

鉛丹-酸化銅(Ⅱ)-マグナリウム混合物の熱挙動

—発音体の研究(第2報)—

古賀道生*, 松本 勝*, 宮原 章**, 吉永俊一*

鉛丹とマグナリウムは重量比9:1の割合で混合して、煙火工業では発音剤として使用されている。本研究では、この混合物に酸化銅を加えた三成分混合物の発音剤としての可能性を検討するために、その熱分析および発音反応の実験を行い、以下の結果を得た。

- (1) 鉛丹とマグナリウムに酸化銅を添加した三成分系では、酸化銅の比率が5%から25%まで発音を生じた。したがって、鉛丹の混合比を現在の混合比90%から65%まで減少させることができる。
- (2) 三成分発音剤で酸化銅含量が25%までは鉛丹とマグナリウムの反応熱で生成した酸化鉛がガス化することにより発音する。
- (3) 酸化鉛と酸化銅混合物を使用した発音剤の発音をする条件は、その共融温度が酸化鉛の融点近くにあることである。

1. 緒 言

前報で、現在煙火用発音剤として使用されている鉛丹(Pb_3O_4)とマグナリウム(Mg/Al)の9:1混合物(重量比)の発音機構について検討を行った^{1), 2)}。しかし、鉛酸化物は環境的に有害な金属であり、今後使用が禁止されることが予想される³⁾。

本研究では、従来の発音剤の発音機構の解明を行うとともに、併せて金属酸化物の酸化銅(Ⅱ)を添加することにより有害な鉛丹の混合率を低下させて発音を生じさせることを目的とした。

2. 実 験

2.1 試 料

鉛丹は片山化学工業(株)製、試薬特級、純度98.5%、平均粒子径 $3.4\mu m$ を使用した。マグナリウムは、みのり化成製のマグナリウム(Mg/Al=7:3重量比)、平均粒子径 $0.295\mu m$ を使用した。酸化銅(Ⅱ)(CuO)は片山化学工業(株)製、試薬特級99.9%、平均粒子径 $12\mu m$ を使用した。

1996年3月25日受理

*九州産業大学工学部工業化学科
〒813 福岡市東区松香台2-3-1
TEL 092-673-5668
Fax 092-673-5699

** (社)日本煙火協会検査所
〒441-11 愛知県豊橋市石巻西川町字吉祥18-17
TEL 0532-88-5581

発音剤試料は鉛丹:マグナリウム:酸化銅を粉末で重量比を変え混合し調整した。

2.2 実験方法

熱分析はセイコー電子工業(株)製、示差熱-熱重量同時測定装置、TG/DTA-3000, SSC5000TAステーションを用いて行い、昇温速度 $10^\circ C/min$ で測定した。

反応後の残留物の定性には理学電機工業(株)製、粉末X線回折装置ガイガーフレックスRADⅢAを使用した。加熱によるガス発生量はガスビュレット法で測定した。

融点の測定は、共栄理化学店製ホットサーモカップル装置を使用した。Fig.1にホットサーモカップルの概略図を示す。

ホットサーモカップルは白金と白金ロジウムの熱電対に温度を測定しながら通電し発熱させる機器である⁴⁾。利点としては、炉内の容積が200mlと小さく温度が均一になる、金属酸化物の融解が目で確認できる、フィラメントが小さいため使用する試料が少量でよい、昇温速度が大きくて多数の試料を測定するときに時間の節約になるなどがある。

発音現象は、試料が入った舟形セルをガスバーナーで加熱し確認した。発生する音の測定は、松下電気工業(株)製のVS3310シグナルチャンネルFFTアナライザーを使用し、発生音の大きさを測定した。

