

中村英嗣**, 坂元 縁**, 原 泰毅**, 長田英世**

鉛丹-ケイ素鉄-三硫化アンチモン系延時薬の経時変化の原因は、含まれる酸化剤成分である鉛丹と還元剤成分である三硫化アンチモンの低温での酸化還元反応による硫酸塩の生成である。この際、初期の経時変化の温度依存性は大きいが、一定程度反応が進行すると生成物が以後の反応を抑制し、経時変化はほとんど進行しなくなる。従って、この特性を利用すると、経時変化のほとんど認められない延時薬の調製が可能である。

本研究では、延時薬の貯蔵時の経時変化による燃焼性の低下の原因を検討するために、モデル物質として鉛丹-ケイ素鉄-三硫化アンチモン三成分系延時薬を選んだ。実際の経時変化は室温近傍で数ヶ月あるいは数年を経て進行するが、ここでは60~98℃の実際の経時変化よりも少し高温度で加速試験を行う方法を採用し

デュボン製ESCA650型を用い、試料はアルゴン電子

〒804 北九州市戸畑区仙水町1番1号
TEL 093-871-1931 (内線447)

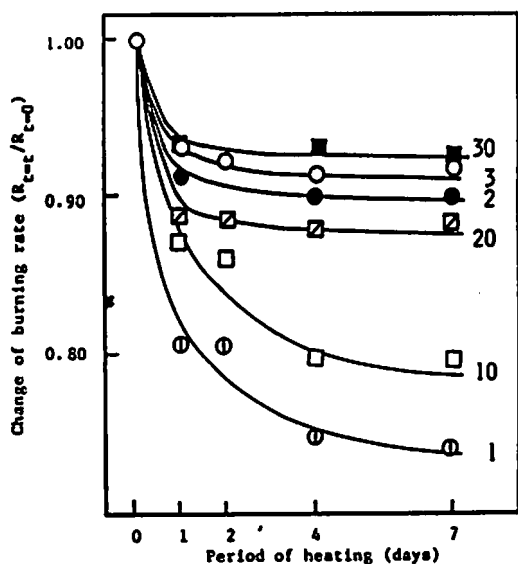


Fig. 1 Relationship between burning rate (R) and period of heating (t) for Pb_3O_4 , $FeSi$ and Sb_2S_3 delay composition
Composition of delay mixtures (by weight):
1 and 10: $Pb_3O_4/FeSi/Sb_2S_3=61/2/37$
2 and 20: $=57/6/37$
3 and 30: $=53/10/37$
Temperature: at $98^\circ C$

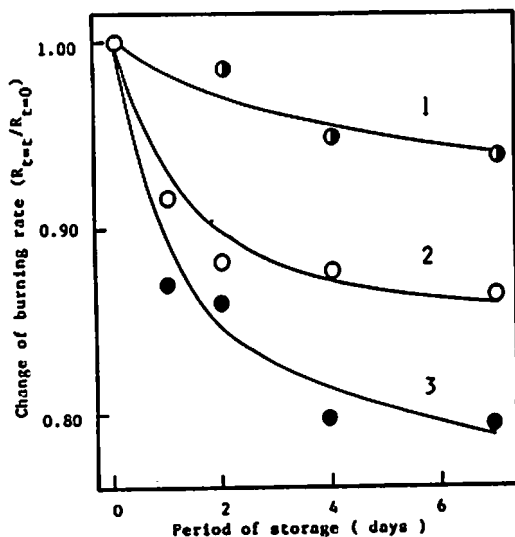


Fig. 2 Effect of storage temperature on burning rate (R) of Pb_3O_4 , $FeSi$ and Sb_2S_3 delay composition
Temperature: 1) at $60^\circ C$, 2) $80^\circ C$ and 3) $98^\circ C$, Composition of delay mixture: $Pb_3O_4/FeSi/Sb_2S_3=61/2/37$ (by weight)

