研究論文

酸化ビスマスと金属との熱反応性と感度

佐野洋一*†，永石俊幸**，福井久明***

*九州産業大学総合機器センター　〒813-8503　福岡県福岡市東区松香台 2-3-1
Phone : 092-673-5662
†Corresponding address : youichi@ip.kyusan-u.ac.jp

**九州産業大学工学部　〒813-8503　福岡県福岡市東区松香台 2-3-1

***〒277-0043　千葉県柏市南逆井 2-10-3

2012 年 1 月 21 日 受付　2013 年 1 月 11 日 受理

392

要旨

鉛を使用しない，環境にやさしい点火薬の研究として酸化ビスマス（Bi_2O_3）と 5 種類の金属を用いた熱反応性と感度について検討した。5 種類の金属としてアルミニウム（Al），マグナリウム（MgAl），ボロン（B），ケイ素鉄（FeSi）およびケイ素（Si）を用いた。これら混合系の熱反応性について熱分析，発火点試験，燃焼試験をおこない，感度試験は静電気感度試験および摩擦感度試験によりおこなった。それぞれの金属とBi_2O_3混合系はテルミット反応による発熱反応がみられた。発火点試験から各種金属の熱伝導性の違いが，発火エネルギーや最低発火温度に関係していると考察した。また，混合比が変化しても熱反応性には大きな違いがないことがわかった。燃焼試験からAl, MgAl, B-Bi_2O_3混合系は激しく燃焼したが，FeSi-Bi_2O_3混合系および Si-Bi_2O_3混合系は比較的に穏やかな燃焼だった。静電気感度試験結果から火薬学会規格の安全評価は 3 級～5 級となり，摩擦感度試験結果からJIS規格（JIS K4810）の安全評価は 4 級～7 級となった。

1. 緒言

点火薬はエアバッグ，電気雷管，ロケットおよび弾薬などの着火剤として，様々な火工品に使用されている。これら点火薬に使用されている材料としては黒色火薬（B.P），ジアゾジニトロフェノール（DDNP），ロダン鉛－塩素酸カリウム混合物（$Pb(CNS)_2$-$KClO_3$）などがある[1)]。しかし，点火薬の問題点として「燃焼時の発生ガスに有毒な物質が含まれる」，「摩擦・静電気に鋭感である」などが上げられる。また，過去には火工品の酸化剤として火薬工業では鉛化合物（特に鉛丹（Pb_3O_4））を多く利用してきたが[2)]，周知のように鉛（Pb）は環境によくないためPb_xO_yに代わる物質の研究として種々の環境に配慮した酸化剤を用いた研究がおこなわれている。Pb_xO_yに代わる物質の既往の研究として酸化ビスマス（Ⅲ）とマグナリウムを用いた熱挙動と発音体の研究があるが，Pb_3O_4 混合系に比べて発音の可能性が不確実であるなどの問題がある[3)]。また，ここでは発音についての研究が主であり，酸化ビスマス（Ⅲ）と金属との熱反応性や燃焼特性について詳細な研究はおこなわれていない。

本研究で酸化ビスマス（Ⅲ）を酸化剤として着目した理由は，ビスマス（Bi）は周期律表でPbと隣り合い，Bi^{3+}とPb^{2+}はともに $6s^2$ 電子配置をとり，どちらも高い分極率を有するなど多くの性質に類似性が認められている。このことから火薬の原材料として使用する場合Pb_xO_yと同様な反応を示すと考えられ，これまで使用してきたPb_xO_yの代わりとして利用できる可能性があると考えられる。また一方で酸化ビスマス（Ⅲ）はガラスの製造において酸化鉛（PbO）の代わりに酸化ビスマス（Ⅲ）を利用している研究や[4)]釉薬，触媒，ゴム配合剤，医薬品，ガラス配合剤，電子材料原料および水酸化鉄と酸化ビスマス（Ⅲ）を混合焼成した環境吸着材料としてなどとして環境に配慮した材料開発の研究がおこなわれている[5),6)]。

このような背景から我々は，酸化ビスマス（Ⅲ）を酸化剤とし，還元剤としてアルミニウム，マグナリウム，ボロン，ケイ素鉄およびケイ素を用い，熱反応性を熱分析，発火点試験，燃焼性試験により検討し，また感度試験を摩擦感度および静電気感度によりおこない検討した。

2. 実験

2.1 試料

アルミニウム（以下，Al）は日興技化（株）提供のフレーク状で，平均粒径が 40μmのものを使用した。マグナリウム合金はマグネシウムおよびアルミニウム含有量が重量比で 50wt％ずつ（以下，MgAl（50：50））であり，50 メッ

シュアンダー（0.295mm）で(株)ミノル化成提供のものを使用した。ボロン（以下，B）は平均粒径が 5μmで日興技化(株)提供のものを使用した。ケイ素鉄(以下，SiFe)は林化学工業(株)製の 2 号ケイ素鉄(Fe-20.9wt%, Si-70.1 wt%)，平均粒径が 20μmのものを使用した。ケイ素（以下，Si）は日興技化(株)提供で平均粒径が 80μmのものを使用した。酸化ビスマス(Ⅲ)(以下，Bi_2O_3)は純度 99.5wt.%，平均粒径が 100μmで，(株)和光純薬製の試薬特級を使用した。

