

鉛酸化物と各種金属との反応

松本 勝*, 吉村淳一*, 永石俊幸*, 吉永俊一*

昇温での Ti と鉛酸化物の反応は、最初に Ti と空気中の酸素との反応が生じる。続いて PbO と Ti、PbO と TiO_2 の反応が生じる。W と鉛酸化物の反応は、W と空気中の酸素との反応、W と各鉛酸化物との反応、 WO_3 と各鉛酸化物との反応がともに生じる。Si と鉛酸化物との反応は、Si と各鉛酸化物との反応が生じ、それにともない空気中の酸素との反応が生じる。

高温度下では、いずれの場合も発火が認められる。鉛酸化物系列は燃焼機構に類似性が見られるが、金属系間は異なる。発火温度は Ti 混合物が高く、鉛酸化物では $PbO < PbO_2 < Pb_3O_4$ の順に高い。金属含有量が少なくなると高い。

燃焼熱は $PbO < Pb_3O_4 < PbO_2$ 系の順に、また、 $W < Si < Ti$ 系の順に多い。金属含有量が多くなると多い。Ar 中より空気中の場合が多い。

燃焼速度は $PbO < Pb_3O_4 < PbO_2$ 系の順に、また、PbO と W の混合物を除き、 $Si < W < Ti$ 系の順に速い。金属含有量が多くなる程速い。この結果は DTA や発火待試験の結果とことなる。これはエネルギーの与え方に差が生じ、各金属と各鉛酸化物との反応が主に生じるためと考えられる。

1. 緒言

延焼時に良く用いられ鉛丹 (Pb_3O_4) と珪素 (Si) の研究は多くなされている^{1)~4)}。しかし、鉛酸化物で一酸化鉛 (PbO)、二酸化鉛 (PbO_2) を酸化剤とし Si、チタン (Ti)、タングステン (W) の金属を組み合わせた混合物の燃焼反応に関する研究は比較的少ない。

本研究では Pb_3O_4 を含む鉛酸化物と Si、Ti、W の各混合物の反応性について、示差熱分析 (DTA)、熱重量分析 (TG)、発火待試験、X線回折分析、燃焼熱の測定、燃焼速度の測定により若干の知見を得たので報告する。

2. 実験

2.1 試料

Ti、W、Si は、いずれも純度 99.9% の市販品を使用した。PbO は JIS、K-8690 により純度 99%、 Pb_3O_4 は JIS、K-5108 により純度 94.8% の市販品を使用した。各混合物の割合はモル比で示した。

2.2 DTA および TG

島津製作所製の示差熱天秤同時記録装置 DT-2B 型を使用した。用いたセルは石英で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、空気中およびアルゴン (Ar) 中で測定した。