ビームで5分間イオンエッチングをしたのち測定した。

2.6 燃焼速度の測定

試料を内径6mmの銅管体に直挿式により3mmの高さに圧入し、電気雷管にくみためて、 $0^\circ C$ の水中で通電後から端面までの燃焼時間をユニバーサルカウンターで測定した¹⁾。測定は日本油脂(株)美唄工場に依頼した。

3. 結果および考察

3.1 鉛丹-ケイ素鉄-三硫化アンチモン系延焼薬の経時変化

Fig. 1に、組成の異なる3種類の鉛丹-ケイ素鉄-三硫化アンチモン系延焼薬を、 $98^\circ C$ で1週間加熱して経時変化の加速試験を行った時の、加熱前の燃焼速度($R_{t=0}$)に対する経時変化後の燃焼速度($R_{t=t}$)の割合を示す。

いずれの組成の延焼薬についても燃焼速度が加熱時間とともに減少し、経時変化が認められた。しかし、その程度は組成によって異なり、鉛丹の含有量の多い組成(1)の延焼秒時は1.25倍(初めの燃焼速度の0.80倍)延びるのに対し、鉛丹含有量の少ない組成(3)では1.08倍(初めの燃焼速度の0.93倍)であった。延焼秒時の延びは延焼薬組成の影響を受けることから、加熱中の成分の経時変化によると考えられ、特に鉛丹

の関与する低温反応の寄与が示唆される。

Fig. 2に、Fig. 1での組成(1)の延焼薬を 60° 、 80° および $98^\circ C$ で加熱して経時変化の加速試験を行った場合の燃焼速度の低下に及ぼす温度の影響を示す。

燃焼速度はいずれの温度でも加熱時間とともに低下したが、その程度は温度が高い程大きく、温度依存性が認められた。また、いずれの温度でも4日目以降の低下の割合は小さく、Fig. 1で用いたその他の組成の延焼薬でも同様の結果が得られた。この結果は延焼薬の経時変化の原因となる構成成分間の反応が主として表面層近傍で起こり、以後の反応は表面の反応生成物によって抑制されることによると解釈される。上述のように、4日目以降の燃焼速度の低下の程度は温度に依らず小さいが、初期の低下の温度依存性は大きい。例えば、5%低下に要する時間は $60^\circ C$ で5日、 $80^\circ C$ で20時間、 $98^\circ C$ で8時間であった。この初期の経時変化は温度依存性が大きいことから、その律速過程は表面における化学反応であると推定される。

Fig. 3に、組成(3)の延焼薬を $98^\circ C$ で所定の時間加熱したのちに冷却して、不活性ガス中で熱分析を行った結果を示す。

加熱しない延焼薬は $280^\circ \sim 500^\circ C$ で鉛丹と三硫化アンチモンの反応によるほゞ2つの発熱ピークを、 $500^\circ \sim 570^\circ C$ でこの延焼薬系の主反応である残存する鉛丹とケイ素鉄の反応による大きな鋭い発熱ピークを示す

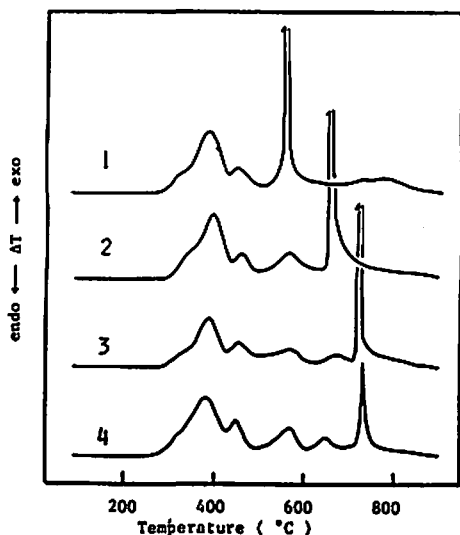


Fig. 3 DTA curves of Pb_3O_4 , FeSi and Sb_2S_3 delay composition after aging at 98°C
Composition of delay mixture: $\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{FeSi}/\text{Sb}_2\text{S}_3=53/10/37$ (by weight), period of aging: 1) 0 day, 2) 1 day, 3) 2 days and 4) 7 days

