

鉛丹の反応性*

中村英嗣**, 藤村ひろみ**, 原 泰毅**, 長田英世**

鉛丹の表面物性、熱分解、固体還元剤との混合物の熱反応や燃焼反応およびヒドラジン水溶液による還元反応などの検討から、以下の結果を得た。

鉛丹は酸化鉛(Ⅱ)と酸化鉛(Ⅳ)のモル比で2:1の複合酸化物で、ESCA スペクトルや化学的な反応性からも2価と4価の鉛の存在が確認できる。すなわち、吸湿した炭酸ガスとの反応では2価の、還元剤との反応では4価の鉛がそれぞれ寄与する。

鉛丹の酸化鉛(Ⅱ)への熱分解は自触型の速度式に従って進行する。ヒドラジン水溶液による鉛丹の還元反応は初期では指数則に、中間・終末期では Jander の式に従って進行する。数種の鉛丹についての熱分解、ヒドラジン水溶液との反応およびその還元剤との混合物の熱反応や燃焼反応の間には良い対応が認められる。

1. 緒言

四三酸化鉛(Pb_3O_4) (以後、鉛丹と略記する)の火薬工業での用途はほとんどが火工品の酸化剤としてである。歴史的には1930年以前に黒色火薬の代用としてケイ素との混合物を延焼剤とした記録が残っている¹⁾。現在では、ケイ素鉄および三硫化アンチモンとの混合物あるいはホウ素との混合物などが延焼剤や点火薬として用いられている。

鉛丹は加熱過程では酸素を放出して酸化鉛(Ⅱ)に分解することが知られている。しかし、その熱分解反応の機構については研究者間の結果の相違が認められる。例えば、Al-Kazaji ら²⁾は熱分解により発生するガスの拡散過程が律速であるとしているのに対し、吉永³⁾は2/3次式に従って分解するとしている。また、これらの火工品の燃焼特性は鉛丹の製造方法あるいは同一の製造方法でもロットの相違でも微妙に変化することも経験的に知られている。これらの原因が鉛丹の如何なる物性に起因するかは未だ明らかでないために、その酸化剤としての用途に制約も存在する。本研究では、これらの原因の解明のための基礎的知識を得るために、鉛丹の物理的あるいは化学的性質および酸化剤として鉛丹を含む混合物の熱反応や燃焼反応などについて検討した。

昭和61年10月1日受理

*この報文を“混合火薬類の原材料の反応性に関する研究(第1報)”とする。

**九州工業大学 環境工学科

〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1

TEL 093-871-1931 (内線 447)

2. 実験

2.1 試料

鉛丹は関東化学^株の1級試薬(試料A, JIS法による純度⁴⁾; 97.7wt%, 平均粒子径; 2.83 μ m)、鉛市化学^株の工業用(試料B, 95.5wt%, 2.12 μ m)、関東化学^株製の特級試薬(試料C, 97.7wt%, 3.24 μ m)および和光純薬^株製の1級試薬(試料D, 98.0wt%, 2.26 μ m)を用いた。不純物として、亜鉛、鉄、銅、ビスマスおよび硝酸塩などを含むが、アルゴンプラズマ発光分析およびイオンクロマトグラフィーによる定量的結果から、いずれも0.1wt%以下であった。その他の不純物としては表面に吸着した炭酸ガスおよび水が考えられる。

2.2 表面の構造および表面物性の測定

粒度分布は堀場製作所^株製の遠心沈降自動粒度分布測定装置(CAPA-500型)を用いて測定した。鉛丹粒子の分散剤としてはヘキサメタリン酸ナトリウムおよび界面活性剤を、分散媒としてエチレングリコールを用いてスベックスミキサーと超音波洗浄機で分散させて試料とした。

表面状態の観察は日本電子^株製走査型電子顕微鏡JSM-2型を用いて行った。X線光電子分光(ESCA)はデュボン^株製ESCA-650型を用い、鉛の4f電子の結合エネルギーを測定した。

