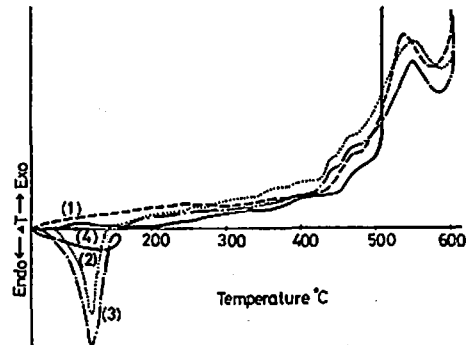


Fig. 11 Velocity of hygroscopicity

試料を用い DTA を試みた。

- (1) 恒温恒湿槽の中で Pb₃O₄ : Fe-Si (A) = 70 : 30 (wt %) 水分 0.445% 含む試料 (前実験水分吸着の試料)。
- (2) 水分を 16.60% 含んだ同試料。
- (3) 水分を 23.58% 含んだ同試料を 150°C まで DTA で加熱して, 水分を逸散し冷却した試料。
- (4) 基準として同試料の水分を含まないもの。

以上 4 試料につき DTA を行いその結果を図 12 に示す。100°C 付近の吸熱ピークは水分の離脱で, その面



- (1) --- Moisture content 0.445%
- (2) Moisture content 16.60%
- (3) - · - · - Moisture content 23.58% after thermal treatment at 150°C
- (4) — Reference (Moisture content 0%)

Fig. 12 DTA curves of mixture of Pb₃O₄ and Fe-Si with various moisture contents

積は水分の含量に比例する。水分を含まない試料 (4) の基準の燃焼温度は 510°C で, 他の水分含有の試料は 600°C 付近で水分の吸着によって反応は抑制されることがわかる。又一度水分を含んだ試料を加熱して, 水分を逸散させた試料 (3) についても劣化を生じる事

より、何か新しい生成物が存在するのではないかと考えられるので、これを確かめるため、 Pb_3O_4 、Si、Fe 及びこれらの混合物に水分を吸着させた後、乾燥器で $150^\circ C$ に保ち水分を完全に離脱させた試料につき X 線分析を行ったが X 線の精度では確認することが出来なかった。

3-9 電気雷管による延時秒時の測定

図1に示す様な電気雷管を組立て延時秒時を測定し、Fe の影響を考察した。実験にあたって空気透過式島津直示平均粒度計で粒度を測定し、 Pb_3O_4 1.8μ 、Si 6.0μ 、Fe 4.6μ を得た。以上の試料を Pb_3O_4 : Si : Fe = 2 : 2 : 1, 3 : 3 : 4, 1 : 1 : 3, 1 : 1 : 8 の混合比により延時薬を調製した。混和方式は石川式攪拌揺潰機によつて、Si と Fe をバインダー（酢酸アミル+綿葉0.5% = 溶液60cc）と共に10分間混和した。しかる後 Pb_3O_4 を加えて $50^\circ C$ まで加温し、30分間混和して、重量として200 g 試製した。組立ての方法及び諸元は表2に示す。但し延時薬圧搾は最初 $60 kg/cm^2$ としたがバラツキが多かつたので $80 kg/cm^2$ の両方に関して延時秒時を求めた²²⁾。表2は $80 kg/cm$ の様式及び表3には延時秒時を示し、図13には両方の延時秒時を示す。

表2 電気雷管の様式

管長 (mm)	圧搾薬高 (mm)	延時薬量 (g)	エアースベイス (mm)	薬柱長 (mm)	点火玉 (mg)
44	(\bar{X}) 22.7 (R) 0.2	0.5	13.0	7.0	(\bar{X}) 3.4 (R) 1.6

表3 電気雷管による延時秒時の測定結果

Pb_3O_4 : Si : Fe (mol)	実験回数	最高値 (mS)	最低値 (mS)	平均値 (mS)	最高と最低の差 (mS)
2 : 2 : 1	8	20	8	14.5	12
3 : 3 : 4	9	106	21	62.6	85
1 : 1 : 3	10	208	140	178.1	65
1 : 1 : 8	10	81	83	64.0	49

表3、図13から解される様に Fe の含量が多い程、特に 1 : 1 : 3 の場合は、延時秒時を遅らせ、Fe の含量多く、圧搾圧力が弱い程延時秒時にバラツキが見られる。

4. 結 論

以上の結果より次の様に結論づけられる。

(1) Pb_3O_4 ~Fe-Si の混合系の反応は Pb_3O_4 及び Fe が多い程、燃焼開始温度は高温側に、又 Si が多くなると低温側に燃焼開始温度が移項する。