2.2 Bi_2O_3 の経時変化試験

火薬類は長期間貯蔵すると物性の変化を引き起こす[7]。Bi_2O_3 の試料状態の経時変化をみるために空気，乾燥剤および飽和食塩水の入った 3 つのデシケータにBi_2O_3 を約 5 gずつ入れ，フタをして貯蔵した。経時変化の試験期間は 2 週間毎に重量変化と試料の状態変化を 9 ヶ月間観察した。9 ヶ月後の試験試料は(株)RIGAKU社製のRINT 2400 によりX線回折測定した。また燃焼試験をおこない，各種金属との混合系における燃焼状態の変化を調べた。

2.3 熱分析

熱分析（以下，DTA-TG）はBi_2O_3 とAl, MgAl, B, FeSi, Siの単体とBi_2O_3 と各種金属との混合系試料（重量比でBi_2O_3-M＝9-1，7-3，5-5）を作製した。測定にはアルミナセルを用い，試料量は約 2.5mg～3.0mg，昇温 10℃・min^{-1}，リミット温度 1200℃ としSEIKO電子社製のDTA-TG6400 により空気中でおこなった。

2.4 発火点試験

Bi_2O_3 と各種金属との混合試料（重量比でBi_2O_3-各種金属＝9-1，7-3，5-5）をそれぞれ合計で約 30mg秤量し，ペレット状の試料を作成した。加熱された電気炉に試料を投入し，発火待ち時間を測定し，最低発火温度と発火エネルギーを求めた。

2.5 燃焼試験

直径 0.4mmのニクロム線を 4 cmに切り，コイル状にし，その上に試料を約 30mgのせ，任意の電圧を与えた。電圧を与えたときから発火までの時間の測定と燃焼の様子をカメラに収めた。

2.6 X線回折

熱分析試験後の試料をRIGAKU(株)社製のRINT2400 により定性分析をおこなった。

2.7 静電気感度試験

火薬学会規格の静電気感度試験法ES-25 に記載の固定電極装置によりBi_2O_3 と各種金属粉末混合試料について静電気感度を求めた。測定結果の解析は 30 回の発火試験の繰り返しをおこない，Dixon法のup and down法により評価した。測定条件は間隙長 1 mm，抵抗 0Ω，コンデンサー容量 10500pFとし，50% 発火エネルギー $1/2CV^2$（ジュール）で求めた。

2.8 摩擦感度試験

火薬学会規格の摩擦感度試験法ES-22 に記載の摩擦感度試験法によりBi_2O_3 と各種金属粉末混合試料の摩擦感度を求めた。測定機器は(株)蔵持科学のBAM式摩擦感度試験機を用いた。同一荷重で連続 6 回おこない，1 回だけ爆発するか，または 1 回だけ爆発すると推定される荷重の範囲の 1/6 爆点を求めた。

3. 結果および考察

3.1 Bi_2O_3 の経時変化

3 つのデシケータ中で 9 ケ月後の経時変化を観察した結果，Bi_2O_3 に状態変化はみられなかった。重量変化は飽和食塩水が入ったデシケータ中のBi_2O_3 は約 0.15gの重量増加があったが，他の 2 つのデシケータ中ではほとんど変化はみられなかった。X線回折の結果からはいずれも試験前のBi_2O_3 のピークと同様で，他のピークは確認できなかった。また，各種金属との混合系による燃焼状態にも変化はなかった。このことから火薬材料の酸化剤として劣化等による反応性への影響は少ないものと推察される。

3.2 Bi_2O_3，各種金属および混合試料のDTA-TG

Figure 1 にBi_2O_3 および各種金属試料の空気中でのDTA-TG曲線を示す。Figure 1-(1)から約 735℃ の吸熱ピークは転移であり，約 815℃ の吸熱ピークは融点である。重量変化率は 1200℃ で約 1.9% の減少となった。Figure 1-(2)から約 600℃ の発熱ピークはAlの表面が徐々に酸化されていく過程によるものである。しかし，Al内部は完全には酸化されず，660℃ の吸熱ピークはまだ酸化されていないAlの融解によるピークである。その後，約 1000℃ から穏やかな発熱ピークがみられた。重量変化は 1200℃ で約 54.6% の増加となった。Figure 1-(3)にMgAlのDTA-TG曲線を示す。約 460℃ の吸熱ピークはMgAlの共融点であり，約 580℃ の発熱反応はMgの酸化であり，約 800℃

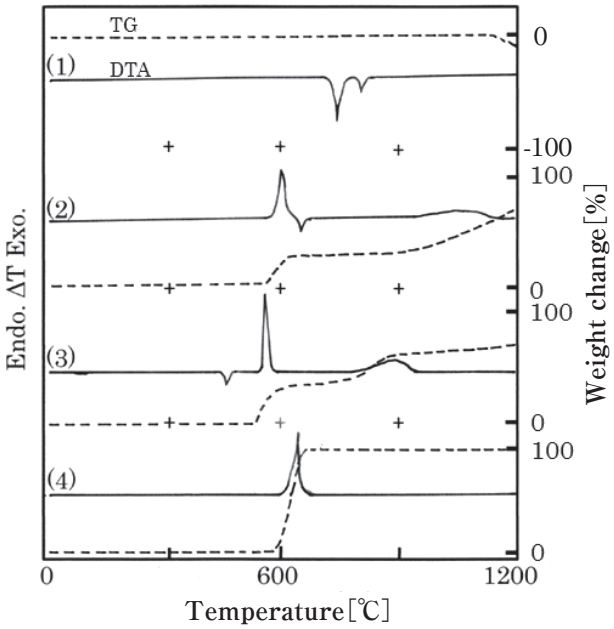


Figure 1 DTA and TG curves of Bi_2O_3(1), Al (2), MgAl (3), and B (4) in air.

