

Fig. 1 DTA curves of B, Pb_3O_4 and their mixtures

- 1) B (10mg) in air, 2) Pb_3O_4 (50mg) in Ar 3) mixture of B and Pb_3O_4 (10mg) in Ar, B/ Pb_3O_4 =1/99 (by wt.), 4) B/ Pb_3O_4 =4/96, 5) B/ Pb_3O_4 =20/80

ブ熱量計 (CA-3型) を用い、試料量 5~10g, アルゴンガス雰囲気中で行った。熱量計の水当量は酸素ガス加圧下での安息香酸の燃焼熱で校正した。

また、燃焼残渣の粉末 X 線回折, KBr 錠剤法による赤外吸収スペクトルおよび ESCA スペクトルの測定は常法によった。

2.6 発火温度の測定

ホウ素のみおよびホウ素とフッ化ナトリウム混合物の発火の場合は空気中で、ホウ素-鉛丹およびホウ素-鉛丹-ハロゲン化物混合系の場合は不活性ガス中で、試料量 50mg のペレットについて常法のクラブ法により測定した。

3. 結果および考察

3.1 ホウ素、鉛丹およびハロゲン化物混合系の熱反応

Fig. 1 に、ホウ素、鉛丹およびそれらの混合物の空気またはアルゴン雰囲気中での示差熱分析の結果を示す。ホウ素は 600°C から徐々に、730°C から急速に酸化されて三酸化二ホウ素を生成する。また、鉛丹は 578~620°C で 2.3wt% 重量減少を伴って酸化鉛 (II) に吸熱分解し、生成した酸化鉛 (II) は 860°C 付近で酸

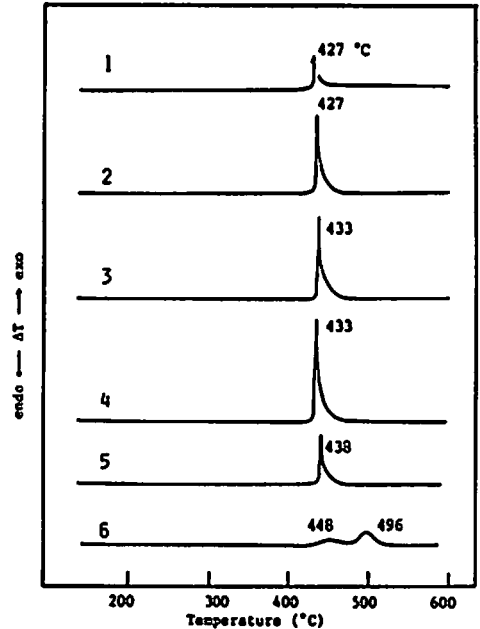


Fig. 2 Effect of addition of NaF on DTA curves of the mixtures of B and Pb_3O_4

- 1) B/ Pb_3O_4 /NaF=4/96/0 (by weight), 5.0mg. 2) 4/96/20, 6.0mg, 3) 4/96/40, 7.0mg, 4) 4/96/60, 8.0mg, 5) 4/96/120, 11.0mg. 6) 4/96/200, 16.0mg

解後に徐々に分解や蒸発を起す。ホウ素と鉛丹の混合物は広範囲な混合比で発熱反応を起すが、反応の激しさは混合比によって異なった。すなわち、ホウ素と鉛丹の重量比で 2 対 98 から 50 対 50 の混合物の場合には 419~427°C でピークを持つ鋭い発熱曲線 (Fig. 1 の 4, 5) が得られ、激しい発熱反応が起る。熱重量測定の結果から、重量比で 4 対 96 から 20 対 80 の組成では激しい発熱反応と生じる高温による試料の飛散や蒸発のために、25~70% の重量減少を示した。反応後の残渣はホウ素量が多い場合には黒褐色を示したが、ホウ素量が少ない 4 対 96 の組成では無色透明であった。

