

Fig. 1 Thermal analysis of red lead, ferrosilicone and antimony(III) sulfide

(1) red lead in argon, (2) ferrosilicone in air, (3) antimony(III) sulfide in air and (4) antimony(III) sulfide in argon

内径4~8mm, 外形15mm, 長さ50mmとした。試料は延時薬の一定量を9回に分け, 充填率0.45~0.60(真密度の45~60%)で充填した。

3. 結果および考察

3.1 鉛丹-珪素鉄-三硫化アンチモン系延時薬の熱反応

図1に, 鉛丹, 珪素鉄および三硫化アンチモンの空气中または不活性ガス中の熱分析の結果を示す。

鉛丹は不活性ガス中で加熱すると, (1)式に従って580℃付近で酸素ガスを発生しながら吸熱分解して酸化鉛(II)を生成する。



生成した酸化鉛(II)は860℃付近で融解し, さらに高温では徐々に蒸発する。

珪素鉄は900℃まで空气中で加熱しても2.5%の重量増加しか示さず, その酸化反応はほとんど起こらなかった。

三硫化アンチモンは不活性ガス中で加熱すると510℃付近で融解し, 徐々に蒸発する。空气中で加熱すると, 230℃から700℃付近で二酸化イオウの生成による重量減少を伴いながら発熱反応を起した。この間に上述の510℃付近で未反応の三硫化アンチモンは融解し,

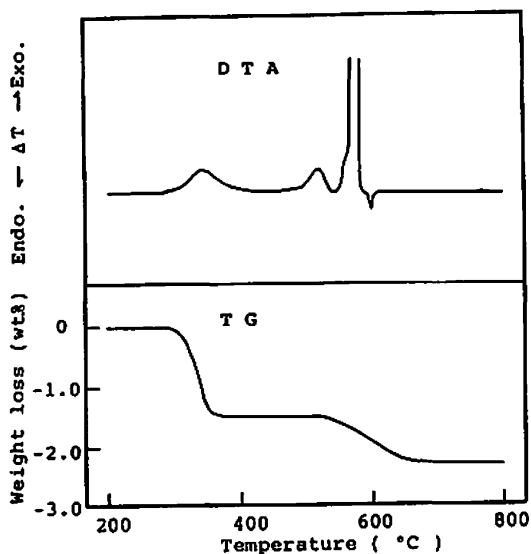


Fig. 2 Thermal analysis of the mixture of red lead, ferrosilicone and antimony(III) sulfide delay mixture
Composition; $\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{FeSi}/\text{Sb}_2\text{S}_3 = 57/6/37$ (by weight)

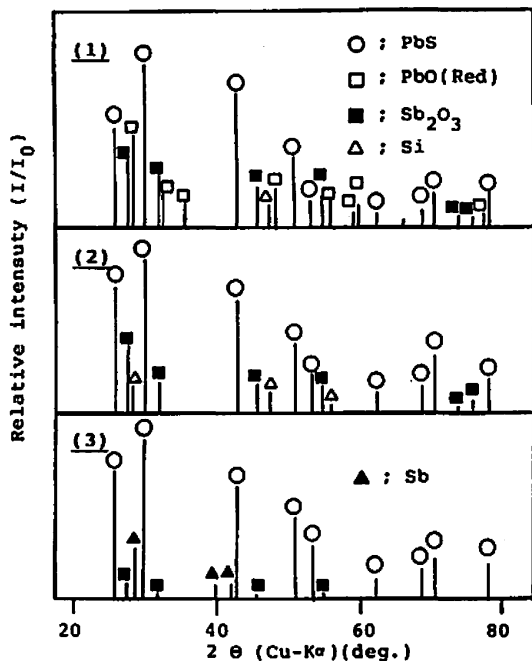


Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns of the reaction residue for red lead, ferrosilicone and antimony(III) sulfide delay mixture
(1) heated up to 410°C, $I_0 = 2000\text{cps}$, (2) 530°C, 1000cps and (3) 600°C (after reaction), 1000cps
Composition; $\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{FeSi}/\text{Sb}_2\text{S}_3 = 57/6/37$ (by wt.)