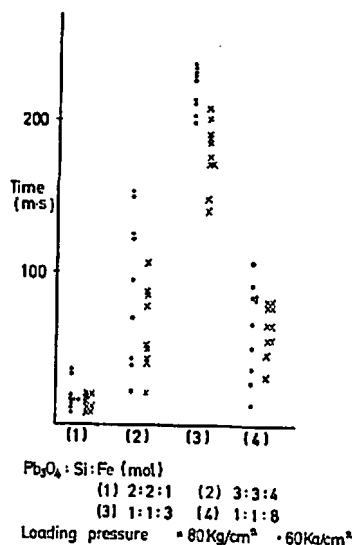


Fig. 13 Graph showing the effect of the mixtures ratio on the delay time

(2) 混合系の熱反応は三段階に分けられる様であるが、始めの第一段の Si の酸化反応は、Fe の酸化にかくれて認め難く、第二段の反応は混合比によつて発火反応に到るものと、比較的緩慢な反応をするものとに分かれ、(二段の位置で発火するものもある。) 主として SiO_2 や Pb_3O_4 等の Pb, Si, Fe の酸素酸塩で例えば、 $PbSiO_2$ 又は $PbO_2Fe_2O_3$ などの生成であり、第三段の発火燃焼反応が主反応である。

(3) 水分を吸着しやすいのは、Fe, Si, Pb_3O_4 の順であり、吸着することによつて燃焼反応は高温側にずれる。この原因は、これら Fe, Si, Pb_3O_4 と水分の反応による、生成物の反応抑制が考えられる。

(4) 電気雷管による延時秒時測定によつても、Fe の含量の多い程、延時秒時をおくらせ、又延時秒時にバラツキが見られることが判明した。本研究に際し御指導いただいた九州工大、長田教授、又電気雷管による延時秒時の測定に協力いただいた日本化薬(株)、折尾工場の空知博士及び同工場の諸氏に深く感謝の意を表する。
(工業火薬協会46年春季発表)

文 献

- 1) 例えば千谷利三, 無機化学, 産業図書 (1967) p. 60
- 2)~4) 吉永俊一, 工業火薬協会45年秋季講演要旨集 (6970) p. 60
- 5) J. W. Mellor: Comprehensive Treatise on inorganic and Theoretical Chemistry Vol. VI. p. 885
- 6) 山田正幸, 米沢純次, 工火誌, 118, 61 (1958)
- 7) 吉田銀次郎, 長田英也, 末吉正勝, 工火誌, 226,

- 38 (1952)
- 8) A. S. T. M Card 8-19
- 9) A. S. T. M Card 5-565
- 10) 久保輝一郎, 加藤誠軌, X線回折による化学分析
日刊工業 (1955) p. 167, No. 401
- 11) A. S. T. M Card 3-0344
- 12) A. S. T. M Card 3-0494
- 13) A. S. T. M Card 4-0705
- 14) A. S. T. M Card 5-061
- 15) A. S. T. M Card 5-0570
- 16) A. S. T. M Card 9-48
- 17) A. S. T. M Card 4-0686
- 18) A. S. T. M Card 4-0755
- 19) 久保輝一郎, 加藤誠軌, X線回折による化学分析
日刊工業 (1955), p. 168, No. 0423
- 20) 日本化学会稲化学便覧, 基礎工 (1966) p. 40, p. 44
- 21) 若園吉一, 工火誌, 50, 65 (1959)
- 22) 中原正二, 工火誌, 259, 80 (1961)

The Study of the Effect of the Iron on the Reaction between Minium and Ferrosilicon

By Shunichi Yoshinaga, Masaru Matumoto and Toshiyuki Nagaishi

The reaction mechanism of a delay powder consisting of minium and ferrosilicon, the effect of the iron on this reaction and the mechanism of the degradation due to absorbing water have been studied by means of the differential thermal analysis and X-ray diffraction. The combustion temperature of the delay powder was also measured.

Our results are summarized as follows.

- 1) The reaction between minium and ferrosilicon occurs in three steps.
- 2) The first step reaction is the oxidation of silicon which may occur at 440 to 450°C. In some conditions, however, the oxidation of iron is dominant.
- 3) The second reaction occurs at 520 to 550°C producing $PbO \cdot SiO_2$, $PbO \cdot 2Fe_2O_3$, etc. In this reaction, increasing the silicon content compared to minium, causes the reaction to complete.
- 4) The third reaction occurring at 610 to 630°C may be considered as the main reaction of the delay powder, which shows the rapid ignition. The products of this reaction are Pb , $PbO \cdot SiO_2$, etc.
- 5) The combustion temperature of the mixture of minium and ferrosilicon is removed to high temperature region when the content of minium and iron are richer than that of silicon.
- 6) The ability of absorbing water is stronger in silicon and iron than in minium.
- 7) The mechanism of the degradation seems to be the reaction between minium, silicon and iron, and water.
- 8) It is found that the iron in the ferrosilicon must be kept low to obtain more accurate delay time from the result of measuring the delay times of electric detonators.

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering
Kyushu Sangyo University Kashii-Tonoharu Fukuoka)