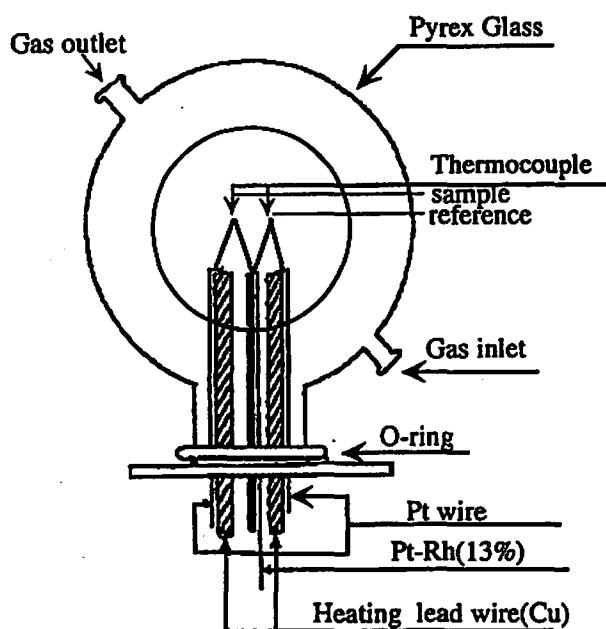


Fig. 1 Apparatus of hot thermocouple

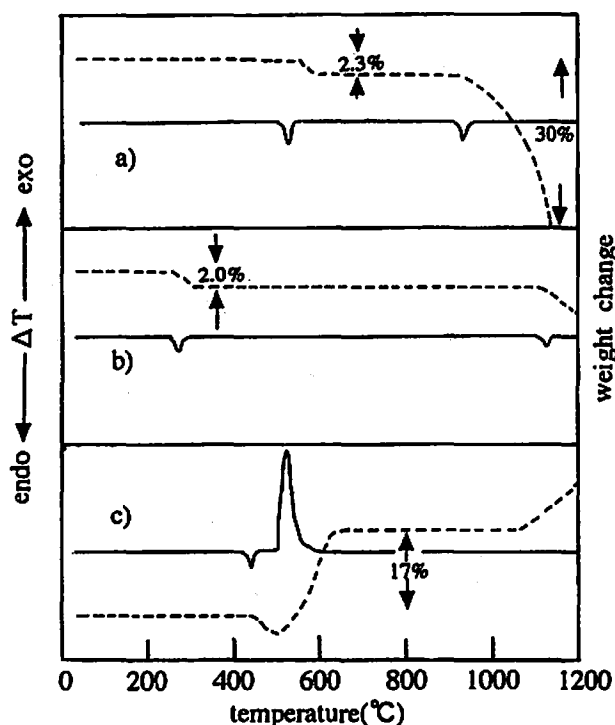


Fig. 2 DTA and TG curves of Pb_3O_4 , CuO and Mg/Al
sample weight; 10mg, heating rate; $10^\circ\text{C}/\text{min.}$,
Sample; a) Pb_3O_4 , b) CuO , c) Mg/Al ,
---- TG ——— DTA

3. 結果及び考察

3.1 発音剤の熱反応性

発音機構を明確にするために、発音剤試料の成分である、鉛丹、酸化銅(II)の熱分析の結果をFig. 2に示す。酸化銅(II)(融点; 1236°C)は他の金属酸化物、

Table 1 Melting point and boiling point data for various metals and metal oxides

	melting point	boiling point
PbO	886°C	1470°C
Pb_3O_4	Pb_3O_4 changes to PbO over 550°C	
Al	660°C	2490°C
Al_2O_3	2015°C	
MgO	2826°C	2970°C
Mg	649°C	3600°C
CuO	1236°C	

