

## 鉛酸化物とマグナリウムの熱分析

古賀道生\*, 松本 勝\*, 永石俊幸\*, 吉永俊一\*

煙火用発音剤の原料として使用されている鉛酸化物とマグナリウムの混合物の熱分析を示差熱重量分析, ガス発生量測定, 粉末X線回折等を用いて検討を行ない, 発生する音をFFTアナライザーで測定し, 音の発生の機構について検討し, 以下の結果を得た。

1. 鉛酸化物とマグナリウムを重量比9:1で混合し加熱すると, 600℃で発音を生じるが, マグネシウムと鉛酸化物の混合系では光を発して発熱するだけで音は発しなかった。アルミニウムと鉛酸化物の混合系では, 全く反応しなかった。
2. 発音発生時の温度はすべてDTAの発熱ピーク温度と一致した。
3. 音の発生機構は $Pb_3O_4$ および $PbO_2$ の分解で生じた $PbO$ がマグネシウムの酸化熱で蒸発し, 酸化皮膜で覆われたAlとテルミット反応を起こし酸化皮膜を破る時の音である。

### 1. 緒 論

煙火用発音剤として, 鉛酸化物とマグナリウムの混合物が使用されている。そこで本研究では酸化剤として鉛丹, 一酸化鉛, 二酸化鉛の鉛酸化物を使用, 還元剤としてマグナリウムを使用し, 熱重量分析(DTA, TG), ガス発生量の測定, 粉末X線回折を行い, 発生する音をFFTアナライザーで測定し, 発音とDTA, TG分析, ガス発生量の測定, 粉末X線回折の結果と比較検討し発音機構について検討した。

### 2. 実 験

#### 2.1 試料 酸化剤について

鉛丹( $Pb_3O_4$ )は片山化学工業製試薬特級, 純度99.5%, 一酸化鉛( $PbO$ )は片山化学工業製試薬特級, 純度99.0%, 二酸化鉛( $PbO_2$ )は片山化学工業製試薬特級, 純度99.0%を使用した。

#### 2.2 還元剤について

マグナリウム(Mg/Al)は日本煙火協会製のMg/Al=3/7, Mg/Al=7/3(重量比, 以下重量比で示す)のインゴット40gをスタンプミルで60分間粉碎し, 篩い分けし50メッシュ(0.295mm)をパスしたものを試料とした。

#### 2.3 実験方法

示差熱-熱重量分析(DTA-TG)は, セイコー電子

工業製, 示差熱熱重量分析同時測定装置TG-DTA3000 SSC5000TAステーションを使用し, 昇温速度10℃/min.で1000℃まで空気中で測定した。粉末X線回折は理学電子工業製, ガイガーフレックスRADⅢA型を使用し, 各温度に熱処理したものを試料として測定した。ガス発生量測定はガスビュレット法により発生する総ガスの量を測定した。発生する音の測定は, 松下電気工業製のVS3310シグナルチャンネルFFTアナライザーを使用し発生音の高さ, 大きさを測定した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 酸化剤(鉛酸化物)の熱分析

鉛丹の熱分析は若岡<sup>1)</sup>及び山田, 米沢<sup>2),3)</sup>等多数の報告があるが本報告でも, Fig. 1の様に上記と同様な結果を得た。すなわち, Fig. 1のDTAより鉛丹は590℃で吸熱分解し同温度より重量の減少が認められ, 重量減少率は2.3wt%であった。また600℃, 630℃のX線回折で各々 $PbO$ (red),  $PbO$ (yellow)を確認した。