ホウ素-鉛丹混合物 (ホウ素 4wt%) 100 に重量比で 20~200% のフッ化ナトリウムを添加して、アルゴンガス中で熱分析を行った結果を Fig. 2 に示す。フッ化ナトリウムを混合しない場合には 427°C で激しい発熱反応を起し、試料の飛散のために 26wt% の重量減少を示した。フッ化ナトリウムを添加すると、その量に対応して試料の飛散は減少し、混合物 100 に対して重量比で 60% 添加では重量減少は認められず、反応抑制効果は顕著となる。示差熱分析でのピーク温度も添加量が増加すると高温側へ移行し、混合物 100 に対

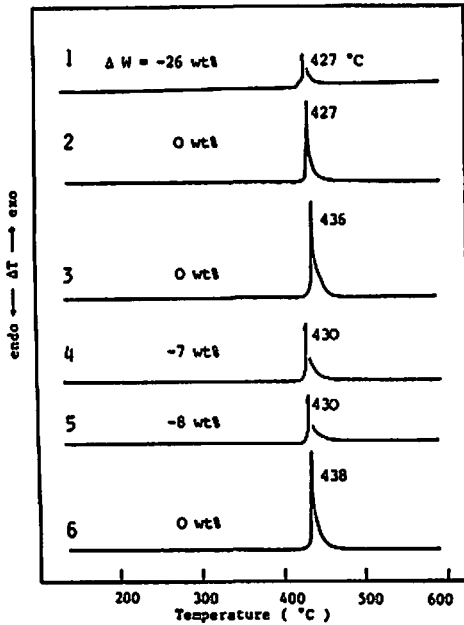


Fig. 3 Effect of addition of metallic halides on DTA curves of the mixtures of B and Pb_3O_4

- 1) B/ Pb_3O_4 =4/96 (by weight), 5mg, 2) B/ Pb_3O_4 NaF=4/96/20, 6mg, 3) B/ Pb_3O_4 /LiF=4/96/20, 6mg, 4) B/ Pb_3O_4 CaF_2 =4/96/20, 6mg, 5) B/ Pb_3O_4 /NaCl=4/96/20, 6mg, 6) B/ Pb_3O_4 NaBr=4/96/20, 6mg

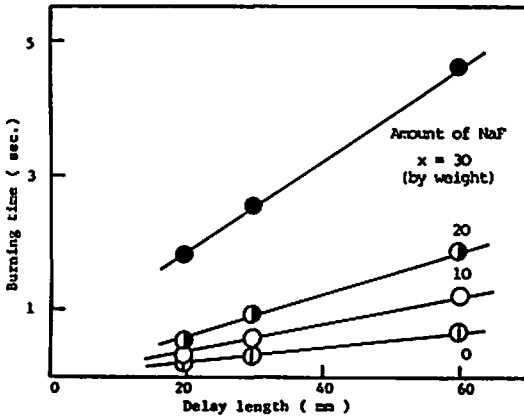


Fig. 4 Relationships between burning time and delay length for the mixtures of B, Pb_3O_4 and NaF
Sample: B/ Pb_3O_4 /NaF=4/96/x (by weight),
inside diameter of delay tube: 6mm

し重量比で200%以上の添加では発熱ピークも二段となり、ピーク面積も減少した。

Fig. 3に、ホウ素一鉛丹混合物(ホウ素4wt%)100

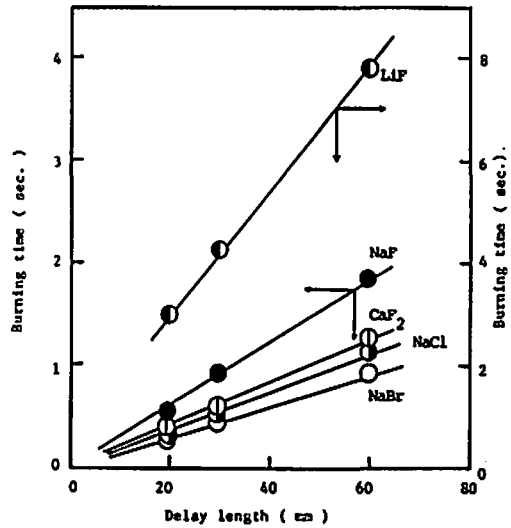


Fig. 5 Relationships between burning time and delay length for the mixtures of B, Pb_3O_4 and metallic halide
Sample: B/ Pb_3O_4 /halide=4/96/20 (by weight), inside diameter of delay tube: 6mm