その他、鉛丹の電気伝導度、炭酸ガス吸着による表面生成物の赤外吸収スペクトルや粉末X線回折などを測定した。

2.3 熱分解反応および表面反応性の検討

熱分解反応は昇温および定温条件下で発生する酸素

ガスをガスクロマトグラフィーで定量して検討した。充填剤にはMS 5Aを用いた。

表面反応性の検討は、還元性のヒドラジン水溶液と鉛丹粉末の固液不均一系での酸化還元反応で生成する窒素ガスをガスビュレットで測定して行った。

その他、比表面積の測定は紫田科学器械製の迅速表面積測定装置 SA-1000型で、熱分析は理学電機工業 製の高温型示差熱天秤装置で、燃焼速度はイオンギャップ法で測定した。

3. 結果および考察

3.1 鉛丹の構造および表面状態

走査型電子顕微鏡による観察から、試料 A の鉛丹粒子は $0.3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の小粒子から成り、さらにこれらが凝集して二次粒子を形成している。粒子形態は板状あるいは塊状で、表面に凹凸のあるものも認められた。しかし、粒子の比表面積は $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下で、内部に細孔構造などは持たないと考えられる。光透過法による粒度分布の測定結果から、 $10\mu\text{m}$ までの粒子から成り、 $1 \sim 2\mu\text{m}$ の間に存在する粒子の割合が 27.5wt% と最大であり、平均粒子径は $2.83\mu\text{m}$ であった。その他の試料も同様の粒子形状および粒度分布を示し、平均粒子径も $2.12 \sim 3.24\mu\text{m}$ とほぼ等しかった。

Fig. 1 に、鉛丹 (試料 A)、酸化鉛 (II)、酸化鉛 (IV)

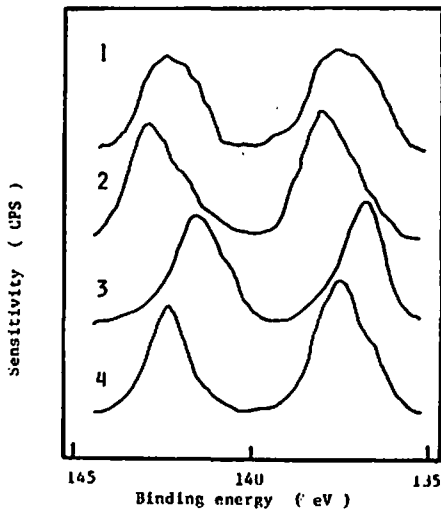


Fig. 1 ESCA spectra of various lead oxides
1) Pb_3O_4 , 2) PbO , 3) PbO_2 , 4) mixture of PbO (2 moles) and PbO_2 (1 mole)

および酸化鉛 (II) と酸化鉛 (IV) をモル比で 2:1 に取って混合した試料についての鉛の 4f 電子の ESCA スペクトルを示す。酸化鉛 (II) の鉛の 4f 7/2 電子の結合エネルギーは 138.2eV (金属鉛の 4f 7/2 電子の結合エネルギー: 136.4eV) で、酸化鉛 (IV) は 136.9eV であった。これに対し、鉛丹の場合は 137.7eV と中間

の値を示した。また、酸化鉛 (II) と酸化鉛 (IV) の混合物の場合も 137.6eV と鉛丹と同じ結合エネルギーを示した。鉛丹は酸化鉛 (II) と酸化鉛 (IV) 複合酸化物であることが知られている⁴⁾。この ESCA の結果は鉛丹が構造中に酸化鉛 (II) 型と酸化鉛 (IV) 型の鉛-酸素結合を有することを示している。

JIS 法による鉛丹の純度は、鉛丹を酸化鉛 (II) と酸化鉛 (IV) のモル比で 2:1 の混合物と考え、後者を定量することにより決定している。鉛丹の純度分析では、不純物としての亜鉛、鉄、銅、硝酸塩および硫酸塩の含有量は全量の 0.1 wt% 以下であり、酸化鉛 (II) と酸化鉛 (IV) の割合には影響しない。従って、鉛丹中の酸化鉛 (II) と酸化鉛 (IV) の割合は 2 対 1 (モル比) でなく、若干酸化鉛 (II) が過剰である。すなわち、いずれの試料も 2~4.5wt% 程度の過剰の酸化鉛 (II) を含んでいる。