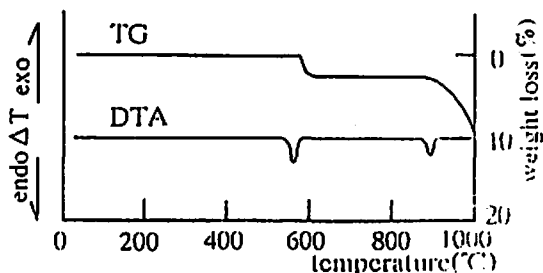


Fig. 1 DTA and TG curves of  $Pb_3O_4$

1993年11月8日受理

\*九州産業大学工学部工業化学科

〒813 福岡市東区松香台2-3-1

TEL 092-673-5668

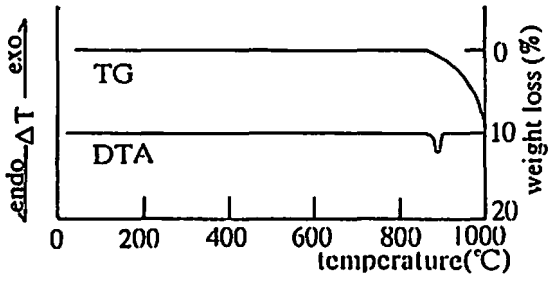


Fig. 2 DTA and TG curves of PbO

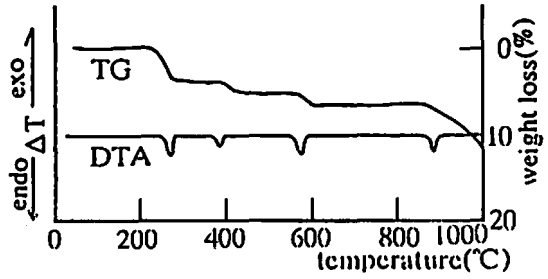


Fig. 3 DTA and TG curves of PbO<sub>2</sub>

以上のことより、鉛丹の熱反応過程は  $Pb_3O_4 \rightarrow 3PbO + 1/2O_2$  であることが認められた。Fig. 2にPbOのDTA, TG曲線を示す。DTAでは、830℃まで変化がなく、熱安定性を示す。880℃で吸熱を示し、同温

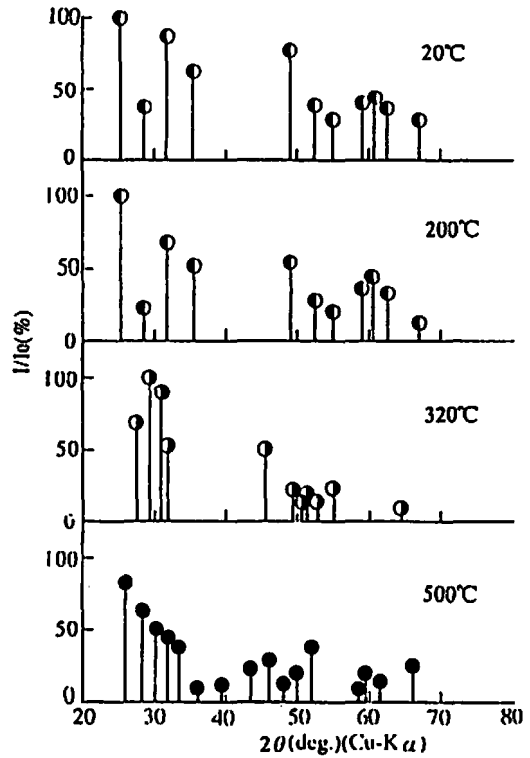


Fig. 4 X-ray patterns of Pb<sub>2</sub> at various temperatures  
 ○Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ●PbO (red) ●PbO (yellow)

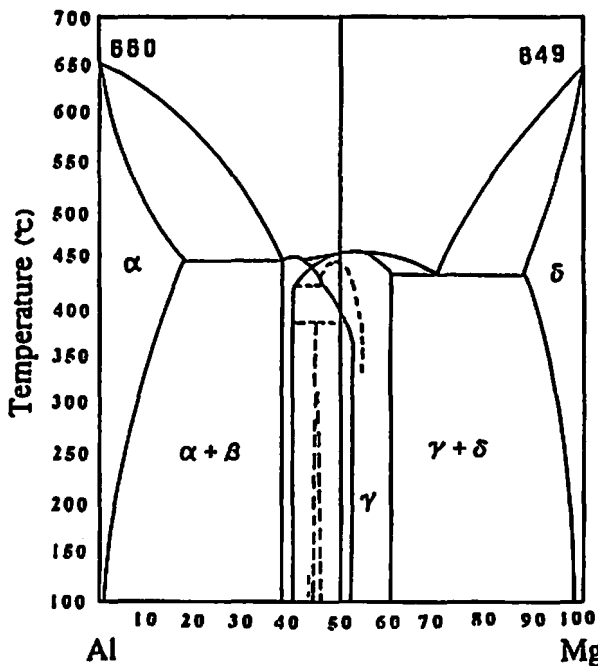


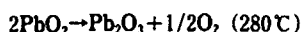
Fig. 5 State diagram of Magnalium  
 α: Solid solution β: Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>  
 γ: Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> δ: Solid solution