に重量比で20%の種々のハロゲン化物を添加した場合の熱分析の結果を示す。示差熱分析でのピーク温度はフッ化ナトリウムを除いて添加しない場合に比較して高温側へ移行して反応は抑制されたが、その程度はハロゲンの種類によって異なった。発熱ピークを高温側へ移行させたり、熱重量測定で試料飛散による重量減少(Δw)の少なさを考えると、フッ化リチウム、フッ化ナトリウムおよび臭化ナトリウム抑制効果が優れている。

3.2 燃焼反応に及ぼすハロゲン化物添加の影響

Fig. 4に、ホウ素一鉛丹混合物(ホウ素4wt%)および混合物100に重量比で10~30%のフッ化ナトリウムを添加した場合の燃焼秒時(燃焼速度の逆数)の測定結果を示す。薬径6mmの延時管では、薬長20mm以上で燃焼秒時と薬長とは良い直線性を示し、定常燃焼を行っている。また、フッ化ナトリウムの場合は添加量が増加すると燃焼秒時は極端に延びて(燃焼速度は減少)、混合物100に対して重量比で30%の添加では約9倍に増加するなど著しい燃焼抑制効果が認められた。

Fig. 5に、Fig. 4と同様のホウ素一鉛丹混合物100に対して種々のハロゲン化物を重量比で20%添加した時の燃焼秒時の測定結果を示す。ハロゲン化物を添加すると燃焼秒時は延びるが、その効果はフッ化物の場合が著しい。また、フッ化物の中ではフッ化リチウ

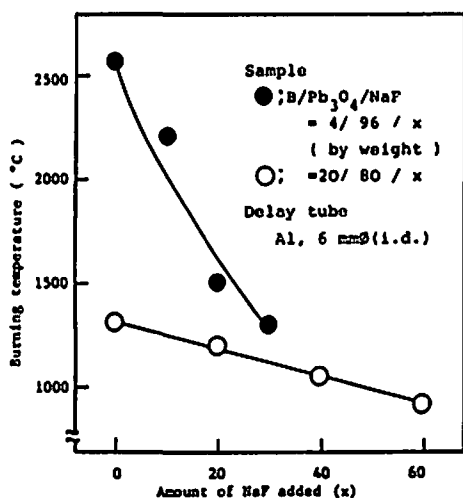


Fig. 6 Effect of NaF addition on burning temperature of B-Pb₃O₄ delay composition

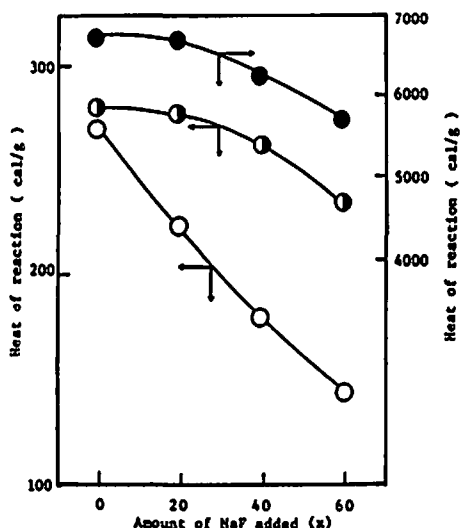


Fig. 7 Heat of reaction for the mixtures of B, Pb₃O₄ and NaF
Sample: B/Pb₃O₄/NaF=4/96/x (by weight).
○: Per lg of the mixture, ●: Per lg of Pb₃O₄, ●: Per lg of B

ムの効果が最も大きく、金属種の効果も認められる。

Fig. 6に、2種のホウ素-鉛丹混合物(ホウ素4wt%、20wt%)100に重量比でフッ化ナトリウムを10~60%添加した時の燃焼温度の測定結果を示す。ホウ素と鉛丹の重量比で4対96の組成の混合物の燃焼温度(Fig. 6中の●印)は、フッ化ナトリウムを添加しないと2750℃で、混合物100に対して重量比で30%の添加で1300℃と著しい低下し、この低下の程度は添加量