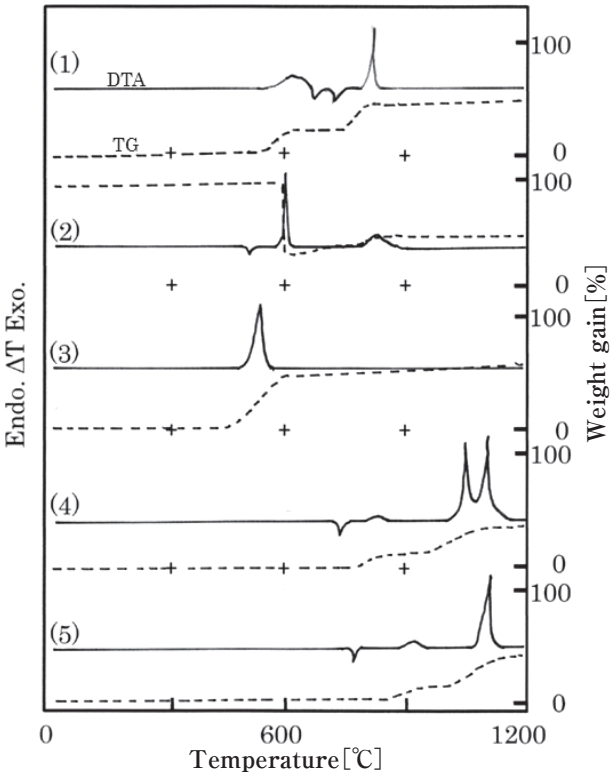


Figure 2 DTA and TG curves of Bi_2O_3 various metals mixtures in air ; Al (1), MgAl (2), B (3), FeSi (4), Si (5), (at weight ratio 5-5).

の発熱反応はAlの酸化である[8]。重量変化率は1200℃で68.3%の増加となった。Figure 1-(4)にBのDTA-TG曲線を示す。約640℃にBの酸化による発熱反応が確認された。重量変化率は1200℃で100%の増加となった。FeSiおよびSiはDTAより発熱および吸熱反応は確認できなかった。またTGによる重量変化率は1200℃でFeSiでは17.1%の増加でSiでは4.0%の増加があった。

Figure 2 にBi_2O_3とAl, MgAl, B, FeSi, Siの各混合系(5-5)の空気中でのDTA-TG曲線を示す。Figure 2-(1)から約600℃の発熱ピークはAlの表面酸化によるものであり，約670℃のピークはAlの融解である。約730℃の吸熱ピークはBi_2O_3の転移である。約830℃の鋭い発熱ピークはBi_2O_3の融解が約815℃にあることからBi_2O_3の融解によってAlとよく混ざりあうことによって，激しい酸化還元反応が起こったものと考えられる。TGの結果から1200℃での重量変化率は約39.2%の増加となった。Figure 2-(2)から約580℃に鋭い発熱ピークが確認された。これはMgAlの酸化反応とBi_2O_3との酸化還元反応による発熱反応であると考えられる。また，約830℃に小さな発熱反応みられるが，この部分の発熱反応はFigure 2-(1)の発熱反応の温度からMgAlのAlとの反応であると考えられる。TGの結果から重量変化率は，約580℃での激しい発熱反応により一部試料がセルからふきこぼれたために正確な測定ができなかった。Figure 2-(3)から約560℃に発熱反応がみられた。ボロン単体に比べて発熱ピークが約80℃低温側に移行した。このことは金属酸化物-B混合物系の熱的性質と同じような傾向を示した[9),10)]。TGの結果から1200℃での重量変化率は約53.5%の増加となった。Figure 2-(4)から735℃の吸熱ピークはBi_2O_3の転移である。また1000℃と1100℃に2つの発熱ピークがみられた。TGの結果から1200℃での重量変化率は約41.5%の増加となった。Figure 2-(5)に$Si\text{-}Bi_2O_3$混合系のDTA-TGを示す。1100℃に発熱ピークがみられ，FeSi混合系の2つめの発熱ピークとほぼ同様の温度であることが得られた。このことからFigure 2-(4)で示した$FeSi\text{-}Bi_2O_3$混合系の1000℃の発熱ピークは主にFeとの反応と考えられ，1100℃の発熱ピークは主にSiとの反応によるものと推察される。TGの結果から1200℃での重量変化率は約32.5%の増加となった。これら5種類の金属とBi_2O_3混合系の熱反応性は混合比が(1-9, 3-7)においてもDTAの結果からほぼ同じような発熱反応が確認された。