度よりTGで重量減少を示し、1000℃で10%の減少を示した。

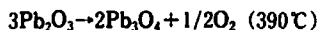
以上のことより、PbOは880℃までは熱変化はなく、880℃で蒸発を開始することが確認された。

Fig. 3にPbO<sub>2</sub>のDTA, TGを示す。Fig. 3のDTAよりPbO<sub>2</sub>は280℃、370℃と580℃で吸熱反応を示すことが認められた。TGでは280℃、370℃、580℃で重量減少が認められ、減少率は220℃～280℃で3.3%、370℃～420℃で1.2%、580℃～600℃で2.3%であった。

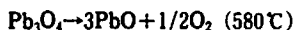
Fig. 4にPbO<sub>2</sub>の熱処理後のX線回折図を示す。Fig. 4より、PbO<sub>2</sub>は280℃でPb<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(4)</sup>に、370℃でPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>(5)</sup>に、580℃でPbOに分解されることが確認された。以上のDTA, TG曲線とX線回折図より、PbO<sub>2</sub>の熱変化は、以下の式が推定され、重量減少率も理論重量減少率とはほぼ一致した。



理論重量減少率：3.35%



理論重量減少率：1.15%



理論重量減少率：2.34%

### 3.2 還元剤の熱分析

Fig. 5にMg/Alの状態図を示し、Fig. 6にMg/Al=3/7, Mg/Al=7/3のDTA, TGを示す。Fig. 5よりMg/Al=3/7で450℃、Mg/Al=7/3で430℃で固溶体であり、Fig. 6 (a) のDTAで450℃に、(b) で430℃に融解による吸熱ピークが認められ両試料とも、520℃付近の発熱ピーク温度では固溶体であることが認められた。TGでは520℃付近で急激な重量増加が認められ、重量増加率は、20%であり、その後徐々に増加する。Fig. 6 (b) のDTA曲線より450℃のMg/Alの共融点の吸熱ピークの後、480℃付近に急激な発熱ピークが認められる。この温度は、(a) の520℃より40℃低温側に移行している。TGでは480℃付近で急激な重量増加が認められ重量増加率は32%でありMg/Al=3/7の20%よりも重量増加率が高いことが認められた。そこでマグナリウムMg/Al=3/7の550℃のX線回折を行いマグナリウムの熱反応性について検討した結果、MgO<sup>(6)</sup>、MgAlO<sup>(7)</sup>、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>(8)</sup> が確認され、マグナリウムの酸化反応が確認された。以上のことより、マグナリウムはマグネシウムの含有量の多いMg/Al=7/3の方が低温側で酸化され、酸化による重量増加率も高いことが判明した。