2.3 X線回折

島津製作所 X線回折 VD-1 型を使用し、各単体および各二成分混合物の加熱後の生成物や未反応物の確認を行った。

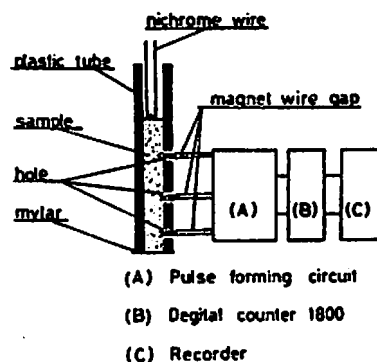


Fig.1 Experimental apparatus for measurement of burning time

2.4 発火待試験

各二成分混合物の全量 150mg を錠剤成型器で成形し、任意の温度に設定した電気炉に投下した。投下した時点から発火が見られる時点までの時間を測定した。

2.5 燃焼熱の測定

熱研式断熱熱量計 B 型により各二成分混合物の発熱

昭和55年12月17日受理

*九州産業大学工学部工業化学教室
〒813 福岡市東区松香台 2-327
TEL 092-681-1831

量を測定し、燃焼熱とした。試料は2gを用い、ニクロム線による点火を行った。

2.6 燃焼速度の測定

日下部らによって行われた電気的測定法により測定したFig. 1に装置を示す。

3. 結果および考察

3.1 単体の熱挙動

Fig. 2に各単体のDTA, TGを示した。Tiは500℃付近から、緩慢な発熱反応で重量増加を示し、発熱反応後の残渣のX線回折より二酸化チタン(TiO₂)が認められる。Wは、400℃付近から徐々に発熱反応を示し、重量増加も600℃付近で一定となる。残渣のX線回折より三酸化タングステン(WO₃)が認められる。Siは、600℃付近からごく徐々に発熱反応が認められるが、緩慢なため明瞭には現れない。重量増加はごくわずかに認められる。700℃残渣のX線回折よりわずかに二酸化珪素(SiO₂)が認められる。また、TGの増加率より、粉末の表面から反応が進行するものと考えられる。発熱ピーク面積はSi<W<Tiの順に大き

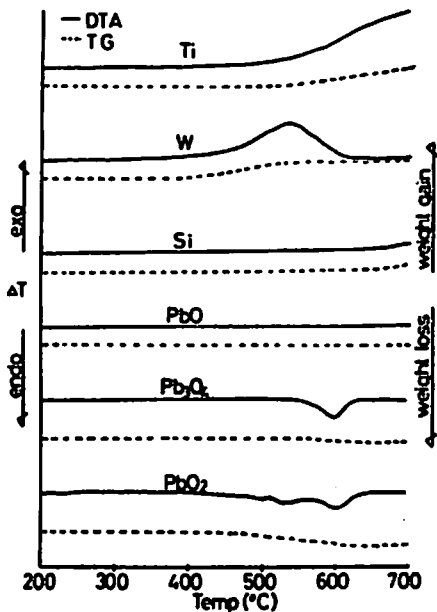


Fig. 2 DTA, TG curves of ingredients in air

くなる傾向を示す。Pb₂O₃は550℃付近から吸熱反応を示し、重量減少を示す。残渣のX線回折よりPbOの生成が認められる。PbO₂はDTAより三つの吸熱反応が見られる。420℃付近から徐々に550℃付近まで二つの吸熱反応、560℃付近から630℃付近で三つめの吸熱反応が終了する。TGも同じ温度付近から二段階の重量減少が認められる。第一段階で約5%、第

Table 1 Products identified by X-ray diffraction of PbO₂

I.P	PbO ₂ (g)	Pb ₂ O ₃	Pb ₃ O ₄	PbO(l)
Temp				
room temp	O	X	X	X
440	O	X	X	X
480	O	O	X	X
510	O	O	X	X
535	X	O	O	X
550	X	X	O	X
600	X	X	O	O
630	X	X	O	O
660	X	X	X	O

O : detected X : not detected
Temp.: heat treatment temperature
I.P.: identified product

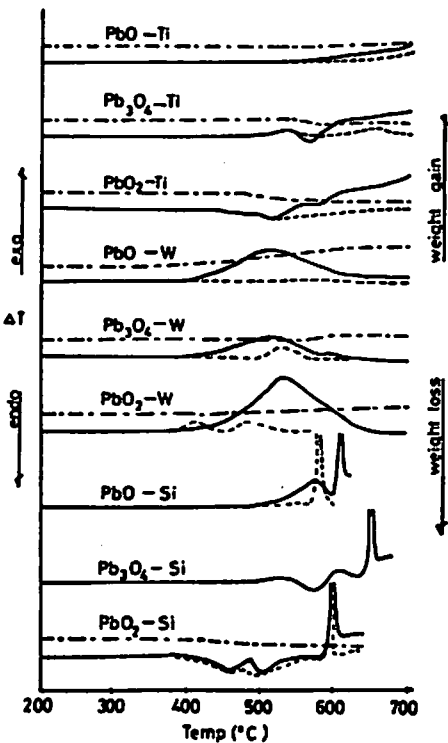


Fig. 3 DTA and TG curves of various mixtures (1:1 mol ratio)
— DTA in air — — — TG
..... DTA in Ar