3.2 鉛丹と炭酸ガスとの反応

鉛丹を相対湿度 100% の容器内に室温で 40 日間放置した場合の吸湿による重量増加は試料 A で 1.1 wt% で、その他の 3 種の試料も 1~2 wt% であった。試料 A では、吸湿開始より 3 日後にはその表面は暗赤色から徐々に黒褐色化して、40 日後には完全に黒褐色に変色した。この試料を用いて表 1 と同様の延時薬組成で燃焼速度を測定すると、燃焼秒時は初めの 20% 程度延びることが認められた。吸湿した鉛丹の赤外吸収スペクトルでは炭酸塩の存在が⁵⁾、粉末 X 線回折では炭酸鉛 (PbCO_3) および塩基性炭酸鉛 ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) の存在が確認できた (Fig. 2)⁶⁾。酸化鉛 (II) と炭酸ガスの反応性は小さいことから⁷⁾、炭酸塩の生成は

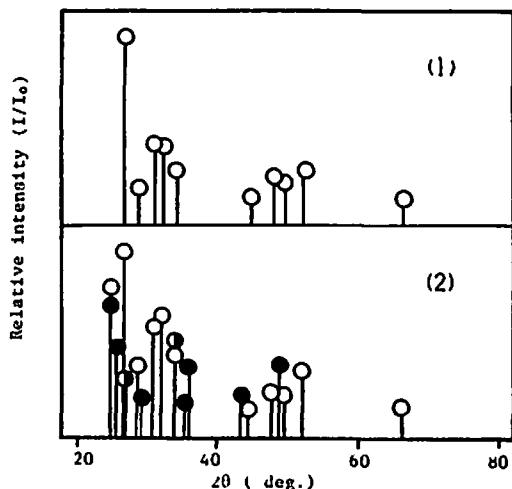


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of dried Pb_3O_4 (1) and wetted Pb_3O_4 (2)
○: Pb_3O_4 , ●: PbCO_3 , ⊙: $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

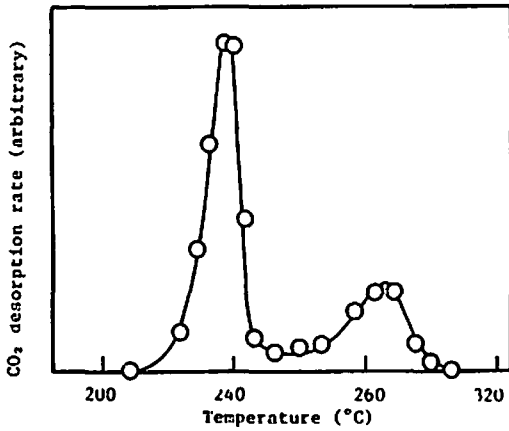


Fig. 3 Change of desorption rate of CO₂ chemisorbed on Pb₃O₄ with temperature

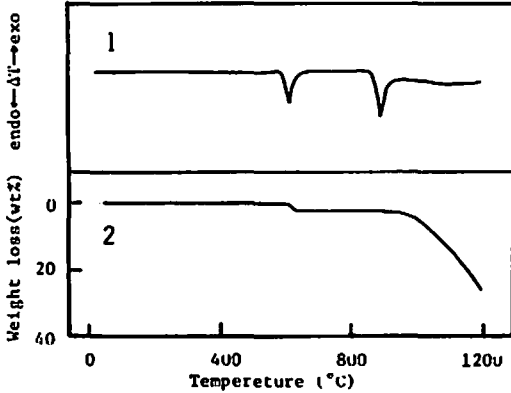


Fig. 4 DTA (1) and TG (2) curves of Pb₃O₄ in Ar

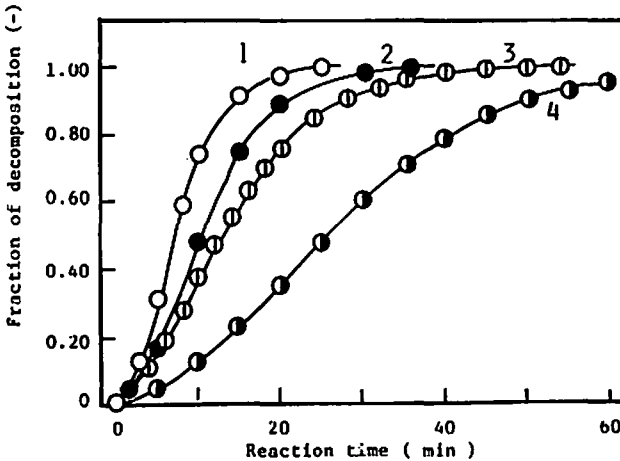


Fig. 5 Isothermal decomposition of Pb₃O₄ (A) in Ar Temperature; 1) at 530°C, 2) 520°C, 3) 510°C, 4) 500°C