以後の酸化反応は液相状態で進行して、最終的には酸化アンチモン(Ⅲ)や酸化アンチモン(Ⅳ)が生成した。

鉛丹、珪素鉄および三硫化アンチモンを混合(重量混合比:57/6/37)して延時薬とし、これを不活性ガス中で熱分析した結果を図2に示す。 Pb_3O_4 - $FeSi$ - Sb_2S_3 系延時薬では、加熱過程では310℃から410℃および480℃から550℃の温度範囲で2つの幅広い小さな発熱ピークと、560℃から600℃で激しい発熱ピークを示した。この間の重量減少は1.5および0.8 wt.%と小さかった。

図3に、最初の反応の終了時の410℃(1)、第2の発熱反応の終了時の530℃(2)および600℃(3)の温度で試料を取り出し、冷却して、粉末X線回折により定性分析した結果を示す。

(1)の粉末X線回折の結果には、鉛丹および三硫化アンチモンの存在は認められず、新たに生成物として硫化鉛(Ⅱ)、酸化鉛(Ⅱ)および酸化アンチモン(Ⅲ)が認められた。従って、この三成分系延時薬の初期反応の主成分は鉛丹による三硫化アンチモンの酸化反応であると推定した。この際、三硫化アンチモン中のイオウは一部は二酸化イオウとして系外に逸散するが、一部は硫化物として系内に残る。

(2)の粉末X線回折図では酸化鉛(Ⅱ)の存在は認められなかった。また、 $2\theta=47.3^\circ$ の珪素の回折線の絶対強度は(1)と比較すると小さくなった。(3)の場合には、珪素の回折線は消失し、酸化アンチモン(Ⅲ)の回折線の強度は小さくなった。この結果から、第2の発熱反応では生成した酸化鉛(Ⅱ)による珪素の酸化反応(2式)およびこれに続いて酸化アンチモン(Ⅲ)による珪素の酸化反応(3式)が起ると推定した。

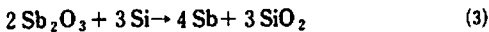


図4に、三種類の Pb_3O_4 - $FeSi$ - Sb_2S_3 系延時薬(重量混合比:61/2/37, 57/6/37, 53/10/37)を常圧および5.1 MPaの圧力下で熱分析した結果を示す。図4では図2で考察した初期反応はその発熱量が小さいために図中には現れず、主反応の大きな発熱ピークのみが認められた。加圧下での主反応の発熱ピーク温度は常圧下のそれと比較すると61/2/37の組成で15℃, 57/6/37で6℃, 53/10/37で4℃程度低下した。3つの組成の中では珪素の含有量の少ない61/2/37の場合の変化は若干大きい、その他の場合はその差は小さいので、反応に及ぼす圧力の影響は小さいと考えられる。試料量を増やし、さらに感度を高くして測定した加圧下の熱分析では、初期反応のピーク温度低下は5

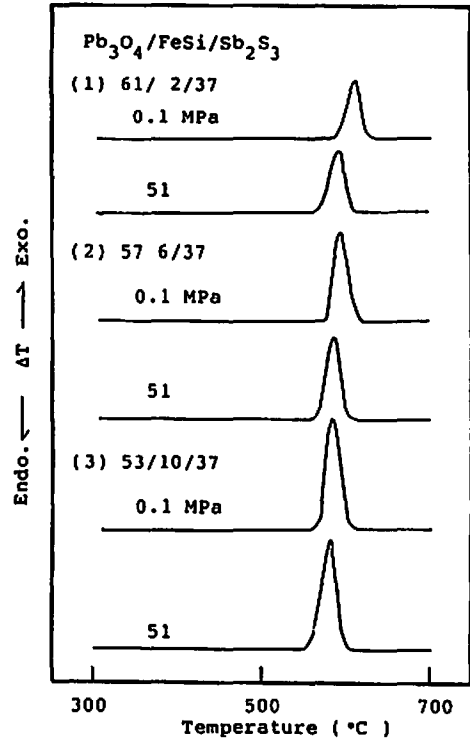


Fig. 4 Effect of pressure on the thermal reactivity of red lead, ferrosilicone and antimony(Ⅲ) sulfide delay mixture in argon