二段階で約2%の減量が得られた。Table 1に、各温度でPbO₂を加熱処理した残渣のX線回折から、確認された生成物を示す。これよりPbO₂は、加熱により、

Table 2 Products identified by X-ray diffraction of various mixtures

Product sample	PbO	Pb	Ti	TiO ₂	PbTiO ₃
PbO - Ti	○	○	○	X	○
PbO ₂ - Ti	○	○	○	X	○
Pb ₃ O ₄ - Ti	○	○	○	X	○
PbO - Ti (in Ar)	X	○	X	X	X
PbO - TiO ₂	○	X	X	○	○
Product sample	PbO	Pb	W	WO ₃	PbWO ₄
PbO - W	X	○	○	X	○
PbO ₂ - W	X	○	○	X	○
Pb ₃ O ₄ - W	X	○	○	X	○
PbO - W (in Ar)	X	○	○	X	○
PbO - WO ₃	○	X	X	○	○
Product sample	PbO	Pb	Si	SiO ₂	PbO-SiO ₂
PbO - Si	X	○	○	○	X
PbO ₂ - Si	X	○	○	○	X
PbO - Si (in Ar)	X	○	○	○	X
PbO - SiO ₂	X	X	X	X	X

○ ~ detected X ~ not detected

Pb₂O₃ から Pb₃O₄, PbOred に変化するものと考えられる。これらのことは TG の減量率が、理論量とよく一致していることからうろずけられる⁶⁾。

3.2 二成分混合物の熱挙動

3.2.1 鉛酸化物と Ti の反応

Fig. 3 に各二成分混合物の DTA, TG を示す。鉛酸化物と Ti の混合物の場合、空気中での発熱反応の開始温度やそのピークは、Ti 単体の DTA とよく一致する。Ar 中の発熱反応は、PbO と Ti の固相反応によるものと考えられる。TG も空気中では、Ti 単体の場合と同様増加の傾向を示した。Table 2 に各二成分混合物の加熱残渣を X 線回折から確認し、その物質を示した。PbO-Ti では、未反応の PbO, Ti および Pb, チタン酸鉛 (PbTiO₃)、Ar 中では Pb を確認した。PbO-TiO₂ では、DTA に変化は見られないが、X 線回折による確認物質は、PbO, TiO₂ と少量の PbTiO₃ を得た。これより PbO-Ti では、空気中の酸素と Ti の反応で TiO₂ の生成とともに、PbO と Ti の反応により Pb および TiO₂ 生成が考えられ、又、生成された TiO₂ と PbO の反応が進み、PbTiO₃ が生成されるものと考えられる。Pb₃O₄-Ti では DTA より、空気中での吸熱反応は、Pb₃O₄ 単体の分解による吸熱反応と一致する。TG から空気中では重量の増加と減少が認められる。X 線回折からは PbO, Ti, Pb, PbTiO₃

を確認した。これより Pb₃O₄-Ti では、Ti の空気中の酸素との酸化反応が生じ、ついで Pb₃O₄ の PbO への分解ならびに PbO と Ti の反応により Pb, 生成された TiO₂ と PbO の反応により PbTiO₃ の生成が生じると考えられる。Ar 中では DTA より Pb₃O₄ と Ti の反応も生じると考えられる。PbO₂-Ti の残渣の X 線回折から PbO, Ti, Pb, PbTiO₃ を確認した。PbO₂-Ti の反応は、PbO₂ の分解ならびに Ti 空気中の酸素、ならびに分解により生ずる酸素との酸化反応が起こる。つづいて生成される PbO と Ti, PbO と TiO₂ の反応が生じ、Pb や PbTiO₃ が生成されるものと考えられる。これら鉛酸化物と Ti の反応での、混合比の違いによる変化は認められなかった。

3.2.2 鉛酸化物と W の反応

鉛酸化物と W の混合物の場合、DTA, TG では PbO, PbO₂, Pb₃O₄ 系いずれの場合も、400℃付近より大きくゆるやかな発熱反応を示す。発熱ピーク面積は、Pb₃O₄ < PbO < PbO₂ の順に大きい。この発熱反応の開始終了温度は、W 単体の場合とよく一致する。PbO-W の場合は重量増加が見られる。これは W 単体の場合と同様の傾向を示す。PbO₂, Pb₃O₄ 系では重量増加は少ない。Ar 中の DTA では、PbO-W の場合発熱反応は見られない。PbO₂, Pb₃O₄ 系では、それぞれ単体の分解による吸熱反応と同温度より発熱反応が認められる。その発熱ピークの面積は空気中にくれば小さい。X 線回折による確認物質は、いずれの場合も空気中、Ar 中、Pb, W, タングステン酸鉛 (PbWO₄) であった。これより鉛酸化物と W の反応は、W と空気中の酸素による酸化反応が主で、共に PbO, PbO₂, Pb₃O₄ との反応により Pb の生成、ならびに PbO と WO₃ の反応により PbWO₄ が生成されるものと考えられる。また各混合系の混合比の違いによる変化は認められなかった。