酸化鉛(Ⅱ)と炭酸ガスとの反応に起因すると考えられる。この際、乾燥した炭酸ガスと酸化鉛(Ⅱ)との反応性は良くないことから、炭酸塩は酸化鉛(Ⅱ)と水の反応による水酸化物を経て生成すると考えられる。

Fig. 3に、大気中に放置して吸湿した鉛丹(試料A)からの炭酸ガスの昇温脱離曲線を示す。250°C迄加熱した試料の粉末X線回折図で認められる固相は鉛丹と塩基性炭酸鉛で、320°Cでは炭酸鉛のみであった。従って、炭酸鉛からの炭酸ガスは210~250°Cで、塩基性炭酸鉛からは260~320°Cで脱離する。この結果から、化学吸着して炭酸鉛化した鉛丹から炭酸ガスを除去するには320°C以上に加熱する必要があることが判った。

3.3 鉛丹の熱分解

Fig. 4に鉛丹(試料A)の熱分析の結果を示す。試料Aは昇温時には578°Cより(1)式に従って吸熱分解し、酸素を発生して酸化鉛(Ⅱ)を生成することが確認された。



生成した酸化鉛(Ⅱ)は860°Cで融解し、さらに高温では徐々に蒸発する。従来の鉛丹の酸化鉛(Ⅱ)への熱分解の研究は(1)式で示される2.2%の重量減少を熱重量測定法により検討するものであった。従って、全試料量に対する酸素重量が小さいことで、分析精度や多量の試料を必要とするなどの問題のため、結果の不一致が生ずるものと考えられる。そこで、以後の熱分解挙動の検討は発生する酸素ガスをガスクロマトグラフィーで定量することにより行った。

Fig. 5に、500~530°Cの一定温度で試料Aを等温熱分解した時の分解率-時間曲線を示す。熱分解の速度は初期に小さく、中間期に大きく、終末期に小さくなる。これを図積分して求めたFig. 5は固相反応に特有なS字型を示している。そこで、反応速度式として(2)式の自触型の速度式を適用した。

$$\frac{dx}{dt} = k_1 x^m (1-x)^n \quad (m=1/2, n=1) \quad (2)$$

(2)式の積分形から、 $[(1/2) \log \{(1+\sqrt{x}) / (1-\sqrt{x})\}]$ を反応時間に対してプロットした結果をFig. 6に示す。プロットは反応率0.04~0.97の反応の大部分で良い直線性を示した。この直線の傾きは速度定数を示し、反応温度によりその大きさが異った。この速度定数のArrheniusプロットから熱分解反応の活性化エネルギーを求めると49.7 Kcal/moleであった。

3.4 鉛丹とヒドラジン水溶液との反応

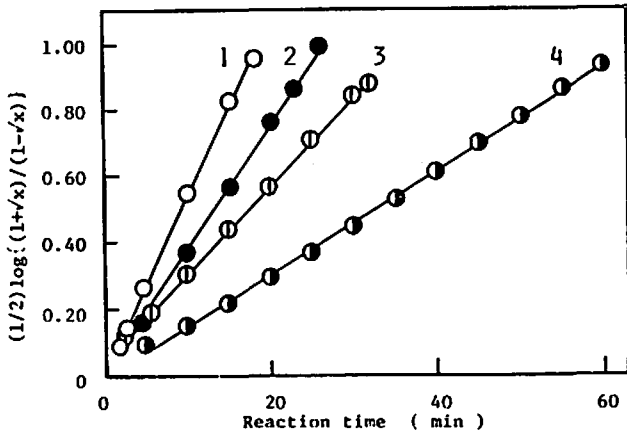


Fig. 6 Applicability of the autocatalytic reaction equation to the thermal decomposition of Pb_3O_4
1) at 530°C, 2) 520°C, 3) 510°C, 4) 500°C