に対応していた。これに対し、ホウ素が多い20対80の組成の燃焼温度(○印)は混合物のみの場合1310℃で、60%添加すると930℃へ低下するが、その程度は小さかった。

Fig. 7に、ホウ素-鉛丹混合物(ホウ素4wt%)および混合物100に対しフッ化ナトリウム重量比で種々の割合で添加した時の燃焼熱の測定結果を示す。図中の○印は混合物1g当りの、●印はホウ素1g当りの、●印は鉛丹1g当りの燃焼熱を示す。ホウ素と鉛丹の重量比で4対96の混合物の燃焼熱は混合物1g当り270calおよびホウ素1g当り314calで、これにフッ化ナトリウムを添加すると燃焼熱は添加量に応じていずれも減少した。ホウ素1g当りに換算した燃焼熱がフッ化ナトリウムの添加で減少することから、その添加はホウ素の酸化量を減少させることが判った。ホウ素と鉛丹の重量比で2対98、3対97、10対90および20対80の混合物についても同様の結果が得られ、これらの結果からフッ化ナトリウムの燃焼抑制効果が確認された。

燃焼熱測定後の残渣は塊状で、フッ化ナトリウムを添加すると全体的に熔融、凝集していた。燃焼生成物を検討するために、残渣の粉末X線回折、赤外吸収スペクトルおよびESCAスペクトルを測定した。残渣の粉末X線回折で認められる固相は、フッ化ナトリウムを添加しないホウ素と鉛丹の重量比が4対96の混合物では金属鉛のみであった。フッ化ナトリウムを添加した場合には金属鉛および添加したフッ化ナトリウムだけで、新しい固相の出現は認められなかった。次に、粉末X線回折では同定できない無定形の生成物を検討するために、この残渣を純水に溶解し、可溶物を蒸発乾固して赤外吸収スペクトルを測定した。フッ化ナトリウムを添加しない試料についての赤外吸収スペクトルには830cm⁻¹、1210cm⁻¹、1420cm⁻¹にホウ酸(H₃BO₃)およびフッ化ナトリウムを添加した場合には1000cm⁻¹、1420cm⁻¹、1650cm⁻¹にホウ酸ナトリウム(Na₂B₄O₇·5H₂O)にそれぞれ特有の吸収が認められた⁵⁾。従って、残渣中には無定形の無水ホウ酸やホウ酸塩の存在が推定される。また、残渣の鉛の4f電子のESCAスペクトル(P₀:4f5/2)では、金属鉛のスペクトルの他にホウ酸鉛(P₀(BO₂)₂)と一致するスペクトルも認められ、その存在が確認された。ナトリウムの1S電子のESCAスペクトル(N₀:1S1/2)はいずれの混合物の場合もフッ化ナトリウムのそれと一致したので、フッ化ナトリウムは反応を通じて化学変化しないことが判った。

以上の結果から得られたホウ素と鉛丹の重量比で4対96の組成の混合物についての燃焼生成物をTable 1の第三行目に、その他の組成(重量比2対98、10対

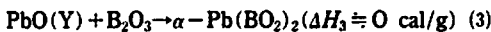
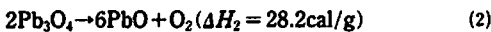
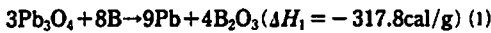
Table 1 Combustion products from the mixtures of B, Pb₃O₄ and NaF

B/Pb ₃ O ₄ (by weight)	NaF (by weight)	0	10, 20	30, 40, 60
	2/98		Pb, PbO(Y) α-Pb(BO ₂) ₂ O ₂ , B ₂ O ₃	Pb, PbO(Y) α-Pb(BO ₂) ₂ O ₂ , B ₂ O ₃ , NaF
4/96		Pb		Pb
10/90		α-Pb(BO ₂) ₂	—	α-Pb(BO ₂) ₂
20/80		B ₂ O ₃ , O ₂		B ₂ O ₃ , O ₂ , NaF

Table 2 Heat of combustion of the mixtures of B and Pb₃O₄

B/Pb ₃ O ₄ (by weight)	Q calcd.	Q obsd.
1/99	69 cal/g	86 cal/g
2/98	170	150
3/97	240	204
4/96	280	278
10/90	144	312