4.5). 1～7日間加温することによって経時変化のため、示差熱分析曲線は複雑に変化する。すなわち、500、～700℃でさらに小さな1～2個の発熱ピークを示したのちに、大きい発熱ピークを示すが、この発熱ピークの温度は徐々に高温側にずれ、7日後にはピーク高さも著しく減少した。

3.2 鉛丹-ケイ素鉄-三硫化アンチモン系延時薬の経時変化の原因

3.1で、鉛丹-ケイ素鉄-三硫化アンチモン系延時薬を $60^\circ\sim 98^\circ\text{C}$ の温度で加温すると経時変化を起こすことが判った。これは、(1) 加温による構成成分の分解または(2) 構成成分中の酸化剤と還元剤の2～3成分相互間の酸化還元反応によると考えられる。そこで、鉛丹、ケイ素鉄および三硫化アンチモンをそれぞれ単独で 98°C で4日間加温後に、加温しないその他の2成分を添加して延時薬として、その燃焼速度を測定した結果を表1の第2～4列に示す。単独成分の加温による燃焼速度の変化は $-1.30\sim +2.50\%$ と小さく、

(1) の理由による影響は少ないと考えられる。次に、鉛丹とケイ素鉄、鉛丹と三硫化アンチモンおよび三硫化アンチモンとケイ素鉄の二成分系を 98°C で4日間加温した後に冷却して、残りの第3成分を添加して組成(2)の延時薬とした時の燃焼速度の加温しない延時薬のそれに対する変化率を表1の第5～7列に示す。鉛丹とケイ素鉄および三硫化アンチモンとケイ素鉄を

予備加温した時の燃焼速度の変化率は $-2.50\sim +1.30\%$ で、予備加温の燃焼速度の変化に及ぼす影響は認められなかった。これに対して、鉛丹と三硫化アンチモン混合物を予備加温した場合の燃焼速度の変化率は -11.3% と大きく減少した。この鉛丹と三硫化アンチモンの予備加温の燃焼速度に及ぼす影響はFig. 1での組成(1)では -36.2% で、組成(3)では -27.4% であった。以上の結果より、この三成分系延時薬の経時変化は含まれる酸化剤成分である鉛丹と還元剤成分である三硫化アンチモンの低温での酸化還元反応に起因すると推定される。

鉛丹-ケイ素鉄-三硫化アンチモン系延時薬の燃焼速度の低下の原因は鉛丹と三硫化アンチモンの反応であることが判った。Fig. 1の低温加温の燃焼速度に及ぼす影響は組成(2)では3日目以後は小さい。従って、鉛丹と三硫化アンチモンを 98°C で反応させると3日程度で表面の生成物層が形成され、以後の反応は抑制されることが判る。この結果は、(1) 鉛丹と三硫化アンチモンを延時薬調製に先立って予備加温することにより、或は(2) 鉛丹や三硫化アンチモン粒子の表面を薄膜で被覆することにより経時変化の少ない延時薬調製の可能性を示唆する。そこで、(1) につい

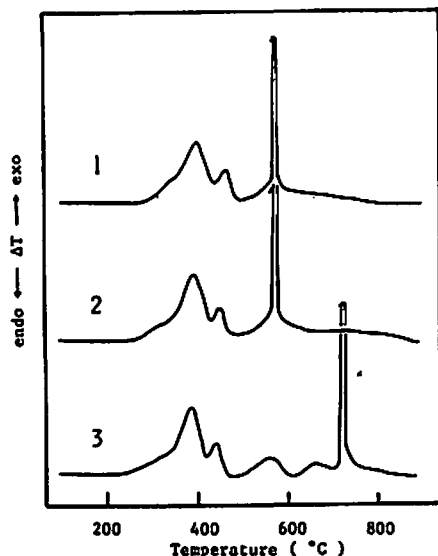


Fig. 4 Effect of preheating on DTA curves of the mixtures of Pb_3O_4 , FeSi and Sb_2S_3
Sample: 1) the mixture of Pb_3O_4 and FeSi is preheated at 98°C for 4 days and then delay powder is prepared by adding Sb_2S_3 , 2) the mixture of FeSi and Sb_2S_3 is preheated, 3) the mixture of Sb_2S_3 and Pb_3O_4 is preheated, composition: $\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{FeSi}/\text{Sb}_2\text{S}_3=57/6/37$ (by weight)