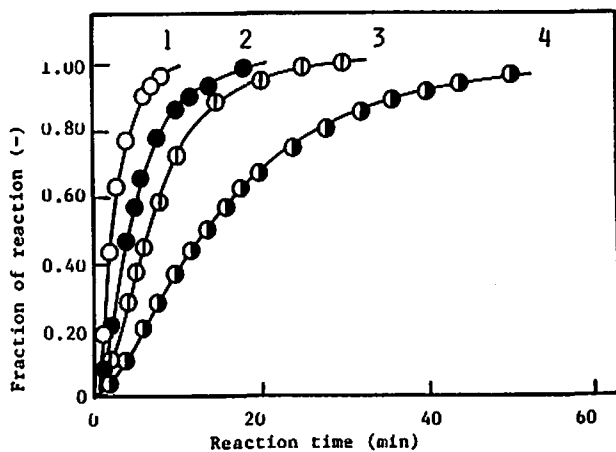
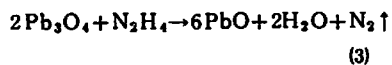


Fig. 7 Isothermal reaction of Pb_3O_4 with an aqueous solution of N_2H_4
 Pb_3O_4 ; 3g of sample A, N_2H_4 ; 100ml of 13% N_2H_4 aqueous solution, Temperature; 1) 70°C, 2) 60°C, 3) 50°C, 4) 40°C

延時薬のような酸化剤と還元剤とを含む混合火薬類では、還元剤の酸化反応に対する表面抵抗と同様に、酸化剤の表面層の酸化反応に対する活性が重要なパラメータである。ところで、ヒドラジンは酸化鉛(IV)を還元して窒素を発生することが知られている⁷⁾。そこで、鉛丹の表面反応性を検討するために、ヒドラジン水溶液との固液不均一系の反応速度を測定した。鉛丹(試料A)とヒドラジン水溶液を40~70°Cの温度範囲で等温反応を行うと、窒素ガスを発生して酸化鉛(II)を生成した。その際、全ガス発生量は反応式として(3)式を仮定すると±10vol% (NTP規準)の範囲

内で物質収支が成立した。



最終的なガス発生量を1として、各時間迄の発生量から反応率を決定し、時間に対してプロットした結果をFig. 7に示す。この反応率-時間曲線を種々の速度式にプロットしたが反応の全領域に亘って適合するものはなかった。そこで、反応を初期段階の初速期および中間段階以降(中間・終末期)の2段階に分けて考えた。

初速期には(4)式で示される指数式を適用して、結果をFig. 8に示した。

$$x = k_2 t^l \quad (4)$$

分解率と時間の対数プロットの傾きは指数 l を与える。40~70°Cの温度範囲では l は1.1~1.3でほぼ一定値を示した。通常、 $l \leq 1$ の場合は反応種の拡散が律速過程であり、 $l \geq 2$ の場合は核形成過程が律速である⁸⁾。本実験の場合は $1 < l < 2$ で、これらの両過程が寄与していると考えられる。

中間・終末期には、(5)式で示されるJan-derの式⁹⁾を適用して結果をFig. 9に示した。

$$1 - (1-x)^{1/3} = k_3 t^{1/2} \quad (5)$$

$1 - (1-x)^{1/3}$ と時間の平方根とのプロットは反応率0.25~0.91の範囲で良い直線性を示した。直線の傾きは反応温度が高くなるにつれて大きくなり、この傾き k_3 のArrheniusプロットから求めた活性化エネルギーは14.1Kcal/molであった。この結果は、鉛丹の表面がヒドラジンにより還元されて酸化鉛(II)に変わるのでこの生成した酸化鉛(II)層を通るヒドラジンの拡散速度によって反応が支配されることによると解釈される。

3.5 鉛丹の反応性の熱反応や燃焼反応へ及ぼす影響

Fig. 10に、4種類の鉛丹と同一種のケイ素鉄の重量比で94対6の混合物のアルゴンガス中での示差熱分析の結果を示す。ケイ素鉄との混合物は430°C附近から徐々に反応を開始し、580~600°Cで大きい発熱ピークを示す。しかし、その反応の激しさは鉛丹の種類によって異なった。すなわち、試料BおよびDは活性であって、試料AおよびCは比較的の不活性であった。