### 3.3 鉛酸化物とマグナリウムの反応

Fig. 7に鉛酸化物とマグナリウムのDTA, TG曲線を示す。鉛酸化物とマグナリウムの混合比は重量混合

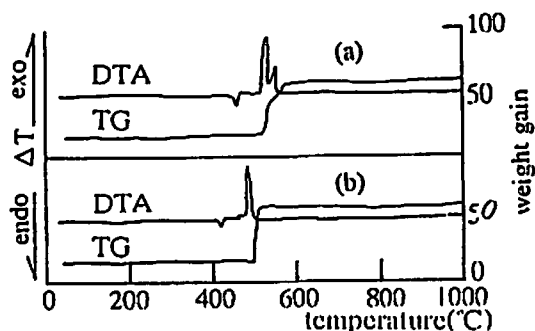


Fig. 6 DTA and TG curves of Mg/Al  
a: Mg/Al=3/7 b: Mg/Al=7/3

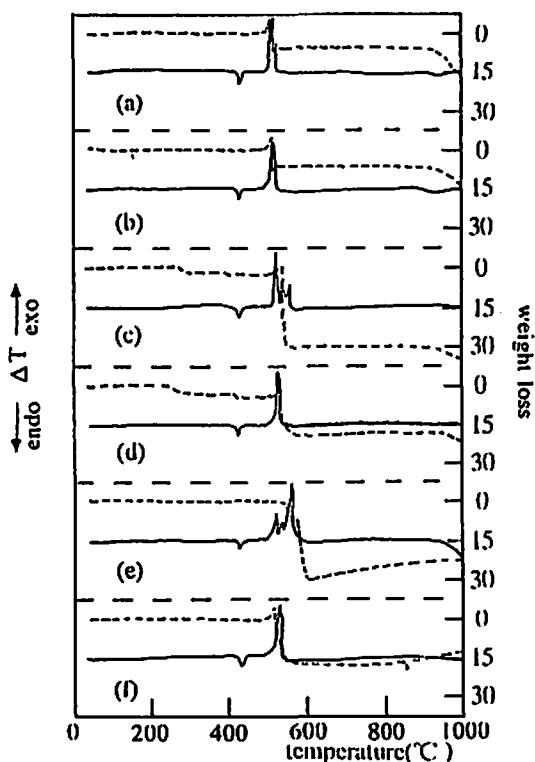


Fig. 7 DTA and TG curves of mixtures of lead oxide and Mg/Al

- (a) PbO+Mg/Al(3/7) (b) PbO+Mg/Al(7/3)  
(c) PbO<sub>2</sub>+Mg/Al(3/7) (d) PbO<sub>2</sub>+Mg/Al(7/3)  
(e) Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Mg/Al(3/7) (f) Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Mg/Al(7/3)

比で9:1とした。Fig. 7 (a), (b) のPbOとMg/Al=3/7, 7/3のDTA-TG分析では、520℃に急激な発熱と重量の急激な減少が認められた。発熱はマグナリウムの酸化反応と推察されるが重量の減少はPbOとMg/Alが激しく反応し試料が吹きこぼれたためと考えられる。Fig. 7 (c), (d) のPbO<sub>2</sub>とMg/Al=3/7, 7/3では、発熱ピークと重量減少の開始温度は(a), (b)

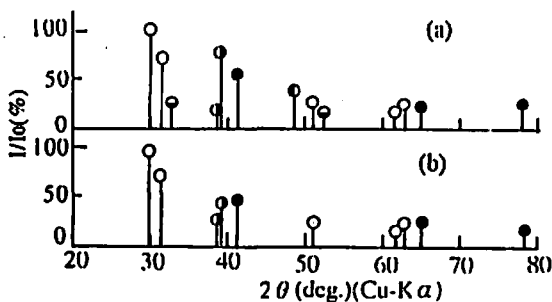


Fig. 8 X-Ray patterns of mixtures of lead oxide and Mg/Al at 700°C

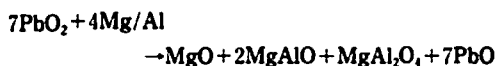
(a)  $PbO_2 + Mg/Al = 9+1$

(b)  $Pb_3O_4 + Mg/Al = 9+1$

●  $PbO$  ○  $Pb_2O_3$  ●  $MgAlO$  ●  $MgAl_2O_3$  ●  $MgO$

と同温度であった。Fig. 7 (e), (f) の  $Pb_3O_4$  と  $Mg/Al = 3/7, 7/3$  でも、発熱ピークと重量減少の開始温度は (a), (b) と同温度であった。なお、発熱ピークは  $Mg/Al = 3/7$  の混合系 ((a), (c), (e)) ではいずれもピークが2つ以上認められた。これは、マグネシウムの酸化が先ず起こり、次にその酸化熱でアルミニウムが酸化されたためだと推察される。 $Mg/Al = 7/3$  の混合系でもこの反応は同じだと思われるがマグネシウムの含有率が高くマグネシウムの発熱ピークにアルミニウムの発熱ピークが重なっているものと思われる。次に鉛酸化物とマグネシウム ( $Mg/Al = 3/7$ , 以下マグネシウムは  $Mg/Al = 3/7$ ) の混合系を550°Cに熱処理した試料をX線回折した結果をFig. 8に示す。

Fig. 8より、 $Mg/Al$ は  $MgO$  と  $MgAlO$  および  $MgAl_2O_3$  に酸化され、 $PbO_2$ ,  $Pb_3O_4$  は  $PbO$  に還元されていることが認められた。以上のことより、鉛酸化物とマグネシウムの熱反応は以下の式にしたがって反応するものと推察した。