3.2.3 鉛酸化物と Si の反応

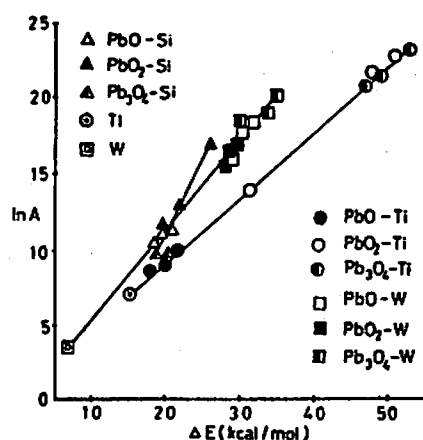
PbO-Si では、X 線回折からの確認物質は空気中、Ar 中ともに Pb, Si, SiO₂ が確認された。また、ガラス質と思われるブロードな回折図が得られ、珪酸鉛の生成が考えられる。PbO-SiO₂ の反応は、680℃付近より発熱反応が認められ、X 線回折からはブロードな回折図しか得られなかった。PbO-Si は、Si の空気中の酸素との酸化および、PbO との一部固相酸化反応が生じる⁷⁾。生成された表面の SiO₂ が温度上昇にともない融解後再び Si と PbO の反応が急激に生ずるものと考えられる。PbO₂-Si では、400℃付近より PbO₂ 単体の分解によると考えられる二つの吸熱反応が認められ、580℃ 付近より急激な発熱反応が生じる。Ar 中でも同様の反応を示す。また、急激な発熱反応は PbO,

Table 3 Measurements of heat of combustion

Sample	Heat of combustion (cal/g)					
	7 : 3		1 : 1		3 : 7	
	in air	in Ar	in air	in Ar	in air	in Ar
PbO-Ti	151.9	153.3	312.0	241.6	345.1	236.1
PbO ₂ -Ti	282.3	292.7	634.6	483.3	722.5	497.1
Pb ₃ O ₄ -Ti	—	—	200.9	179.5	369.3	294.1
PbO-W	—	—	—	—	—	—
PbO ₂ -W	160.2	167.1	180.2	130.5	114.5	95.7
Pb ₃ O ₄ -W	—	—	85.6	84.2	77.3	52.5
PbO-Si	—	—	153.3	142.9	193.1	146.4
PbO ₂ -Si	218.1	217.5	417.7	383.9	452.9	396.3
Pb ₃ O ₄ -Si	—	—	194.2	157.4	356.4	176.1

M.R. = mol ratio

— = no combustion

Fig. 4 $\ln A \sim \Delta E$ (from ignition delay time)

Pb₃O₄ 系の場合よりも激しい。急激な発熱反応前の X 線回折からは、Pb₃O₄、Pb、Si、SiO₂ を確認した。急激な発熱反応後の X 線回折からの確認物質は、Pb、Si、SiO₂ であった。これより PbO₂-Si は、PbO₂ の分解反応により Pb₃O₄ が生成するが、同時に一部 Si との反応も生じる。生成された Pb₃O₄ と Si との反応が急激に生じ、あわせて PbO と Si、PbO と SiO₂ の反応が生じるものと考えられる。混合比の違いによる変化は、急激な発熱反応がいずれの場合も Si の多い程いくぶん低温度で反応を開始しており、Si の影響が考えられる。

3.3 燃焼熱の測定

Table 3 に各二成分混合物の燃焼熱の測定結果を示す。空気中では金属の割合が多い程、燃焼熱は多い。

Table 4 The lowest ignition temperature from induction period

sample	mol ratio		
	7 : 3	1 : 1	3 : 7
PbO - Ti	680	630	600
PbO ₂ - Ti	700	670	640
Pb ₃ O ₄ - Ti	760	710	660
PbO - W	535	510	490
PbO ₂ - W	580	520	495
Pb ₃ O ₄ - W	540	525	510
PbO - Si	500	470	460
PbO ₂ - Si	510	480	440
Pb ₃ O ₄ - Si	600	500	460