90, 20対80)の混合物についての結果と併せて記した。反応生成物中に金属鉛, 三酸化二ホウ素およびホウ酸塩の生成が認められることから, 次の(1)~(3)式の反応の存在が示唆される。



ホウ素と鉛丹の燃焼反応の主反応は(1)式で示される。酸化剤である鉛丹が過剰である場合には, 過剰に存在する鉛丹は(2)式に従って分解し, 生成した酸化鉛(II)は(3)式に従ってホウ酸塩を生成する。Table 2に, この反応過程から計算した燃焼熱の計算値(Q_{calcd.})と実測値(Q_{obsd.})を示した。(1)式でのホウ素と鉛丹の当量は重量比で4対96で, これより鉛丹過剰の組成では計算値と実測値とは良く一致した。しかし, ホウ酸過剰の組成では実測値がかなり大きく, 他の発熱反応の生起が示唆される。

3.3 ホウ素—鉛丹混合物の発火温度

ホウ素, ホウ素とフッ化ナトリウム混合物, ホウ素と鉛丹混合物およびホウ素と鉛丹混合物にハロゲン化物を添加した試料について, 空気中およびアルゴンガス中で発火待時間を測定した結果をTable 3に示す。ホウ素のみ空気中での発火の場合には, ハロゲン化物を添加すると4秒待の発火温度(T_{4sec})および最低発火

温度(T_l)は130~140℃低下した。一方, ホウ素と鉛丹混合物の不活性ガス中での発火反応では, ハロゲン化物を添加すると4秒待の発火温度および最低発火温度ともに添加しない場合に比較して高くなり, その燃焼抑制効果が認められた。その上昇の程度はハロゲン化物の種類によって異なり, フッ化ナトリウムやフッ化リチウムの効果が大きかった。ホウ素の気相酸素による発火反応ではハロゲン化物の添加は発火温度を低下させるので, その効果は著しく異なっている。

3.2でホウ素と鉛丹の燃焼反応ではフッ化ナトリウムの添加により混合系の燃焼熱は減少して反応が抑制されることを述べた。これは, フッ化ナトリウムの添加によりガラス現象が起り, ホウ素の反応量が減少することによると考えられる。Fig. 7の重量比で4対96の組成の混合物について, 燃焼熱の実測値と(1)式による計算値から, フッ化ナトリウム添加に起因する未反応のホウ素量を計算できる。フッ化ナトリウム添加量が混合物100に対して重量比で20%, 40%, 60%の場合では未反応ホウ素量はそれぞれ9wt%, 14wt%, 20wt%となる。

発火待時間*t*と絶対温度*T*の間には(4)式のアーレニウス型の関係が成立することが経験的に知られている。

$$\ln t = E_a/RT + \ln A \quad (4)$$

ここで, E_aは発火の見掛けの活性化エネルギー, Rは気体定数, Aは定数である。

空気中でのホウ素およびホウ素—フッ化ナトリウム混合物, アルゴンガス中でのホウ素—鉛丹およびホウ素—鉛丹—ハロゲン化物混合物の発火待試験データを(4)式によりln*t*を1/*T*に対してプロットして, その結果をTable 3の第2列目に示す。発火の見掛けの活性化エネルギーはハロゲン化物を添加すると小さくなり, 同時に定数項ln*A*も減少する。Fig. 8に, (4)式での温度依存項である発火の見掛けの活性化エネルギーと定数項ln*A*との関係を示す。ホウ素—鉛丹混合物および

Table 3 Ignition temperatures and delay times for B, B-Pb₃O₄ and B-Pb₃O₄-halide

Sample (by weight)	$\ln t$ (sec)	T (°C) 4 sec	T _L (°C)
B	$\frac{12000}{RT} - 2.27$	701	610
B/NaF (50/50)	$\frac{13000}{RT} - 2.35$	560	473
B/Pb ₃ O ₄ (4/96)	$\frac{16500}{RT} - 10.2$	442	340
B/Pb ₃ O ₄ /NaF (4/96/20)	$\frac{15500}{RT} - 8.42$	521	389
LiF	$\frac{9100}{RT} - 4.04$	570	425
CaF ₂	$\frac{10000}{RT} - 5.21$	490	353
NaCl	$\frac{10400}{RT} - 4.84$	566	384