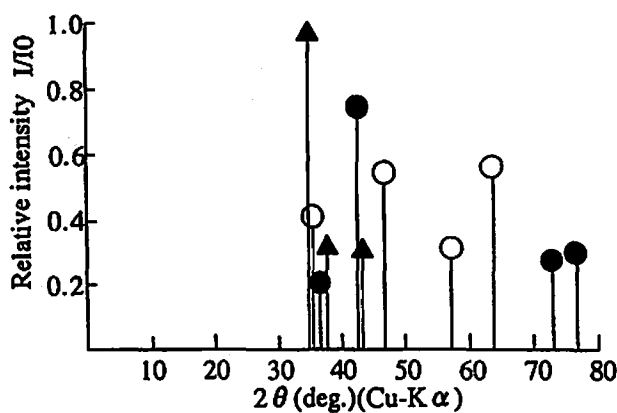


Fig. 3 X-ray powder diffraction of Mg/Al at 600°C
●; MgO , ▲; MgAlO , ○; MgAl_2O_4

例えば酸化ニッケル(NiO , 融点; 1900°C), 酸化亜鉛(ZnO , 融点; 1975°C)より融点が低くガス化しやすいと考えられるため使用した。鉛丹は 600°C で酸化鉛(II)と酸素に分解し、生成した酸化鉛(II)は 886°C 付近で融解し、徐々に重量減少を起こす(Fig. 2)。この重量減少は酸化鉛(II)の蒸発であると考えられる。マグナリウムは空气中で加熱するとDTAで 550°C で急激な発熱反応を起すが、これはマグナリウム中のマグネシウム(Mg)の酸化によるものであることがX線回折から確認された(Fig. 3)。酸化銅(II)は 1200°C まで変化が認められず、熱的に安定である。

以上3種の単体の熱的特性から、発音はマグナリウム中のマグネシウムの酸化熱で鉛丹の分解で生成した酸化鉛(II)が液化され、その後蒸発して酸化皮膜で覆われたアルミニウムと反応を起こし、そのときに酸化皮膜を破壊するために音を発生するものと考えられる⁵⁾。よって、発音現象はマグネシウムの酸化熱でガス化される金属酸化物と酸化皮膜で覆われたアルミニウムを反応させることにより起こるものと考えられる。しかし、蒸発温度は測定困難なので、以後は関連のあ

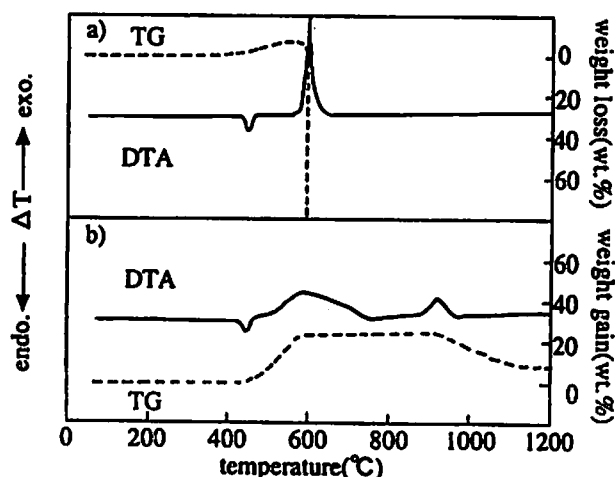


Fig. 4 DTA and TG curves of Pb_3O_4 -Mg/Al and CuO-Mg/Al mixtures sample; a) Pb_3O_4 -Mg/Al=9:1 by wt., b) CuO-Mg/Al=7:3, sample weight;10mg, heating rate;10°C/min.