還元剤としてのケイ素鉄と三硫化アンチモン混合物に鉛丹を酸化剤として用いた三成分系延時薬の燃焼性

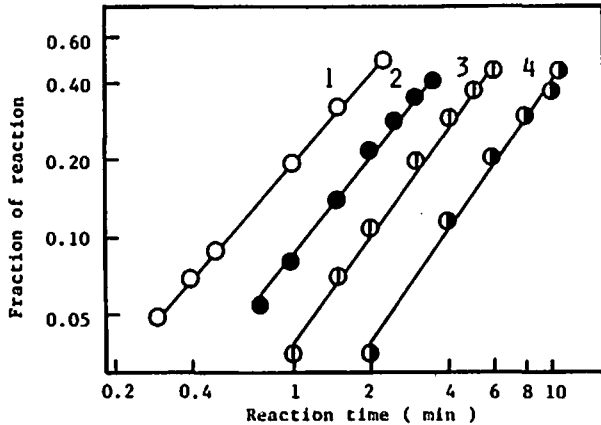


Fig. 8 Applicability of exponential law to the initial reaction of Pb_3O_4 with an aqueous solution of N_2H_4
1) at 70°C, 2) 60°C, 3) 50°C, 4) 40°C

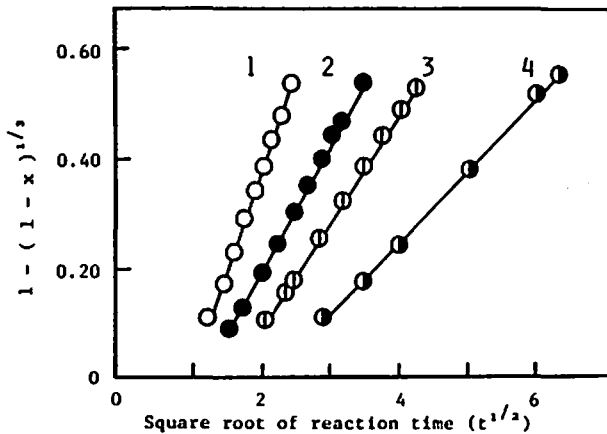


Fig. 9 Applicability of Jander's equation to the reaction of Pb_3O_4 with an aqueous solution of N_2H_4
1) at 70°C, 2) 60°C, 3) 50°C, 4) 40°C

Table 1 Burning velocity of Pb_3O_4 , FeSi and Sb_2S_3 delay composition

Sample	Density (g/cm ³)	Fraction of loading	Burning velocity (cm/sec)
A	3.84	0.597	0.296
B	3.82	0.592	0.335
C	3.80	0.591	0.262
D	3.82	0.591	0.310

Delay tube; Al tube (inside diameter; 6mm), composition of delay; $Pb_3O_4/FeSi/Sb_2S_3=57/6/37$ (by weight)

も鉛丹の種類によって異った。Table 1 に鉛丹、ケイ素鉄、三硫化アンチモンの重量比で57対6対37の組成

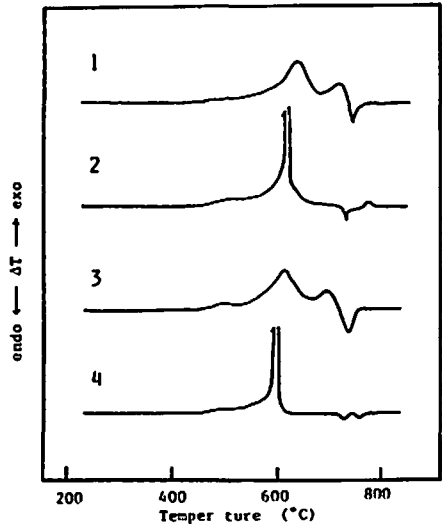


Fig. 10 DTA curves of the mixtures of Pb_3O_4 and FeSi in Ar
Composition of the mixture ; $Pb_3O_4/FeSi=94/6$ (by weight), species of Pb_3O_4 ; 1) sample A, 2) B, 3) C, 4) D