R ; Gas constant (1.987 cal · deg⁻¹ · mol⁻¹)

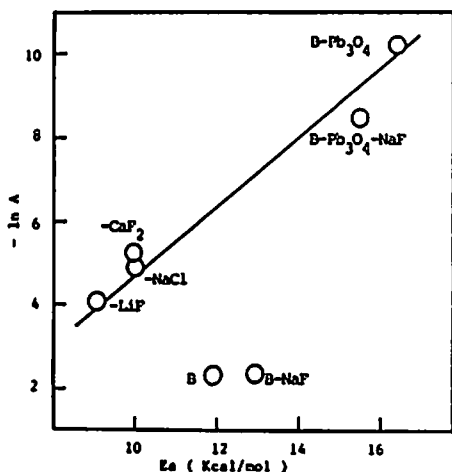


Fig. 8 Linear relationships between E_a and $\ln A$ in the ignition test for B-Pb₃O₄ and its mixtures with halides

これにハロゲン化物を添加した混合物の場合には E_a と $\ln A$ との間に直線関係が成立するが、ホウ素のみおよびホウ素とハロゲン化物混合物の気相酸素による発火反応ではこの直線関係は認められず、両者の間の発火反応の機構の差異が示唆される。

4. 結論

ホウ素-鉛丹遅燃剤の燃焼反応に及ぼすハロゲン化物の効果を、ホウ素-鉛丹混合物およびこれにハロゲン化物を添加した試料についての熱分析、燃焼熱、燃焼

温度、燃焼速度の測定および燃焼残渣の分析などを行なうことにより検討し、以下の結論を得た。

- (1) ホウ素-鉛丹混合物は重量で2対98~50対50の広範囲な混合比で燃焼可能であり、昇温過程では419~427℃で激しい発熱反応を起した。
- (2) ホウ素-鉛丹混合物にハロゲン化物を添加すると添加量に応じてホウ素の酸化量が減少し、反応は抑制された。反応生成物は金属鉛、無定形の三酸化二ホウ素およびホウ酸塩などであった。
- (3) さらに、ハロゲン化物の添加は燃焼速度、燃焼熱、燃焼温度などを低下させ、燃焼抑制効果を示した。この効果の程度はハロゲンや金属の種類によって異なり、特にフッ化リチウムやフッ化ナトリウムの効果が大きかった。

謝 辞

燃焼速度の測定は旭化成工業(株)雷管工場に依頼した。ここに深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 児玉多朗, 吉富宏彦, 工業火薬協会秋季研究発表講演要旨集(1976)p19
- 2) 中村英嗣, 前嶋康成, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬協会誌, 44(4), 200 (1983)
- 3) 日本規格協会, 日本工業規格JIS K1457 (1980)
- 4) 鈴木輝彦, 佐藤俊一, 工業火薬協会秋季研究発表講演要旨集(1980) p23
- 5) R. A. Nuquist, R. O. Kagel, "Infrared Spectra

Effects of Addition of Halides on Burning Characteristics
of Boron-Red Lead Delay*

by Hidetsugu NAKAMURA**, Junzo OISHI**
Yasutake HARA** and Hideyo OSADA**

Effects of addition of halides on burning characteristics of a boron-red lead delay were studied by thermal analysis, measurement of heat of combustion, burning temperature and burning velocity, and analysis of combustion residue.

A boron-red lead composition is easy to ignite over a wide range of their component and can undergo violent exothermic reaction at the temperature of 419~427°C on heating. Addition of some halides on the composition causes lowering of the reactivity because of a decrease in the extent of oxidation of boron. Reaction products are metallic lead, amorphous diboron trioxide and lead borate.

Addition of halides lowers burning characteristics of this delay composition such as burning velocity, heat of reaction and burning temperature, and it is recognized that halides have repressive effects on burning of boron-red lead delay composition. The degree of the effects depends on species of halides, and lithium fluoride and sodium fluoride especially show large repressive effects.

*Study on Reactivity of Row and Processed Materials of Explosive Mixtures(III)

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