る融点について検討した。

Fig. 4に鉛丹とマグナリウムおよび酸化銅(Ⅱ)とマグナリウムの各混合物について熱分析の結果を示す。Fig. 4 a)の鉛丹とマグナリウムのDTAは420°C付近にマグナリウムの共融点である吸熱ピークが認められる。580°Cの急激な発熱ピークはマグナリウム中のマグネシウムの酸化による。TGでは580°Cで急激な重量減少を示すが、これはテルミット反応の激しい反応により試料がふきこぼれたためと考えられる。次に酸化剤として酸化銅(Ⅱ)を用い、鉛丹との反応を検討した。Fig. 4 b)の酸化銅(Ⅱ)とマグナリウムのDTAより、マグナリウムは420°Cのマグナリウムの共融の後、徐々に発熱を開始している。これはマグナリウムの酸化による発熱で、TGでも同温度から重量増加も認められる。このように鉛丹を含まない試料ではテルミット反応を起こさず、マグナリウムの酸化反応による発熱反応と重量増加が認められるだけであった。以上のことから、(1)鉛丹の分解で生じた酸化鉛(Ⅱ)はマグナリウムの酸化熱で蒸発し、酸化皮膜で覆われたアルミニウムとテルミット反応を起こすこと、および(2)酸化銅(Ⅱ)とマグナリウムの混合物中の酸化銅(Ⅱ)はマグナリウムの酸化による発熱では蒸発しないことが判明した(Fig. 5)。これは、酸化銅(Ⅱ)の融点が高くマグナリウムの酸化による熱量だけでは蒸発しない⁶⁾ことによる。したがって、以後の実験では鉛丹と酸化銅(Ⅱ)の混合物をマグナリウムの酸化剤として使用する。

次に、ホットサーモカップル装置を使用し鉛丹と酸化銅(Ⅱ)の混合物の融点を測定し、その結果をFig.

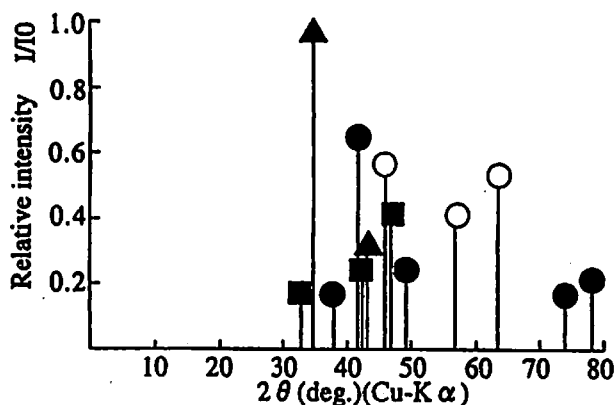


Fig. 5 X-ray powder diffraction of CuO-Mg/Al mixture heated up to 600°C
●:MgO, ▲:MgAlO, ○:MgAl₂O₄, ■:CuO

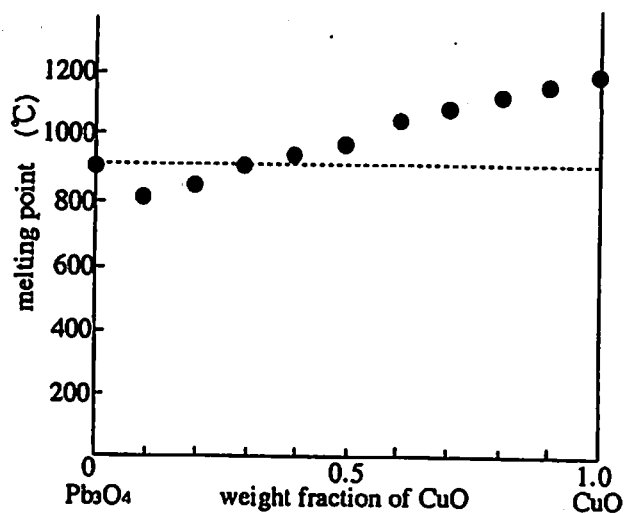


Fig. 6 Melting point of Pb_3O_4 -CuO mixtures

6に示す。実際は沸点を求めるべきであるが、沸点は不明確であり、沸点に関係のある融点について検討した。Fig. 6より、混合物の融点は鉛丹の含有率が75%(CuOの含有率が25重量%)まではほとんど融点に変化はなかった。したがって、以後の実験では酸化剤として鉛丹と酸化銅(Ⅱ)の混合物を使用してマグナリウムとの反応について検討する。