3.3 Bi_2O_3と各種金属混合系の熱分析後の生成物の確認

X線回折によりFigure 2でおこなったBi_2O_3と各種金属混合系(5-5)の熱分析後の生成物の同定結果をFigure 3に示す。Figure 3-(1)から$Al\text{-}Bi_2O_3$混合系(5-5)の熱反応後の生成物は未反応のAlの他にAl_2O_3，Bi，$Bi_{24}Al_2O_{39}$などの生成物が確認された。Figure 3-(2)に$MgAl\text{-}Bi_2O_3$混合系の生成物のX線回折の結果を示す。未反応のBi_2O_3の他にMgO，$MgAl_2O_4$，Biなどの化合物が確認された。また生成物として確認された$MgAl_2O_4$は，MgAl単体の反応で生成したMgOとAl_2O_3との反応により生成した物質であると考えられる[11)]。Figure 3-(3)に$B\text{-}Bi_2O_3$混合系のX線回折の結果を示す。$B\text{-}Bi_2O_3$混合系の熱反応後の生成物はBNやBiが確認された。BNは空気中の窒素との反応によるものと考えられる。Figure 3-(4)に$FeSi\text{-}Bi_2O_3$混合系のX線回折の結果を示す。未反応のFeSiの他にSi，Bi，$Bi(SiO_4)_3$，$Bi_{12}SiO_{20}$，Bi_2SiO_5などの生成物が確認された。Figure 3-(5)

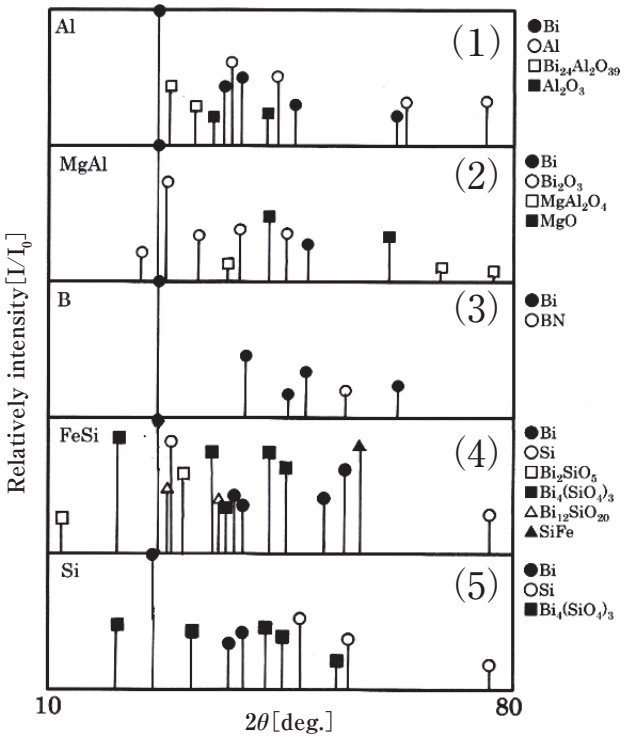


Figure 3 X-ray diffraction pattern of Bi_2O_3 and various metals mixtures system.

に$Si\text{-}Bi_2O_3$混合系の生成物のX線回折の結果を示す。未反応のSiの他にBiや$Bi_4(SiO_4)_3$などの化合物が確認された。すべての熱反応後の生成物にBiを確認していることからBi_2O_3と各種金属との酸化還元反応が起こっていることがわかった。空気中の酸素や窒素の影響もが考えられるが，それぞれの生成物の同定結果から以下に示す反応式が考えられる。

$$2\,Al + Bi_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2\,Bi \quad \cdots\cdots (1)$$
$$6\,MgAl + 5\,Bi_2O_3 \rightarrow 6\,MgO + 3\,Al_2O_3 + 10Bi \quad \cdots (2)$$
$$2\,B + Bi_2O_3 \rightarrow B_2O_3 + 2\,Bi \quad \cdots\cdots (3)$$
$$6\,FeSi + 7\,Bi_2O_3 \rightarrow 3\,Fe_2O_3 + 6\,SiO_2 + 14Bi \quad \cdots\cdots (4)$$
$$3\,Si + 4\,Bi_2O_3 \rightarrow Bi_4(SiO_4)_3 + 4\,Bi \quad \cdots\cdots (5)$$

また，Bi_2O_3とBの反応生成物はDTAの発熱反応と，その時のTGの重量増加から考えてBとBi_2O_3の酸化還元反応がおこり，反応後の生成物はBNやBiの他にB_2O_3が確認できると思われたが，B_2O_3は高温でガラス状態となり，X線回折では確認されなかったと考えられる。

3.4 Bi_2O_3と各種金属混合物との発火点試験

Figure 4 に各種金属とBi_2O_3混合系の各混合比と最低発火温度の関係を示す。$Al\text{-}Bi_2O_3$混合系の場合，最低発火温度は約600℃～650℃なり，発火エネルギーは45～60kJ・mol^{-1}となった。$MgAl\text{-}Bi_2O_3$の場合，最低発火温度は約430℃となり，他の金属に比べて低く，発火エネルギーは約38～50kJ・mol^{-1}となり，5種類の金属の中で一番低かった。$B\text{-}Bi_2O_3$混合系の場合，最低発火温度は約400℃～500℃となり，発火エネルギーは約50～70kJ・mol^{-1}となった。$FeSi\text{-}Bi_2O_3$混合系の場合，最低発火温度はいずれの混合比でも690℃となった。発火エネルギーは約70～110kJ・mol^{-1}となった。$Si\text{-}Bi_2O_3$混合系の場合，最低発火温度は約750℃となりFeSiに比べて高く，発火エネルギーも約120kJ・mol^{-1}とこれらの中では一番高かった。Al，MgAlおよびBはBi_2O_3の量が増えるに従い最低発火温度が高くなる傾向を示した。一方，FeSiおよびSiはBi_2O_3の混合量が増加しても最低発火温度には違いがみられなかった。三宅らは着火遅れ時間の相違は混合物中の金属と酸化剤の熱伝導率の相違に影響を受けることから，金属の量が少なくなると反応の熱が周辺の試料に伝わりにくいため，酸化剤の分解が容易に進行しないと考察している[12]。Al，MgAlおよびBに関してはこの傾向が現れているものと考えられる。しかし，FeSiおよびSiに関しては，この傾向は明確には現れなかった。これは，DTAの結果から発熱温度が1000℃以上と高いことが関係していると考えられる。