次に発音と関係があると思われる、ガス発生について検討した結果をFig. 9, 10に示す。

Fig. 9に鉛酸化物の加熱によるガス発生量を示す。縦軸の単位は  $PbO_2$  より発生したガス量を100%とした。Fig. 9より  $PbO$  は800°Cまでは全くガス発生はしないことが確認された。 $PbO_2$  は290°C, 370°C, 500°Cでガス発生を示し、 $Pb_3O_4$  は580°Cで急激なガス発生を示すことが確認された。なお、Fig. 4のX線回折とガスクロマトグラフの結果より併せて検討した結果、 $PbO_2$

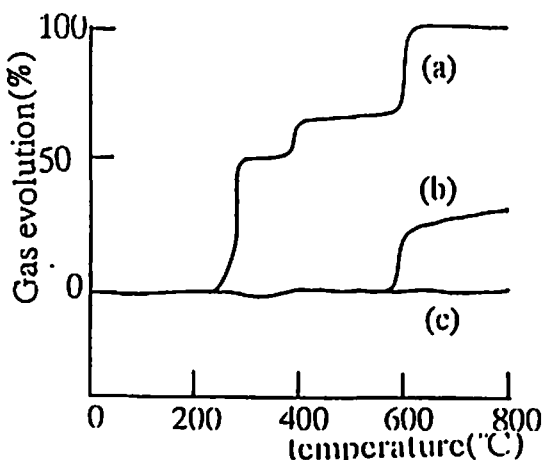


Fig. 9 Gas evolution of lead oxide by heating

(a)  $PbO_2$  (b)  $Pb_3O_4$  (c)  $PbO$

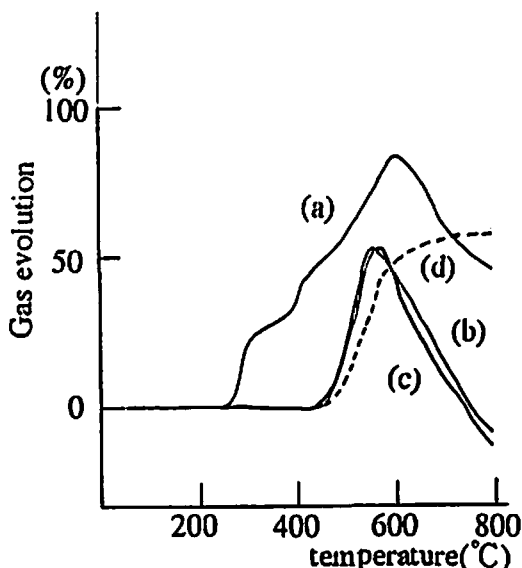


Fig. 10 Gas evolution of mixture of lead oxide and Mg/Al

(a)  $PbO_2 + Mg/Al (9+1)$

(b)  $Pb_3O_4 + Mg/Al (9+1)$

(c)  $PbO + Mg/Al (9+1)$

(d)  $Mg/Al$

の290°Cは  $PbO_2$  の分解による  $Pb_2O_3$  の生成と酸素の発生、370°Cは  $Pb_2O_3$  の分解による  $Pb_3O_4$  の生成と酸素の発生、580°Cは  $Pb_3O_4$  の分解による  $PbO$  の生成と酸素の発生であると確認した。

Fig. 10に、鉛酸化物とマグネシウムの混合系におけるガス発生曲線を示す。

Fig. 10より、点線の  $Mg/Al$  単体では470°C付近から急激なガス発生が認められたが、これは  $Mg/Al$  が酸化された時の酸化熱で管内空気が膨張したためと思わ

Table 1 Results of tests of mixtures of lead oxides with metals

Composition (wt%)	Effect
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (90%) + Mg/Al(3/7, 10%)	a loud explosive noise at 590°C
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (90%) + Mg/Al(7/3, 10%)	a large explosive noise at 570°C
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (90%) + Mg(10%)	a large flash, but did not explode
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (90%) + Al(10%)	nothing
PbO <sub>2</sub> (90%) + Mg/Al(3/7, 10%)	a large explosive noise at 570°C
PbO <sub>2</sub> (90%) + Mg/Al(7/3, 10%)	a large explosive noise at 550°C
PbO <sub>2</sub> (90%) + Mg(10%)	a large flash, but did not explode
PbO <sub>2</sub> (90%) + Al(10%)	nothing
PbO(90%) + Mg/Al(3/7, 10%)	a loud explosive noise at 590°C
PbO(90%) + Mg(10%)	a small flash, but did not explode
PbO(90%) + Al(10%)	nothing