の延時薬の燃焼速度の測定結果を示す。この延時薬の燃焼速度は、Fig. 10 の鉛丹とケイ素鉄との熱反応性と同様に、鉛丹の種類によって異った。すなわち、試料BおよびDの燃焼速度は大きく、試料AおよびCの場合は小さいなど、熱反応性と燃焼反応性の間に良い対応が認められた。

混合物とした場合の熱反応性や燃焼反応性は酸化剤と還元剤の接触界面での反応性に依存することから、鉛丹の表面反応性の差異が示唆される。そこで、鉛丹の熱分解 (3.3) および鉛丹とヒドラジン水溶液との反応 (3.4) を種々の鉛丹試料について行って、その表面反応性と熱反応や燃焼反応との比較検討した。Fig. 11 (500°Cでの等温熱分解) および Fig. 12 (70°Cでのヒドラジン水溶液との反応) に、その結果を示す。

鉛丹の熱分解反応の速度はその種類により異っている。すなわち、試料BおよびDが大きく、試料AおよびCが小さい。また、鉛丹とヒドラジン水溶液の反応では、初期の反応速度は鉛丹の種類により異っていたが、

中間・終末期の反応の速度はすべての試料でほとんど等しかった。これは鉛丹表面の酸化鉛(IV)が初期の

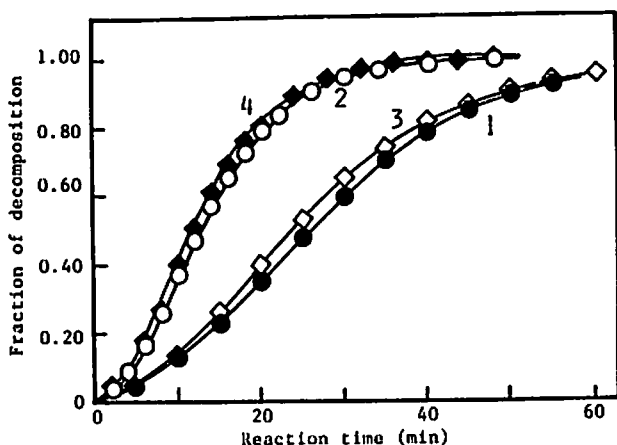


Fig. 11 Isothermal decomposition of various Pb_3O_4 in Air Temperature; at $500^\circ C$, sample; 1) Pb_3O_4 , A, 2) B, 3) C, 4) D

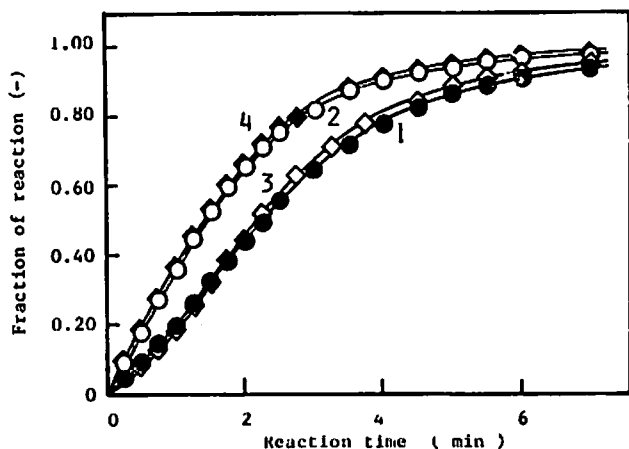


Fig. 12 Isothermal reaction of Pb_3O_4 with an aqueous solution of N_2H_4 at $70^\circ C$ Pb_3O_4 ; 1) 3g of Pb_3O_4 , A, 2) B, 3) C, 4) D, N_2H_4 ; 100ml of 13% N_2H_4 aqueous solution

の反応を支配するのに対し、中間・終末期の反応では生成物層を通るヒドラジンの拡散が律速過程であることによると考えられる。初速期の反応では試料BおよびDの活性が大きく、試料AおよびCが小さかった。従って、初速期の反応を比較すると、先に述べた熱反応、燃焼反応および熱分解での鉛丹の活性との間に良い対応が認められる。この鉛丹とケイ素鉄混合系の熱反応、鉛丹-ケイ素鉄-三硫化アンチモン混合系の燃焼反応、鉛丹の酸化鉛(II)への熱分解および鉛丹のヒドラジンによる酸化鉛(II)への還元反応などの間の良い相関性は、鉛丹表面に存在する酸化鉛(IV)がその酸化還元反応や熱分解反応の活性を支配すること