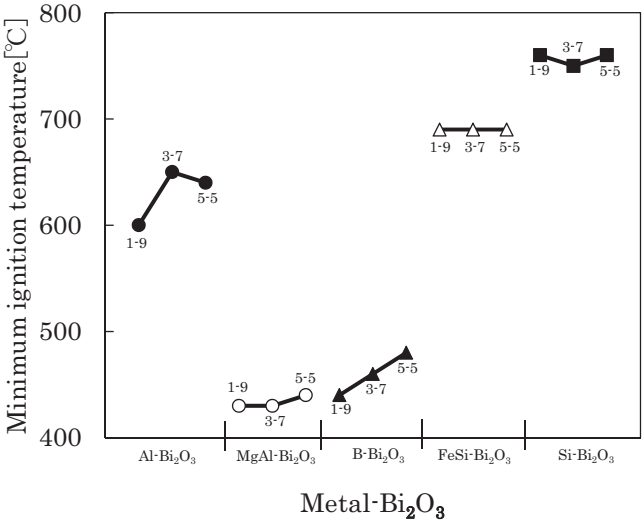


Figure 4 Relationship between the minimum ignition temperature and mixture ratio ; ●; $Al\text{-}Bi_2O_3$, ○; $MgAl\text{-}Bi_2O_3$, ▲; $B\text{-}Bi_2O_3$, △; $FeSi\text{-}Bi_2O_3$, ■; $Si\text{-}Bi_2O_3$.

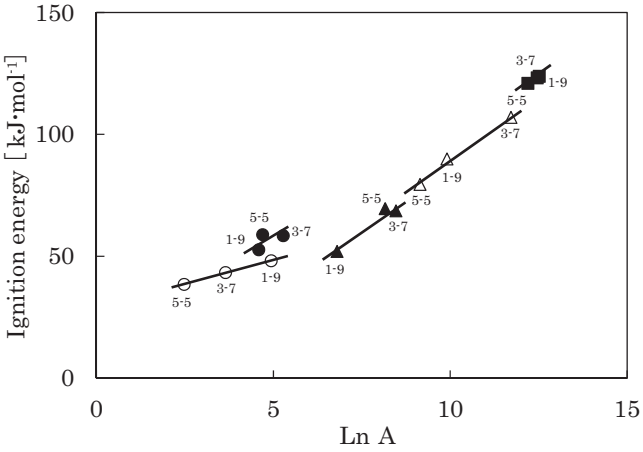


Figure 5 Relationship between the ignition energy and Ln A ; ●; $Al\text{-}Bi_2O_3$, ○; $MgAl\text{-}Bi_2O_3$, ▲; $B\text{-}Bi_2O_3$, △; $FeSi\text{-}Bi_2O_3$, ■; $Si\text{-}Bi_2O_3$.

Figure 5 に発火エネルギー（E）と頻度因子（Ln A）の関係を示す。$Al\text{-}Bi_2O_3$の発火エネルギーは52.6(1-9)，58.4(3-7)，58.8(5-5)kJ・mol^{-1}，$MgAl\text{-}Bi_2O_3$の発火エネルギーは 約48.1(1-9)，43.3(3-7)，38.4(5-5)kJ・mol^{-1}，$B\text{-}Bi_2O_3$の発火エネルギーは52.0(1-9)，68.6(3-7)，69.5(5-5)kJ・mol^{-1}，$FeSi\text{-}Bi_2O_3$の発火エネルギーは89.9(1-9)，106.9(3-7)，79.4(5-5)kJ・mol^{-1}および$Si\text{-}Bi_2O_3$の発火エネルギーは123.8(1-9)，123.1(5-5)，120.9(3-7)kJ・mol^{-1}となった。どの金属も混合比を変化させてもほぼ直線が得られたことから，補償効果が成立し，これら金属とBi_2O_3の反応の律速段階は同じであると言える[13]。一方で，発火試験は試料の着火性を表す一つのパラメータとしてとらえられることからBi_2O_3-Al，MgAlおよびB混合系は着火性がよく，それらの反応に比べてFeSiおよびSiは少し鈍いことが考えられる。また，発火に至るまでに与えられるエネルギーに関しては金属単体の熱反応性に依存すると考えられる。このことからAl，MgAlおよびBは約600℃付近に融解による吸熱ピークや酸化による発熱反応などがみられるが，FeSiおよびSiは1200℃まで加熱しても明確なピークが確認できないことに関係しているのではないかと考えられる。