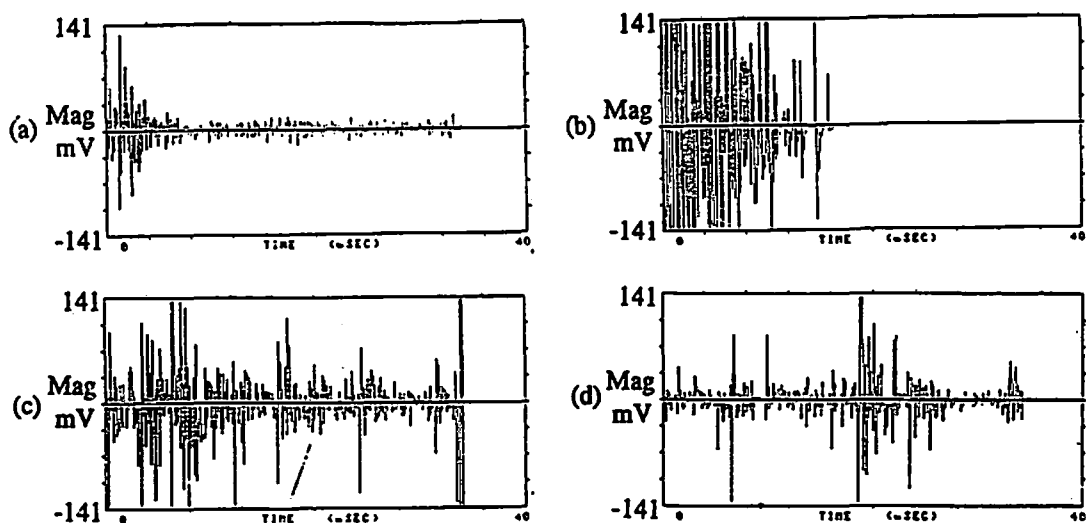


Fig. 11 Effect of FFT analyzer of various sample

- (a) Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Mg/Al(7/3) =9+1 (b) Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Mg/Al(7/3) =9+1  
 (c) PbO<sub>2</sub>+Mg/Al(7/3) =9+1 (d) PbO<sub>2</sub>+Mg/Al(7/3) =9+1

れる。(リファレンス側で温度補正は行なっているが、リファレンス側には酸化熱は発生しない)。PbO、PbO<sub>2</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とMg/Alの混合系では400°Cまでは、Mg/Alの影響は認められなかったが470°C以上では、Mg/Alの酸化熱の影響を受けてガス膨張による発生が認められ、また、Mg/Al単体で認められなかったガス発生の低下が550°C以降に認められた。これはMg/Alの酸化熱で蒸発したPbO<sup>9)</sup>とMg/Alが反応しガス発生の低下が起こったものと思われる。

以上のことより、酸化剤単体は、加熱するとPbO<sub>2</sub>で290°C、370°C、580°Cでガスを発生し、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>で580°Cでガスを発生する。Mg/Alとの混合系では、430°C付近で急激なガス発生を示す。これは、Mg/Alの酸化熱による空気膨張とPbOの蒸発のためのガス発生と

考えられる。580°C付近のガス吸収は、蒸発したPbOと酸化皮膜(MgAlO、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)で覆われたAlが反応したための吸収と考えられる。

次に鉛酸化物とマグネシウム、アルミニウム、マグネシウムの混合系により、熱反応の現象面について、(特にDTAでの発熱ピーク付近の温度)検討した結果をTable1に示す。

Table1より、鉛酸化物とアルミニウムは全く反応しないことが判明し、発音を示した混合系は、PbOとMg/Al、PbO<sub>2</sub>とMg/Al、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とMg/Alであり、PbOとMg、PbO<sub>2</sub>とMg、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とMgは発火するだけで発音現象は生じなかった。

以上のことより、発音を生じる組み合わせは、PbO、PbO<sub>2</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とMg/Alであることが判明した。そこ