て以下の実験を行ないこれを確認した。すなわち、鉛丹と三硫化アンチモンを98℃で3日間予備加熱して冷却後にケイ素鉄を加えて組成(2)の延時薬を調製し、この延時薬を98℃で4日間加熱したのち燃焼速度を測定した。4日間加熱後の延時薬の燃焼速度の減少は加熱しないものの2.5%以下で、その減少の程度は予備加熱しない延時薬の11.3%より著しく小さかった。

次に、この延時薬成分の低温反応による経時変化の熱反応性に及ぼす影響を表1で行ったと同様の方法で検討した。Fig.4は、鉛丹とケイ素鉄(1)、ケイ素鉄と三硫化アンチモン(2)および鉛丹と三硫化アンチモン(3)を98℃で4日間予備加熱し、冷却後に他の一成分を加えて組成(2)の延時薬とした試料の熱分析の結果を示す。

鉛丹とケイ素鉄およびケイ素鉄と三硫化アンチモン系では、予備加熱した時の熱分析曲線は加熱なしで混合した試料と変りなかった。これに対し、鉛丹と三硫化アンチモンを予備加熱した試料では、480°~700℃で2つの新しい発熱ピークを示し、ケイ素鉄の酸化反応による発熱ピークも高温側に移動するなど熱挙動は前二者とは異なり、予備加熱の影響が認められた。この示差熱分析曲線は、組成(2)を98℃で2~7日間加熱した場合の結果(Fig.3)と類似している。

3.3 鉛丹と三硫化アンチモンの反応

鉛丹-ケイ素鉄-三硫化アンチモン系延時薬はその成分中の鉛丹と三硫化アンチモンの低温での酸化還元反応によって経時変化することが判った。そこで、この低温反応の生成物を同定する目的で、鉛丹と三硫化アンチモンを98℃で10日間加熱して、冷却後に粉末X線回折を行った。加熱後の粉末X線回折図には、鉛丹と三硫化アンチモン以外の新しい回折線は認められなかった。また、これらの回折線の位置のシフトや判値幅の広がりも認められなかった。しかし、鉛丹と三硫化アンチモンの回折線の相対強度は徐々に小さくなった。Fig.5に、鉛丹と三硫化アンチモンを加熱した場合の鉛丹(211面)および三硫化アンチモン(221面)の回折線の相対強度の時間変化を、鉛丹とケイ素鉄の場合の結果と一緒に示す。ケイ素鉄と三硫化アンチモンの二成分混合物を加熱しても変化は認められなかった。鉛丹と三硫化アンチモン系での回折線の強度の低下は鉛丹と三硫化アンチモンの化学反応による結晶構造破壊のためと考えられる。

次に、内径6mmの石英管にまず鉛丹を充填密度1.2g/cm³で、つづいて三硫化アンチモンを0.3g/cm³でそれぞれ圧填して、鉛丹と三硫化アンチモンの界面を作り、これを98℃で加熱して、(1)両成分の接触界面での生成物の検討および(2)界面を通しての両成分の

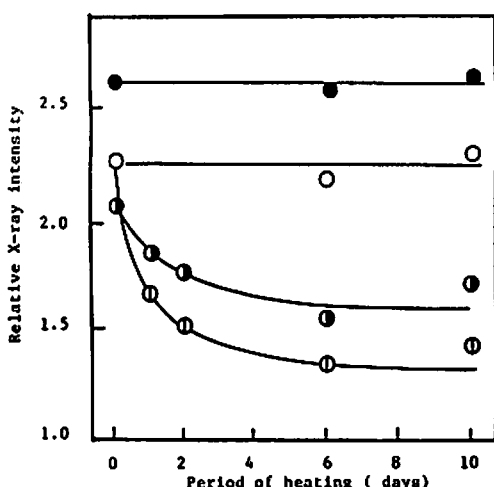


Fig. 5 Reaction of Pb_3O_4 -FeSi and Pb_3O_4 - Sb_2S_3 mixtures at 98°C examined by X-ray powder diffraction