3.5 Bi_2O_3と各種金属との燃焼試験

Figure 6 にBi_2O_3と各種金属との混合系の発火・燃焼までの時間と印加電圧との関係を示す。Bi_2O_3と各種金属との混合系は7V以上で1秒以内に発火することがわかった。一方，SiとMgAlの場合は，3Vの電圧を与えたときには発火までに10秒以上かかり，Al，BおよびFeSiは3Vの電圧を与えたときには発火までに5秒～7秒かかっ

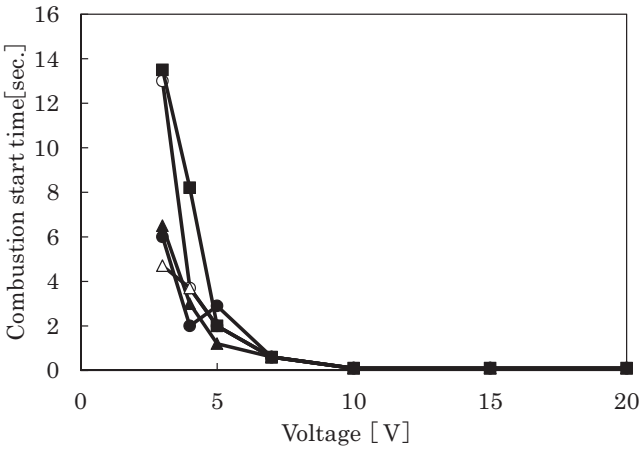


Figure 6 Relationship between the combustion start time and voltage ;
●; Al-Bi_2O_3, ○; MgAl-Bi_2O_3, ▲; B-Bi_2O_3, △; FeSi-Bi_2O_3, ■; Si-Bi_2O_3(at weight ratio5-5).

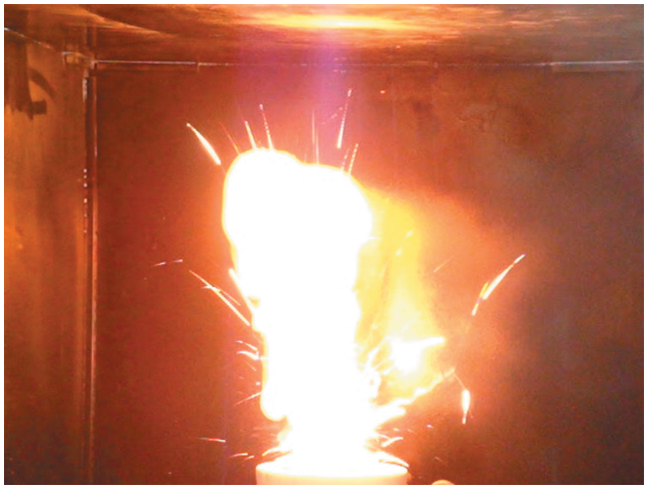
た。発火待ち試験から得られた発火エネルギーの結果と比較すると混合比によって違いはあるが，発火エネルギーの小さかったAl，B，MgAlは燃焼までの時間が短く，また燃焼性も激しかったことが伺える。

Figure 7-(1)～(3)に燃焼状態の激しかったBi_2O_3とAl，MgAl，Bとの混合系の発火の様子を示した。Figure 7-(1)からAl混合系(3-7，印加電圧 4V)では白い閃光を発し，激しく燃焼した。Figure 7-(2)にMgAl混合系(3-7，印加電圧 4V)ではAlと同じように白い閃光を発した燃焼が観察された。AlおよびMgAlとも他の混合比における燃焼状態は大小の差はあるものの比較的激しい燃焼であった。Figure 7-(3)からB混合系(1-9，印加電圧 4V)では写真に示すように比較的激しい燃焼が観察された。しかし，他の混合系(3-7 および 5-5)では激しい燃焼は観察されなかった。発火点試験でも混合比が 1-9 のときが他の混合比に比べ，最低発火温度および発火エネルギーが低かった。一方，写真には示していないがBi_2O_3-FeSiおよびSi混合系はAl，MgAlおよびBに比べて穏やかな燃焼状態が観察された。