で鉛酸化物をX線回折した結果、発音を生じた $PbO_2$ 、 $Pb_3O_4$ は全て $PbO$ となっていることが判明した。

以上のことより、鉛酸化物の分解により発生した酸素と空気中の酸素が $Mg/Al$ を酸化し、その酸化熱で $PbO$ を蒸発させ酸化皮膜で覆われていた $Al^{10)}$ とテルミット反応が生じ、 $MgAlO$ 及び $MgAl_2O_4$ の皮膜を破す時に音が発生したものと思われる。 $PbO$ は $Al$ に還元され $Pb$ になると考えられるが、空気中の酸素で酸化されたためか、 $PbO$ しか確認できなかった。

#### 3.4 FFTアナライザーによる音の測定

Table1で発音を生じた試料について、FFTアナライザーを用いて発音の測定を行った結果をFig. 11に示す。

Fig. 11より、発音は爆発音ではなくて、破裂音の連続であることが確認された。(爆発音は波形が減衰形である)最も大きな破裂音を発した混合物は、 $Pb_3O_4$ と $Mg/Al=3/7$ であった。このことから、 $Mg/Al$ 中の $Al$ の比が発音の大きさに影響を与える事が認められた。

#### 4. 結論

以上の結果より以下の結論を得た。

1. 鉛酸化物とマグネシウムを重量比9:1で混合し、加熱すると、発音を生じるが、鉛酸化物とマグネシウムとの混合系では光を発して発熱するだけで音は発しなかった。鉛酸化物とアルミニウムとの混合系では全く反応しなかった。
2. 発音時の温度は全てDTAの発熱ピーク温度と一致した。この温度のTGは激しい反応のため

に吹きこぼれによる重量減少を示した。

3. 発音発生時のガス発生は温度上昇によるガス膨張による発生と考えられる。
4. 音の発生のメカニズムは、鉛酸化物の分解により得られた $PbO$ が蒸発し、酸化皮膜( $MgAlO$ 、 $MgAl_2O_4$ )で覆われたアルミニウムと $PbO$ とのテルミット反応である。テルミット反応の生じとなるのはマグネシウム(マグネシウム中の)酸化熱と思われる。

#### 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、平成3、4年度火薬工業技術奨励会の助成金を活用させて頂きました。ここに関係者各位の皆様方に謝意を表します。最後になりましたが、試料を頂いた日本煙火協会の宮原章氏に感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 若園吉一, 工業火薬, 20, 46, 1959
- 2) 山田正幸, 米沢純次, 工業火薬, 19, 118, 1958
- 3) 吉永俊一, 松本 勝, 九州産業大学工学部研究報告, 7, 27, 1970
- 4) ASTM Card 2-0539
- 5) ASTM Card 8-0019
- 6) ASTM Card 4-0829
- 7) ASTM Card 10-0238
- 8) ASTM Card 21-1152
- 9) 日本化学会編, 化学便覧, 丸善, I-172, 1984
- 10) 疋田 勉, 爆発, コロナ社, 41, 1969

## Thermal analysis for mixtures of lead oxides and magnalium

by Michio KOGA\*, Masaru MATSUMOTO\*, Toshiyuki NAGAISHI\*  
Syunichi YOSHINAGA\*

Thermal analysis for mixtures of lead oxides and magnalium as noise-producing agents was studied by mean of DTA, TG, EGA, and X-ray diffraction. The noise-production mechanism was also discussed on the basis of the records of the FFT analyzer. The following results were obtained.

1. Heating mixtures of lead oxides and magnalium (weight ratio 9 : 1), noise was produced at 600°C. Mixtures of lead oxides and magnesium were observed to produce no noise but light. No reaction was occurred in mixtures of lead oxides and aluminum.
2. The temperature at which noise was produced corresponded to that of DTA exothermal peak.
3. As the noise-production mechanism, lead monoxide formed from  $Pb_3O_4$  or  $PbO_2$  was sublimated by the heat of oxidation of magnesium and then, reacted with aluminum coated with alumina layer (thermite reaction) to produce noise by breaking the oxide layer.

(\*Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University 2-1-3, Matsukadai,  
Higashi-ku, Fukuoka, 813 JAPAN tel. 092-673-5668)

---