3.2 鉛丹、酸化銅(Ⅱ)、マグナリウム三成分系混合物の発音およびガス発生

鉛丹、酸化銅(Ⅱ)、マグナリウム三成分系混合試料の各混合比における発音の有無を確認し、ダイアグラム上に記したものをFig. 7に示す。Fig. 7より、鉛丹とマグナリウムの比が90:10(重量比)の時に大きな破裂音を生じた(この混合比は従来の発音体の混合比である)。酸化銅(Ⅱ)が混在する三成分系では鉛丹:酸化銅(Ⅱ):マグナリウム=80:10:10, 70:20:10および65:25:10で大きな破裂音を示した。

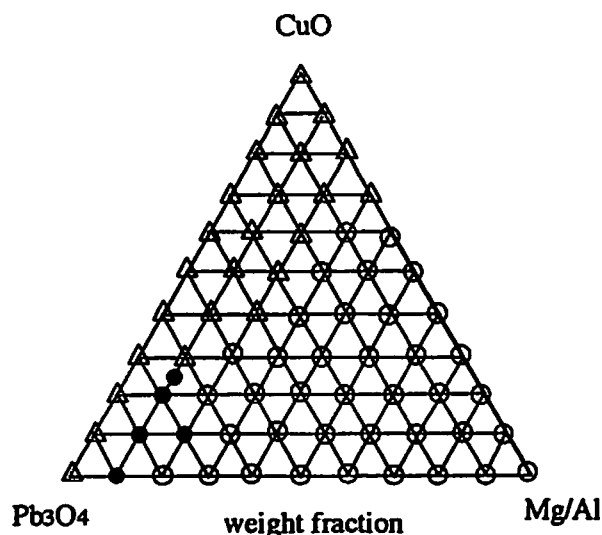


Fig. 7 Explosive composition for the system Pb_3O_4 - CuO - Mg/Al
 ●; explosive noise, ○; a large flash, △; no explosion

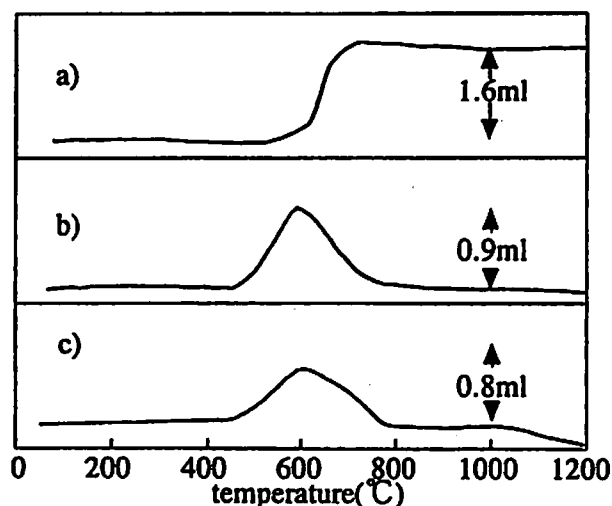


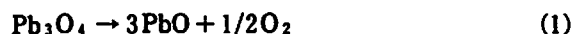
Fig. 8 Amount of gas evolved for the reaction of Pb_3O_4 , Mg/Al and CuO mixtures in air
 sample weight; 100mg, heating rate; 10°C/min.
 a) Pb_3O_4 , b) Pb_3O_4 : Mg/Al =9:1 (by wt.),
 c) Pb_3O_4 : Mg/Al : CuO =6.5:1:2.5 (by wt.)

このように三成分系では、鉛丹の比率が90から65へと25だけ減少できることが判った。

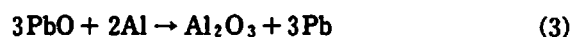
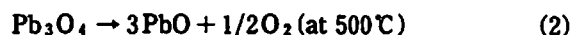
以上のように、酸化銅(II)を添加した三成分系では鉛丹の混合比率が25%減少でき、環境的に向上が認められた。

ガス発生については発音現象と密接な関係があると考えられる。そこで、ガスビュレット法⁷⁾によりガス発生量を測定し、従来の二成分系と酸化銅(II)を混合した三成分系について検討した(Fig. 8)。Fig. 8より、鉛丹では530℃付近より徐々にガス発生を示し、