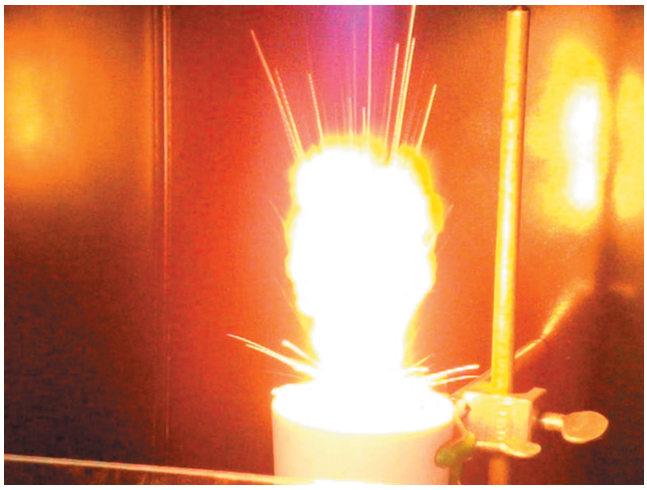
3.6 静電気感度試験

Figure 8 に各種金属とBi_2O_3 混合系の各混合比と静電気感度試験から求めた 50% 発火エネルギーとの関係を示す。Al-Bi_2O_3 混合系の場合の 50% 発火エネルギーは 1-9 では 435mJ，3-7 では 342mJ，5-5 では 357mJとなり，火薬学会規格に従った等級はすべて 4 級となった。MgAl-Bi_2O_3 混合系の場合の 50% 発火エネルギーは 1-9 では 550mJ，3-7 では 32mJ，5-5 では 505mJとなり，火薬学会規格に従った等級は 3-7 では 3 級となった。B-Bi_2O_3 混合系の場合の 50% 発火エネルギーは 1-9 では 61mJ，3-7 では 129mJとなった。Alに比べて静電気感度は鋭感となった。また 5-5 は高いエネルギーを与えても静電気感度試験では発火がみられなかった。火薬学会規格に従った等級は 1-9 と 3-7 は 4 級となり，5-5 は 5 級となった。FeSi-Bi_2O_3 混合系の場合の 50% 発火エネルギーは 1-9 では 53mJ，3-7 では 32 mJ，5-5 では 1347mJとなり，火薬学会規格に従った等級は 3-7 では 3 級となり，AlやBに比べて鋭感となった。試験条件は異なるが，永石，黒田ら[13]の研究からも同様な傾向がみられている。また 1-9 は 4 級，5-5 は 5 級となった。Si-Bi_2O_3 混合系の静電気感度試験は高いエネルギーを与えても発火はみられなかったため，ここには示していない。したがってSi-Bi_2O_3 混合系の場合，火薬学会規格に従った等級はすべて 5 級となった。反応熱と静電気感度との関係は永石ら[13]の研究で反応熱が大きくなると静電気感度

(1)Al-Bi_2O_3(3-7)



(2)MgAl-Bi_2O_3(3-7)



(3)B-Bi_2O_3(1-9)

Figure 7 Direct photograph of combustion state containing Bi_2O_3 or various metals of air ; (1)Al, (2)MgAl, (3)B.

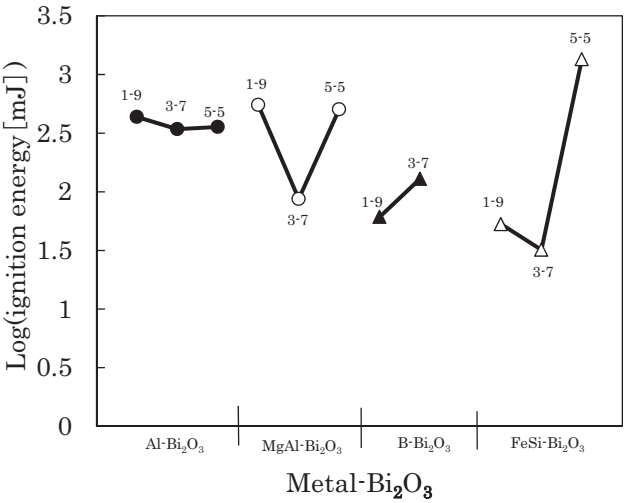


Figure 8 Relationship between the 50% ignition energy and mixture ratio ;
●-Al-Bi_2O_3, ○-MgAl-Bi_2O_3, ▲-B-Bi_2O_3, △-FeSi-Bi_2O_3.

は鋭感になると報告している。しかし，本研究ではBi_2O_3と各種金属混合系との反応熱を求めていないので詳細な考察はできない。

3.7 摩擦感度試験

摩擦感度試験により求めたJIS規格(JIS K4810)による危険等級の結果は，Al-Bi_2O_3混合系1-9は39.2N(4.0kgf)以上，78.5N(8.0fkg)未満で爆を確認しJIS 4 級，3-7，5-5は353.0N(36kgf)で 6 回とも不爆でJIS 7 級となった。MgAl-Bi_2O_3混合系1-9は156.9N(16.0kgf)以上，353.0N(36kgf)未満で爆が確認されJIS 6 級，3-7，5-5は353.0N(36kgf)で 6 回とも不爆でJIS 7 級となった。B-Bi_2O_3混合系1-9と3-7は78.5N(8.0kgf)以上，156.9N(16.0kgf)未満で爆が確認されJIS 5 級，5-5は353.0N(36kgf)で 6 回とも不爆でJIS 7 級となり，混合比よって摩擦感度に違いがみられた。FeSiおよびSi混合系は，いずれの混合比でも353.0N(36kgf)で 6 回とも不爆でJIS 7 級となった。JIS 7 級となった混合系試料は黒色火薬と同様の結果となり[14]，JIS 4 級～6 級となった混合系試料は$KClO_3$-Alや$KClO_4$-Al混合系と同等の感度であることがわかった[15]。

4. まとめ

酸化剤にBi_2O_3を用い，還元剤にAl，MgAl，B，FeSiおよびSiを用いた混合系の熱的性質は，経時変化，熱分析，X線回折，発火待ち試験，燃焼試験，静電気感度および摩擦感度の結果から以下のことが得られた。