①: relative X-ray intensity of Pb_3O_4 for Pb_3O_4 (20 wt%) and Sb_2S_3 (80 wt%) mixture, ②: Pb_3O_4 for Pb_3O_4 (20 wt%) and FeSi (80 wt%), ●: FeSi for Pb_3O_4 and FeSi, ○: Sb_2S_3 for Pb_3O_4 and Sb_2S_3

拡散の様子を観察した。

加熱後の2日目から、界面より鉛丹側が黒色に変色し、この変色域は日数とともに広がった。外見上は三硫化アンチモンが拡散しているように見え、この変色域を以後拡散層と呼ぶことにする。3ヶ月加熱後の試料について、鉛丹層、拡散層および三硫化アンチモン層の粉末X線回折、赤外吸収スペクトルおよびX線光電子分光により反応生成物の検討を行った。拡散層の粉末X線回折では鉛丹の回折線の強度は低下したが、新しい回折線の出現は認められず、回折線の位置のシフトや判値幅の増加も認められなかった。Fig.6に、鉛丹層、拡散層および三硫化アンチモン層での鉛とアンチモンのESCAスペクトルを示す。鉛の4f電子の結合エネルギーは鉛丹層で137.6eVであるのに対し、拡散層では138.7eVと高エネルギー側にシフトした。アンチモンの4f電子の結合エネルギーは三硫化アンチモン層では528.8eVで、拡散層では530.3eV(鉛丹に近い層では530.1eV)と同様に高エネルギー側にシフトした。いずれの元素に関してもその結合エネルギーが変化することから、拡散層では鉛とアンチモンの結合状態の変化が示唆される。

Fig.7に、鉛丹層、拡散層および三硫化アンチモン層の赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。鉛丹層および三硫化アンチモン層はそれぞれ反応前と同じスペクトルを示した。これに対して、拡散層では1100cm⁻¹

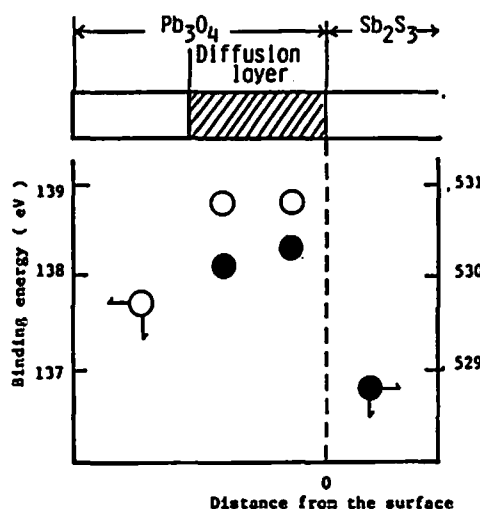


Fig. 6 Binding energy of lead and antimony from ESCA spectra after diffusion through Pb_3O_4 - Sb_2S_3 interface
○: Pb in Pb_3O_4 , ●: Sb in Sb_2S_3

および 620cm^{-1} に硫酸根に特徴的なピークが認められ、硫酸塩の生成が確認された。さらに、この吸収スペクトルは硫酸鉛のそれと良く一致し、拡散層での生成物は硫酸鉛と考えられる。

4. 結 論

鉛丹-ケイ素鉄-三硫化アンチモンから成る三成分系延時薬を長時間放置すると経時変化を起して燃焼速度は低下する。この経時変化の原因は、含まれる酸化剤成分である鉛丹と還元剤成分である三硫化アンチモンの低温での酸化還元反応による硫酸塩の生成によるものである。