Table 5 Burning rate of various mixtures

Sample	7 : 3		1 : 1		3 : 7	
	b. r.	b. d.	b. r.	b. d.	b. r.	b. d.
PbO-Ti	—	—	9.03	3.72	12.93	3.44
PbO ₂ -Ti	2.65	3.32	exp	3.52	exp	3.24
Pb ₃ O ₄ -Ti	—	—	22.58	3.92	19.59	3.64
PbO-W	—	—	—	—	—	—
PbO ₂ -W	3.41	3.72	12.02	4.12	29.49	4.28
Pb ₃ O ₄ -W	—	—	5.82	4.12	17.93	4.28
PbO-Si	1.48	3.92	3.03	3.85	2.14	2.75
PbO ₂ -Si	1.98	3.24	4.04	3.24	7.93	2.75
Pb ₃ O ₄ -Si	1.81	3.24	2.02	3.16	3.70	2.96

b. r. : burning rate (mm/sec)

b. d. : bulk density (g/cm³)

m. r. : mole ratio

— : not burned

exp. : explosion

鉛酸化物系では PbO < Pb₃O₄ < PbO₂ の混合物順に多い。金属系で見れば W < Si < Ti の混合物の順に多い。Ar 中でも同様の傾向が得られるが、空気中の場合より少ない。この事は、金属の多い程、空気中では燃焼熱が多い事から、金属が空気中の酸素と反応したためと考えられる。また、Ar 中で燃焼することにより各二成分混合物 (PbO-W を除く) は、各鉛酸化物と各金属の固相反応が生じるものと考えられる。

3.4 発火待時間の測定

各二成分混合物の発火待時間を測定し、高温下での反応性を検討した。その結果を Table 4 および Fig. 4 に示す。いずれの混合物も発火を示した。いずれの金属系も最低発火温度は、Pb₃O₄ > PbO₂ > PbO 系の順に低温度になる傾向を示す。発火に用いる見かけの活

性化エネルギー (ΔE) も同順序に少なくなる傾向を示すが、W, Si 系の場合はあまり変化が見られない。混合比の違いによる変化は、いずれの混合物の場合も、金属が多い程最低発火温度は、低温度となる。 ΔE は金属が多いといくぶん少ないようである。Ti, W, Si 単体の発火待試験ではTi, Wに発火が見とめられた。Ti の最低発火温度は540℃, Wは400℃で、 ΔE はそれぞれ15.4, 7.1kcal/molを得た。Fig. 4による ΔE と傾度因子の対数をプロットした場合、鉛酸化物—Si, W, Tiの各系は直線性を示す。これより反応機構は、類似性を示すことが考えられる。鉛酸化物と各金属ではTi系, W系, Si系の順に最低発火温度は低温度を示す。昇温での熱反応は、Si系では固相反応が主反応であり、W系ではWの空気中の酸素酸化と鉛酸化物との固相反応が同時に生じるが、Ti系ではTiの空気中の酸素酸化が主に生じ、その後、鉛酸化物との固相反応が生じるものと考えられる。一方高温下での各二成分混合物の反応は、上記の昇温による反応が瞬時に生じ発火が見とめられると考えられる。

3.5 燃焼速度の測定

Table 5に、各二成分混合物の燃焼速度の測定結果を示す。各鉛酸化物系の燃焼速度は、 PbO_2 系の場合が速く、つづいて Pb_3O_4 系、 PbO 系の順であった。混合比の違いによる燃焼速度は、金属の含有量の多い程、速くなる傾向を示す。各金属系ではTi系が速く、つづいてW系、Si系の順であったが、 PbO -Wは燃焼しなかった。混合比の違いによる傾向は、発火待試験と同様であるが、各二成分混合物の場合はことなる。Ti系の場合特に、DTA、発火待試験と違い、非常に速くなる傾向を示した。このことは、エネルギーの与え方による差異が生じたと考えられる。DTAや発火待試験の場合は、試料全体に周囲から温度を上げていくので、エネルギー供給が均一となり、作用が段階的に生じる。一方ニクロム線により高いエネルギーを短時間に試料の一部に加えられると、鉛酸化物と各金属との固相反応が主に生じ、発火を示す。それにより燃