1．Bi_2O_3の経年劣化に対する熱反応性には影響がなかった。DTAの結果からどの金属でも発熱反応を示し，酸化還元反応がおこった。また，混合比における違いはあまりみられなかった。
2．発火点試験の結果からBi_2O_3-Al，MgAlおよびB混合系は着火性がよく，FeSiおよびSiはBi_2O_3-Al，MgAlおよびBに比べて，少し鈍いことがわかった。
3．燃焼後の残渣のX線回折の結果から，それぞれBiおよび金属酸化物などの化合物が確認された。但し，Bの酸化物はガラス状となり定性されなかった。
4．燃焼試験の結果から，電圧を 7 V以上与えるとどの混合系でも 1 秒以下で燃焼することがわかった。電圧が 7 V以下の場合は燃焼時間が 1 秒以上となった。燃焼状態は，Al，MgAlおよびBは激しい燃焼がみられた。
5．火薬学会規格およびJIS規格により，5 つの金属とBi_2O_3混合系の感度に対する安全性は，静電気感度試験は 3 級～5 級であり，摩擦感度試験は 4 級～7 級となった。

本研究は平成23年度，第39回火薬工業技術奨励会研究助成金によりおこなった。ここに感謝いたします。

5. 参考文献

1) T. L. Davis, “The Chemistry of Powder and Explosives”, Tokai University Publication, 3−5(2006).
2) G. Handbuch der Anorganischen Chem., “Blei”, System-number47, Teil C, Lieferung1, Verlag Chemie, 130−135 (1969).
3) Y. Takayama, M. Koga and T. Tsuru, “FUCULTY OF ENGINEERING REPORT”, 41, 111－114(2004)(in Japanese).
4) T. Nanba, S. Sakida and Y. Miura, NEW GLASS, 20, 35−43 (2005).
5) T. Esaka, S. Takai and N. Nishimura, DENKI KAGAKU, 64, 1012−1016(1996).
6) M. Horiuchi, S. Mori and Y. Naruse, “63rd time Chronology Scientific Seminar Academic Lecture by JAPAN SOCIETY of CIVIL ENGINEERS”(2008).
7) H. Nakamura, M. Akiyoshi, and Y. Hara, Kayaku Gakkaishi (Sic. Tech. Energetic Materials), 61, 210−215(2000).
8) H. Nakamura, T. Kiryu, M. Akiyoshi, N. Murakami, and Y. Hara, Kayaku Gakkaishi(Sic. Tech. Energetic Materials), 57, 108−114(1996)(in Japanese).
9) T. Nagaishi and E. Kuroda, Kayaku Gakkaishi(Sic. Tech. Energetic Materials), 57, 35−47(1996)(in Japanese).
10) H. Nakamura, M. Akiyoshi, and Y. Hara, Kayaku Gakkaishi (Sic. Tech. Energetic Materials), 61, 1−6(2000).
11) M. Koga, K. Ishikawa, T. Tsuru and S. Yoshinaga, Kayaku Gakkaishi(Sic. Tech. Energetic Materials), 62, 117−125 (2001)(in Japanese).
12) A. Miyake,T. Aochi,K. Shiraki and T. Ogawa, Kayaku Gakkaishi(Sic. Tech. Energetic Materials), 56, 216−223 (1995)(in Japanese).
13) T. Nagaishi and H. Kuroda, Kayaku Gakkaishi(Sic. Tech. Energetic Materials), 55, 209−214(1994)(in Japanese).
14) Japan Pyrotechnics Association, Report of the Committee created fireworks safety standards, 25(1995).
15) S. Hatanaka and A. Miyahara, Kogyo Kayaku(Sic. Tech. Energetic Materials), 50, 498−503(1989)(in Japanese).

Thermal reaction or sensitivity of Bi_2O_3 and metal powder

Youichi Sano*†, Toshiyuki Nagaishi**, and Hisa-aki Fukui***

The thermal reactivity and sensitivity of mixtures of five metallic substances with bismuth oxide (Bi_2O_3) were observed in an investigation of lead-free, environmentally-friendly ignition charge. The metallic substances used were aluminum (Al), magnalium (MgAl), boron (B), ferrosilicon (FeSi), and silicon (Si). A thermal analysis, ignition temperature test, and burning test were carried out to examine the thermal reactivity of these mixed systems. And their sensitivity was examined with electrostatic sensitivity and friction sensitivity tests. Exothermic reactions caused by thermite reactions were seen in mixed systems of Bi_2O_3 and each of the metallic substances. The ignition temperature test revealed that the thermal conductivity of each metallic substance was related to its ignition energy and minimum ignition temperature. Thermal reactivity did not differ with changes in mixing ratio of the Bi_2O_3 and metals mixture. The mixed systems of Bi_2O_3 with Al, MgAl and B burned vigorously in the burning tests, but the FeSi-Bi_2O_3 and Si-Bi_2O_3 mixed systems showed relatively gentle combustion. Based on the standards of the Japan Explosives Society, the electrostatic sensitivity test indicated a safety level of Class3 to Class5. Based on the standards of the JIS, the friction sensitivity test indicated a safety level of Class4 to Class7.

Keywords : Bi_2O_3, ignition, initiator, combustibility, electrostatic sensitivity

*Advanced Instruments Center, Kyushu Sangyo University, 2-3-1 Matsukadai Higashi-ku Fukuoka-shi, Fukuoka, 813-8503 Japan
Phone : 092-673-5662
†Corresponding address : youichi@ip.kyusan-u.ac.jp

**Faculty of engineering, Kyushu Sangyo University, 2-3-1 Matsukadai Higashi-ku Fukuoka-shi, Fukuoka, 813-8503 Japan

***2-10-3 Minamisakai Kashiwa-shi Chiba, 277-0043, Japan