燃焼速度の低下の程度は三成分の組成によって異なり、また初期の経時変化は加温の温度が高くなると大きくなるなど温度依存性が認められた。しかし、経時

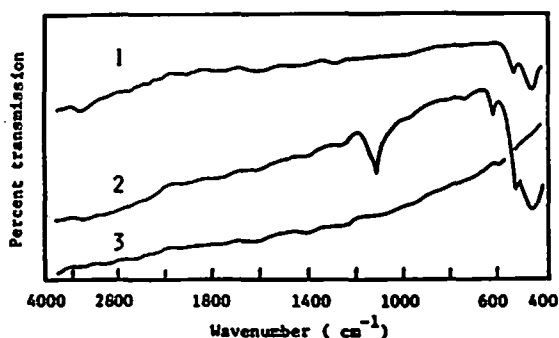


Fig. 7 IR spectra of Pb_3O_4 layer (1), diffusion layer (2) and Sb_2S_3 layer (3) after heating for three months at 98°C

変化が一定程度進行すると、反応生成物が以後の反応の進行を抑制する。この経時変化の反応の特性を利用すると、すなわち鉛丹と三硫化アンチモンを予備加温して冷却したのちケイ素鉄を加えて延時薬を調製すると、経時変化の少ない延時薬の調製が可能である。

謝 辞

本研究の遂行に当り、各種試料の提供および燃焼速度の測定に協力して頂いた日本油脂（株）美唄工場坂口道明氏、長野正登氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) F. B. Pollard and J. M. Arnold Jr., "Aerospace Ordnance Handbook", Prentice Hall Inc. (1966)p269
- 2) 日本工業規格, JIS K1457, 日本規格協会 (1970)
- 3) 長野正登, 山本洋一, 坂口道明, 工業火薬, 44 (No. 5), 302 (1983)
- 4) 吉永俊一, 松本勝, 永石俊幸, 工業火薬, 33 (No. 4), 199 (1972)
- 5) 吉永俊一, 松本勝, 永石俊幸, 工業火薬, 34 (No. 1), 41 (1973)

Reaction of Red Lead-Ferrosilicone-Antimony (III)
Sulfide Delay Compositions at Low Temperatures*

by Hidetsugu NAKAMURA**, Midori SAKAMOTO**,
Yasutake HARA** and Hideyo OSADA**

It was noticed that long-term storage changed burning characteristics of a delay composition such as burning time. One of the reason for this change is considered as a low temperature reaction between ingredients. In this report, in order to clarify the reason of this storage instability the mixtures of red lead, ferrosilicone and antimony (III) sulfide were selected as a model delay composition and the reaction of this delay composition at low temperatures was studied.

The reason for burning rate prolongation of red lead-ferrosilicone-antimony (III) sulfide delay mixtures in storage is considered to be formation of sulfate owing to the reaction of oxidant red lead with antimony (III) sulfide. Initial burning rate prolongation depends strongly on the storage temperature, but this prolongation ceases due to restraining effect of forming sulfate on further reaction after the advancement of the reaction to some extent. Therefore, utilizing this reaction characteristics, it is possible to prepare the delay composition which exhibits little burning time prolongation.

*Study on Reactivity of Row and Processed Materials of Explosive Mixture

(**Department of Environmental Science, Kyushu Institute of Technology,
Sensui-Machi, Tobata-Ku, Kitakyushu-shi, Japan)

ニュース

本田技研工業、エアバッグ開発

本田技研工業は車の衝突時に、運転者の顔面衝撃を和らげる保護装置、エアバッグを開発したと1月28日発表した。エアバッグシステムは、西ドイツのベンツなどがすでに採用しているが日本メーカーでは初めてである。

このエアバッグシステムは、衝撃を感知する四個のセンサー、ハンドル中央部に収納された窒素ガス

発生装置（インフレーター）とナイロン製のエアバッグ（容量約60リットル）などで構成されている。衝撃によるセンサー信号により同時に点火装置が作動し、火薬に着火し、固体燃料が反応し窒素ガスを発生して、瞬時にエアバッグを膨らませ、顔面を受け止める。衝突時からエアバッグが膨らむまでの時間は約0.03～0.06秒程度である。

出典：読売新聞、日本経済新聞、1月29日