に起因すると考えられる。以上の結果より、鉛丹のヒドラジンを還元剤とする固液反応の検討から鉛丹を含む酸化剤と還元剤混合物の熱反応や燃焼反応での鉛丹の活性を推定できることが判った。

4. 結論

鉛丹の表面物性、熱分解、鉛丹とケイ素鉄混合物の熱反応、鉛丹-ケイ素鉄-三硫化アンチモン混合系の燃焼反応および鉛丹とヒドラジン水溶液の反応などの検討から、以下の結果を得た。

(1) 鉛丹は酸化鉛(II)と酸化鉛(IV)のモル比で2対1の割合で示される複合酸化物であり、ESCAスペクトルや化学反応性からも2価と4価の鉛の存在が確認できる。

(2) 鉛丹は吸湿した炭酸ガスとの反応で炭酸鉛および塩基性炭酸鉛を生成する。この際、炭酸塩の生成には鉛丹表面の酸化鉛(II)が寄与すると考えられる。

(3) 鉛丹の酸化鉛(II)への熱分解は自触型の速度式に従って進行する。また、ヒドラジン水溶液による鉛丹の還元反応は初期には指数則に、中間・終末期にはJanderの式に従って進行する。

(4) いずれの反応に対しても鉛丹の活性はその種類によって異なり、これは還元剤との混合物の熱反応性や延焼薬とした時の燃焼反応性と良く対応した。これらの熱分解、酸化還元および燃焼反応などに対して、鉛丹表面に存在する酸化鉛(IV)の活性が大きい影響を持つ。

文 献

- 1) 例えば、F. B. Pollard and J. M. Arnold, "Aerospace Ordnance Handbook", Prentice-Hall Inc. (1966) p266
- 2) S. S. Alkazaji, M. S. Doulah and G. J. Ress, J. Therm. Anal., 20, 471 (1981)
- 3) 吉永俊一, 工業火薬協会秋季研究発表講演要旨集 (1969) p 5
- 4) Gmellin's Handbuch der Anorganischen Chemie "Blei" System Number 47, Teil C, Lieferung 1, Verlag Chemie (1969) p 130
- 5) R. A. Niquist and R. O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compound," Academic press (1971) p 80-83
- 6) Amer. Soc. for Testing and Materials, "X-ray

- Powder Data File" (1967) 5-417, 13-131
- 7) J. W. Meller, "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. 7, Longmans (1963) p 691
- 8) 笛木和雄, "物性工学講座, 化学物理", オーム社 (1968) p 366
- 9) W. Jander, Z. Anorg. Chem., 163, 1 (1923)
-

Reactivity of Red Lead*

by Hidetsugu NAKAMURA**, Hiromi FUJIMURA**,
Yasutake HARA** and Hideyo OSADA**

Physical and chemical properties of red lead such as surface characteristics, thermal decomposition, thermal reaction or combustion of its mixtures with reducing agents and its reduction by aqueous hydrazine were studied. Results are as follows.

It was confirmed from ESCA spectra and chemical reactivity that red lead (Pb_3O_4), being a multiple oxide which consists of lead oxide (II) (PbO) and lead oxide (IV) (PbO_2), chemically has the characteristics both of lead oxide (II) and lead oxide (IV). For example, divalent lead has an important role in the reaction with wetted carbon dioxide and tetravalent lead acts as an oxidizer in the reaction with reducing agents.

The thermal decomposition of red lead to lead oxide (II) occurs according to an autocatalytic rate equation. The reaction of red lead with aqueous hydrazine proceeds obeying an exponential rate equation in its initial stage and Jander's equation at or after the middle stage of the reaction. In these reaction activity of red leads is different with its species and a good interrelation is found out between the thermal decomposition of red lead, its reaction with aqueous hydrazine and the thermal reactivity or the combustion of its mixtures with reducing agents.

*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)