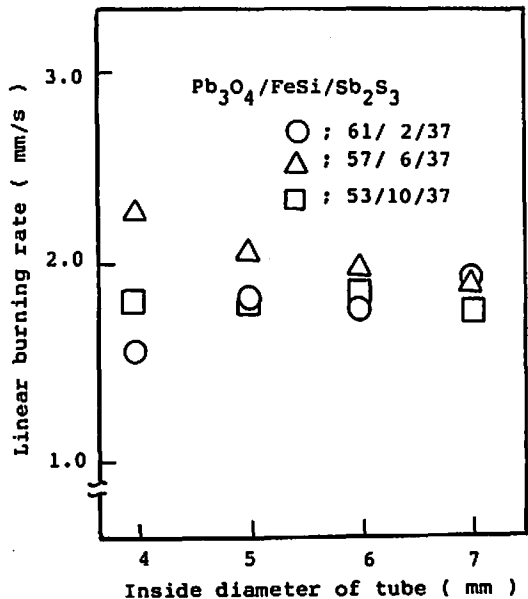


Fig. 5 Effect of delay tube diameter on the linear burning rate of red lead, ferrosilicone and antimony(Ⅲ) sulfide delay mixture

℃以内であった。これはこの系の反応が初期反応と主

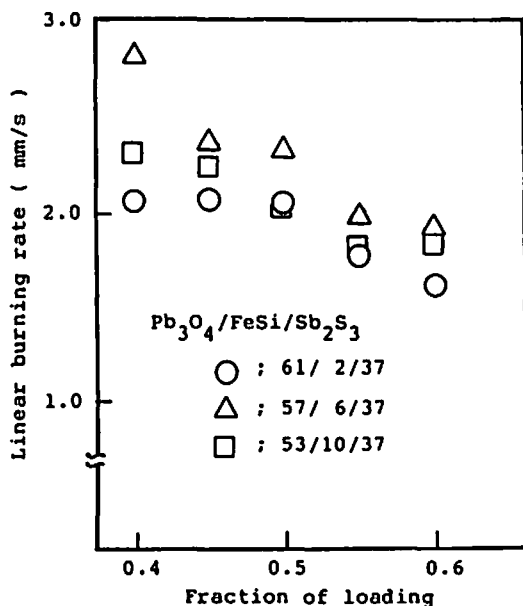


Fig. 6 Effect of loading on the linear burning rate of red lead, ferrosilicone and antimony(III) sulfide delay mixture

反応ともに固相-固相反応で進行することによって考えられる。

3.2 鉛丹-珪素鉄-三硫化アンチモン三成分系延時薬の燃焼反応

図5に、三種類の Pb_3O_4 -FeSi-Sb₂S₃系延時薬を充填率0.55で充填して、線燃焼速度に及ぼす延時管の内径の影響を検討した結果を示す。いずれの組成でも延時管の内径が5mm以上では線燃焼速度は一定値を示した。従って、充填率0.55程度では延時管の直径が5mm以上では燃焼方向と直角方向への熱損失は無視できることが解った。

図6に、三種類の Pb_3O_4 -FeSi-Sb₂S₃系延時薬を直径6mmの延時管に種々の充填率で充填して、線燃焼速度に及ぼす充填率の影響を検討した結果を示す。いずれの組成でも線燃焼速度は充填率が大きくなると減少する傾向を示した。本実験では延時薬中の三硫化アンチモンの割合を一定にしているが、その場合には線燃焼速度および重量燃焼速度ともに鉛丹/珪素鉄/三硫化アンチモン=57/6/37の組成が最大値を示した。しかし、各組成間でその差はあまり大きくはなかった。

この線燃焼速度の結果から重量燃焼速度を計算して、充填率に対してプロットした結果を図7に示す。この場合は充填率0.45程度以上では重量燃焼速度は一定値を示した。長野らはこの延時薬を用いて密閉した延時管に充填した場合の先行ガス圧を測定し、2.8~3.0MPaを報告している³⁾。この場合の充填率の記述はな

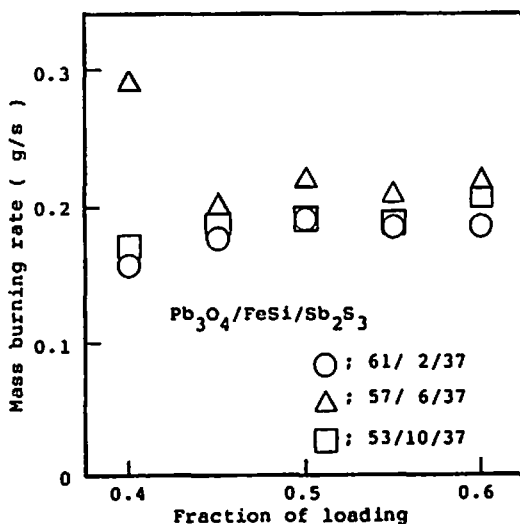


Fig. 7 Effect of loading on the mass burning rate of red lead, ferrosilicone and antimony(III) sulfide delay mixture