580℃で急激なガス発生を示した。この急激なガス発生温度の580℃はFig. 2のTGの重量減少開始温度と一致し、(1)式に基づく鉛丹の分解によるガス発生であることが確認できる。



次に、鉛丹とマグナリウムの混合物では480℃付近から徐々にガス発生を示し、580℃からガス量の減少を示した、この580℃からの減少は、マグナリウムが酸化されるときにビュレット内の空気中の酸素を消費したためと考えられる。その後、鉛丹の分解による酸化鉛(II)の生成時の酸素の発生が考えられるが、580℃でのガス発生は認められなかった。これは、酸化鉛(II)が生成し酸素が発生した瞬間にマグナリウムの酸化に酸素が消費されるものと考えられる。マグナリウムの酸化による大量の酸化熱のため酸化鉛(II)のガス化が起ると考えられるが、この温度でもガス発生は認められなかった、これも酸化鉛(II)がガス化した瞬間に酸化皮膜で覆われた未反応のアルミニウムと反応したためと考えられる。酸化銅(II)を添加した三成分系でも二成分系と同様に酸化還元反応が起こると考えられる。すなわち、マグナリウムの酸化に鉛丹から生成する酸素が消費され、またマグナリウムの酸化熱で生成した酸化鉛(II)ガスもアルミニウムとの反応に消費されるためガス発生には寄与しないものと考えられる。上述の結果より、二成分系同様三成分系でも発音現象の主反応は次の(2)および(3)式と考えられる。



反応終了後の残留物の粉末X線回折では銅および銅化合物の存在は確認できず、酸化銅(II)は反応せずそのままであった。上記反応において酸化銅(II)は触媒的な役割を果たしたものと考えられる。

3.3 発音、発火および発煙現象

Table 2に、二成分及び三成分系の発音実験の結果を示す。Table 2より、二成分系(Pb_3O_4 と Mg/Al)では鉛丹：マグナリウム=90：10で発音を生じただけであったが、酸化銅(II)を添加した三成分系では、酸化銅(II)の比率が25%まで発音を生じ、鉛丹の含有量を25%だけ減少できる。また、酸化銅(II)とマグナリウムの混合物では発音は生じず、明るく光るだけであった。次に、発音を生じた鉛丹とマグナリウムの90：10混合物と鉛丹、マグナリウムおよび酸化銅(II)の65：10：25の混合物の発音をFFTアナライザーで測定した結果をFig. 9に示す。両混合物とも発

Table 2 Noise test of magalium and metal oxide mixtures on heating

Composition (wt%)	Effect
Pb_3O_4 (90%) + Mg/Al (10%)	a loud explosive noise at 590°C
Pb_3O_4 (90%) + Mg (10%)	a large flash, but did not explode
Pb_3O_4 (90%) + Al (10%)	nothing
CuO (90%) + Mg/Al (10%)	nothing
CuO (70%) + Mg/Al (30%)	a large flash, but did not explode
CuO (60%) + Pb_3O_4 (30%) + Mg/Al (10%)	a large flash, but did not explode
CuO (50%) + Pb_3O_4 (40%) + Mg/Al (10%)	a large flash, but did not explode
CuO (40%) + Pb_3O_4 (50%) + Mg/Al (10%)	a large flash, but did not explode
CuO (30%) + Pb_3O_4 (60%) + Mg/Al (10%)	a large flash, but did not explode
CuO (25%) + Pb_3O_4 (65%) + Mg/Al (10%)	a loud explosive noise at 590°C
CuO (20%) + Pb_3O_4 (70%) + Mg/Al (10%)	a loud explosive noise at 590°C
CuO (15%) + Pb_3O_4 (75%) + Mg/Al (10%)	a loud explosive noise at 590°C
CuO (10%) + Pb_3O_4 (80%) + Mg/Al (10%)	a loud explosive noise at 590°C
CuO (5%) + Pb_3O_4 (85%) + Mg/Al (10%)	a loud explosive noise at 590°C