焼の伝播が生じる。また発火が生じると、鉛酸化物と各金属の反応による燃焼熱が多いものほど、燃焼速度は速くなると考えられることから説明される。

4. 結 論

昇温での各二成分混合物の熱反応は、Ti系ではTiの空气中酸素による酸化反応が生じ、続いてTiおよびその酸化物と鉛酸化物特に PbO の反応が生じる。W系ではWの空气中酸素による酸化反応と各鉛酸化物とWの反応がともに生じ、続いて生成される WO_3 と各鉛酸化物の反応が生じる。Siでは各鉛酸化物との固相反応が生じるとともに、空气中酸素との酸化反応がともなう。

高温下下ではいずれの場合も発火が見られる。鉛酸化物系列では燃焼機構に類似性が見られるが、金属系では $PbO < PbO_2 < Pb_3O_4$ の順に高く、金属含有量が少なくなる程高い。

燃焼熱は $PbO < Pb_3O_4 < PbO_2$ 系の順、 $W < Si < Ti$ 系の順、また、金属含有量が多くなる程多く、Arより空気中の場合が多い。

燃焼速度は $PbO < Pb_3O_4 < PbO_2$ 系の順、また PbO -Wを除き $Si < W < Ti$ 系の順に速く、金属含有量が多くなる程速い。この結果はDTAや発火待試験の結果と異なる。これはエネルギーの与え方に差が生じ、主に各金属と各鉛酸化物との反応が生じるためと考えられる。

文 献

- 1) S. S. AL-Kazraji and G. J. Rees; *Combust. Flame*, 31, 105 (1978)
- 2) 山田正幸, 米沢純次; *工火誌*, 19, 118 (1958)
- 3) 中原正二, 疋田強; *工火誌*, 21, 2, (1960)
- 4) 吉永俊一, 松本勝; *九産大工研* 8 108, (1971)
- 5) 飯田稔, 藤原修二, 日下部正夫; *工火誌*, 33, 281 (1972)
- 6) V. U. Aleksandrov etc.; *Journal of Thermal Analysis*, 13 205 (1978)
- 7) S. S. AL-Kazraji and G. J. Rees; *Journal of Thermal Analysis*, 16, 35 (1979)

Reactions Between Lead Oxides and Metals

by Masaru MATSUMOTO*, Junichi YOSHIMURA*,
Toshiyuki NAGAISHI* and Shunichi YOSHINAGA*

Nine kinds of mixtures, each consisting of a oxidizing and a reducing agent were chosen as follows : PbO-Ti , $\text{PbO}_2\text{-Ti}$, $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-Ti}$; PbO-W , $\text{PbO}_2\text{-W}$, $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-W}$; PbO-Si , $\text{PbO}_2\text{-Si}$ and $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-Si}$.

When these mixtures were heated, it was observed that oxidation of metals and reactions between lead oxide and metal or its oxide occurred.

The ignition temperature of mixture of titanium and lead oxide was the highest in the mixtures used. The temperature increased as ratio of metal of a mixture decreased.

The heat of combustion increased in the approximate order $\text{PbO-metal} < \text{PbO}_2\text{-metal} < \text{Pb}_3\text{O}_4\text{-metal}$ and $\text{W-lead oxide} < \text{Si-lead oxide} < \text{Ti-lead oxide}$. As ratio of metal of a mixture increased, the heat increased, which was larger in air than in Ar atmosphere.

The burning rate increased in the order $\text{PbO-metal} < \text{PbO}_2\text{-metal} < \text{Pb}_3\text{O}_4\text{-metal}$ and $\text{Si-lead oxide} < \text{W-lead oxide} < \text{Ti-lead oxide}$. The effect of ratio of a metal in the burning rate was the same as in the heat measurement.

(*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, Matsugadai 2, Higashi-ku, Fukuoka, JAPAN 813)