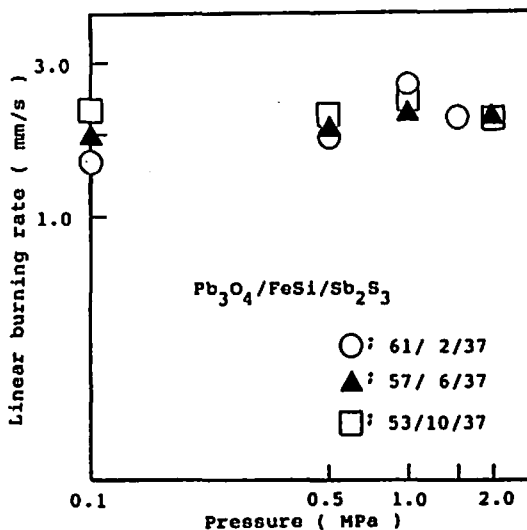


Fig. 8 Effect of loading on the mass burning rate of red lead, ferrosilicone and antimony(III) sulfide delay mixture

いので詳細は不明であるが、本実験の結果は充填率0.45程度以上では先行ガスの顕熱の燃焼反応に及ぼす影響は無視できることを示している。

図8に、三種類の Pb_3O_4 -FeSi-Sb₂S₃系延時薬を充填率0.55で、内径6mmの延時管に充填して、種々の圧力下で線燃焼速度に及ぼす圧力の影響を検討した結果を示す。いずれの組成の試料についても雰囲気圧力が増加してもこの三成分系延時薬の線燃焼速度は増加せず、組成によっては加圧下で消炎現象も認められ

た。特に、珪素鉄の含有量の少ない鉛丹/珪素鉄/三硫化アンチモン=61/2/37の組成では2.1MPa以上の圧力下では途中で消炎する現象が認められた。3.1で、この三成分系延焼時の熱反応は数種の複雑な反応が段階的に起こり、その主要な反応は固相-固相反応で進行することを述べた。この系の線燃焼速度の圧力依存性が認められないこともこの理由によると考えられる。

4. 結 論

鉛丹-珪素鉄-三硫化アンチモン三成分系延焼時の初期反応は三硫化アンチモンの鉛丹による酸化反応である。主反応は初期反応より生成した酸化鉛(Ⅱ)や酸化アンチモン(Ⅲ)などの酸化性物質による珪素鉄の酸化反応である。

この三成分系延焼時の線燃焼速度は、本実験のように延焼中の三硫化アンチモンの割合を一定にした場

合には、線燃焼速度および重量燃焼速度ともに鉛丹と珪素鉄の割合を変えてもその差はあまり大きくなかった。また、雰囲気圧力が増加してもこの三成分系延焼時の線燃焼速度は増加せず、組成によっては加圧下で消炎現象も認められた。

文 献

- 1) 吉永俊一, 松本 勝, 永石俊幸, 工業火薬協会誌, 34, 40 (1973)
- 2) 吉永俊一, 松本 勝, 永石俊幸, 工業火薬協会誌, 33, 199 (1972)
- 3) 長野正登, 山本洋一, 坂口道明, 工業火薬協会誌, 44, 302 (1983)
- 4) 中村英朗, 坂元 緑, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬協会誌, 48, 2 (1987)

The reaction of red lead-ferrosilicone-antimony(Ⅲ) sulfide delay composition

by Hidetsugu NAKAMURA*, Hideo KATSUKI*, Yasuharu EBIYA**
Yasuhiro KUSAKA** and Yasutake HARA*

Thermal analysis, chemical and instrumental analysis of the reaction residue and the burning rate measurement were carried out to clarify the mechanisms of the thermal reaction and the combustion reaction of the red lead-ferrosilicone-antimony(Ⅲ) sulfide delay compositions. The results obtained were as follows.

The initial reaction of this delay composition is the oxidation of antimony(Ⅲ) sulfide by red lead and the main reaction is the oxidation of ferrosilicone by oxidative species such as red oxide(Ⅱ) or antimony oxides still remaining after the initial reaction. The burning rate does not change with increasing surrounding pressure.

(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyusyu Institute of Technology, Sensui-cho, Tobata, Kitakyusyu-shi, 804 JAPAN

**NOF Corporation, Bibai Factory, 539 Kōshunai, Bibai-shi, 079-01 JAPAN)