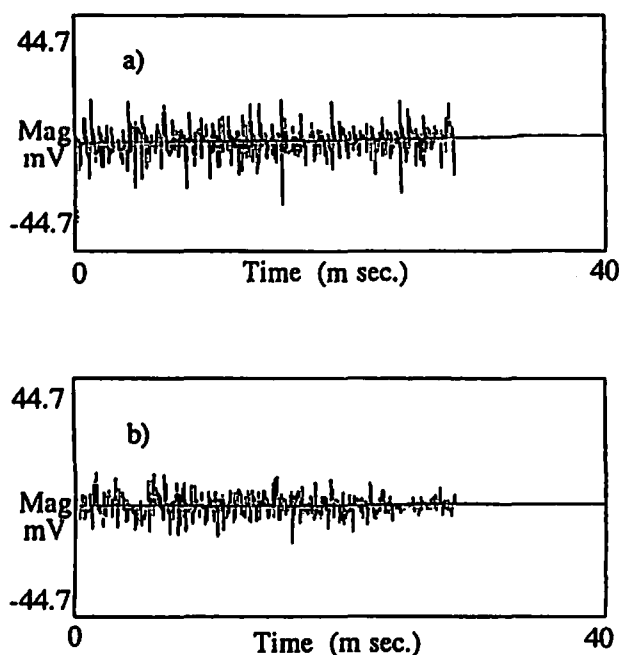


Fig. 9 Noise level by FFT analyzer for Pb_3O_4 -Mg/Al and Pb_3O_4 -CuO-Mg/Al mixtures
Composition; a) Pb_3O_4 -Mg/Al=9:1 (by wt.),
b) Pb_3O_4 -CuO-Mg/Al=6.5:2.5:1 (by wt.)

音の大きさはほとんど変わらず、また連続する破裂音が認められた。爆発音であれば、波形は減衰形であるので、この粉体混合物では瞬間的な爆発反応は起さない。

3.4 発音機構

Fig.10に、鉛丹とマグナリウムの爆発反応について図解する。Fig.10 (a) の室温で混合された鉛丹とマグナリウムは加熱により空気中の酸素で酸化され、その

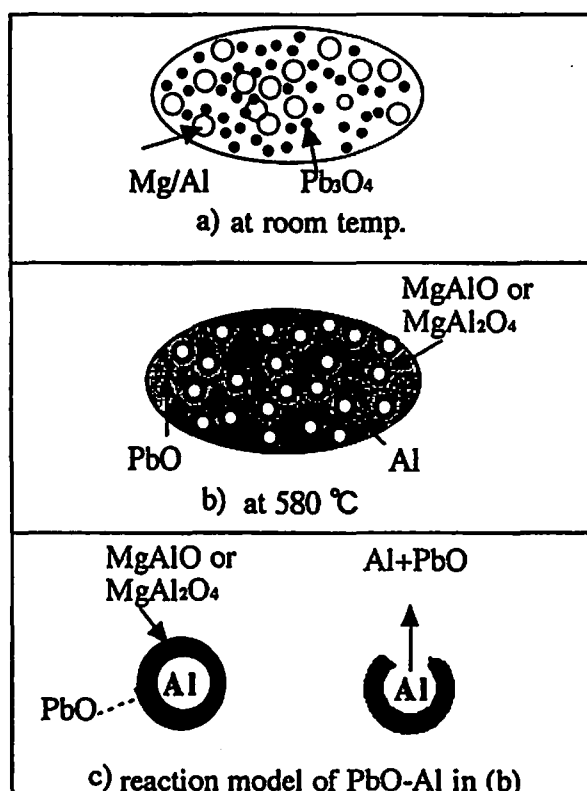


Fig. 10 Reaction model of Pb_3O_4 -Mg/Al sound composition

酸化熱で鉛丹を分解し酸化鉛(II)を生成し、生成した酸化鉛(II)は加熱され、ガス化する (Fig.10b)。ガス化した酸化鉛(II)は酸化皮膜 (MgAlO , MgAl_2O_4) で覆われたアルミニウムと激しく反応し、そのときに酸化皮膜を破壊する (Fig.10c)。酸化銅(II)を含んだ三成分系でも鉛丹-マグナリウムの二成分と同様にガス化し酸化皮膜で覆われたアルミニウムと反応する。

残留物の粉末X線回折では酸化銅(Ⅱ)は還元されな
い酸化銅(Ⅱ)のままであった。

以上のように、酸化銅(Ⅱ)を添加した三成分系で
は鉛丹の混合比率を25%減少させても発音を生じる
ことが認められた。

4. 結 論

以上の結果より以下のことが結論される。

- (1) 鉛丹とマグナリウムの重量比9:1の混合物を加
熱すると、590℃付近で激しい音を発し、爆発す
る。この590℃の反応はアルミニウムと酸化鉛
(Ⅱ)の酸化還元反応(テルミット反応)である。
- (2) 鉛丹とマグナリウムに酸化銅を添加した三成分系
では、酸化銅の比率を5%から25%まで発音を
生じた。そのときの混合比は鉛丹:酸化銅(Ⅱ):
マグナリウム=65:25:10であった。酸化銅(Ⅱ)
30%以上の添加では発煙もしくは燃焼だけであっ
た。
- (3) 酸化銅(Ⅱ)は25%の含有量までは酸化鉛(Ⅱ)と

マグナリウムの酸化還元反応熱でガス化するが、
それ以上の含有量ではガス化せず発音現象は起
こらない。

- (4) 発音をする条件はマグナリウムの酸化熱で蒸発す
る金属酸化物を使用することである。

文 献

- 1) 古賀道生, 松本勝, 永石俊幸, 吉永俊一, 火薬学
会誌, 55 (No. 2) 80, (1994)
- 2) 古賀道生, 松本勝, 吉永俊一, 九州産業大学工学
部研究報告, 28, 75 (1991)
- 3) 和田攻, 沼田眞, 荒木峻, 「環境科学事典」, (1985)
東京化学同人, p882
- 4) R. A. Mercer, R. P. Miller, J. Sci. Instrum., 40,
352 (1963)
- 5) 木村真, 「工業火薬辞典」, (1978), 白亜書房, p253
- 6) 日本化学会編, 「化学便覧」(1984), 丸善, p.127
- 7) 化学実験操作法便覧編集委員会編, 「化学実験操
作法便覧」, (1979), 誠文堂新光社, p109

Thermal behavior for mixtures of red lead, copper oxide and magnalium

by Michio KOGA* Masaru MATSUMOTO* Akira MIYAHARA**
and Shunichi YOSHINAGA*

A mixture of red lead and magnalium (weight ratio of 9:1) has been used as sound com-
positions of fireworks. In this study, sound compositions of the mixtures of red lead, copper
oxide and magnalium instead of the above binary composition are studied by the method of
thermal analysis et.al to discuss the sound producing mechanism, and following results are
obtained.

- 1) The mixtures of red lead, copper oxide and magnalium produced sound when the con-
tent of copper oxide is in from 5% to 25wt.%. This makes possible the decrease of red
lead content by 25wt.%.
- 2) The sound producing mechanism is deduced to be the gasification of lead oxide produc-
ed by the reaction between red lead and magnalium.
- 3) The sound producing condition in the mixture of red lead, copper oxide and magnalium
is that the melting point is near that of lead oxide.

(*Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University 2-1-3, Matsukadai,
Higashi-ku, Fukuoka 813, Japan

**Japan Pyrotechnics Association, 18-17, Kissyou, Ishimaki Nishikawa,
Toyohashi, Aichi 441-11, Japan)