

圧あるいは加圧下で行った。

線燃焼速度はアルミニウム製の燃焼管中に10mm間隔に埋めこんだ光ファイバーからの光信号をデジタルメモリーで測定することにより求めた。燃焼管の形状は内径6mm、外径15mm、長さ30mmとした。試料の充填は延時薬の一定量を9回に分け、充填率0.50(真密度の50%)で充填した。

発火待試験は通常のクラブ法に準じて、試料100mgを錠剤成形器で成形し、その1/8を所定の温度に設定した電気炉中に投入し、発火するまでの時間を測定することにより行った。

3. 結果および考察

3.1 $Pb_3O_4-FeSi-Sb_2S_3-B$ 四成分系延時薬の熱反応

Fig. 1 に、 $Pb_3O_4-FeSi-Sb_2S_3$ 三成分系延時薬のおよび $Pb_3O_4-FeSi-Sb_2S_3-B$ 四成分系延時薬の示差熱分析の結果を示す。三成分系延時薬の反応機構については既に報告した。すなわち、300~400℃の初期反応 (Fig. 1-①) に続き、510~580℃の温度範囲で2つの発熱反応 (②, ③) を起こす。Fig. 2 の反応残留物の分析結果より、この初期反応終了後の残留物

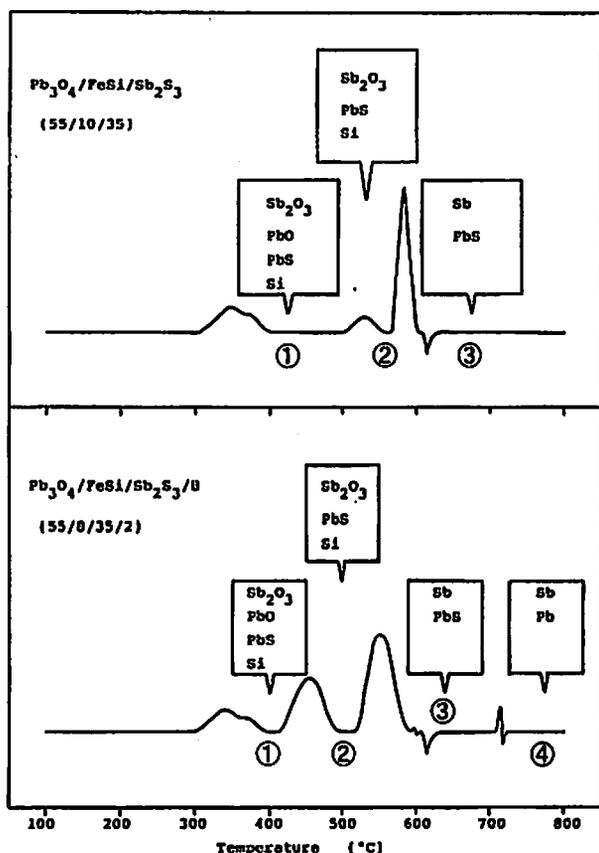


Fig. 1 Thermal analysis of $Pb_3O_4/FeSi/Sb_2S_3$ mixture of 55/10/35 and $Pb_3O_4/FeSi/Sb_2S_3/B$ of 55/8/35/2 (by weight)

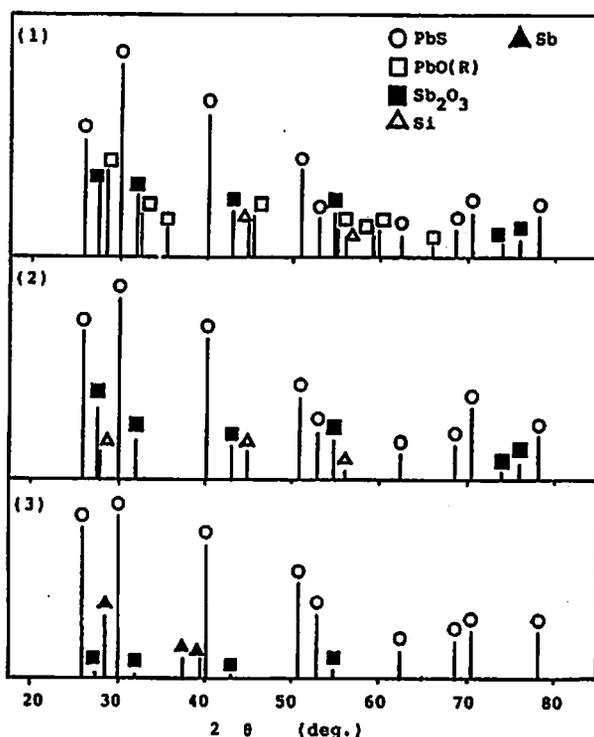
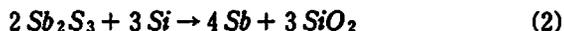
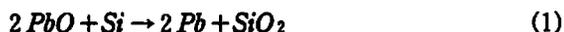


Fig. 2 XRD of the reaction residues for the mixture of 55/10/35 (by wt.) at various temperatures

は酸化鉛(Ⅱ)、酸化アンチモン(Ⅲ)、硫化鉛および未反応の珪素であり、発熱反応終了後(680℃)には珪素は認められなかった。

これに対して、四成分系延時薬は300~400℃の初期反応 (Fig. 1-①) に続き、425~470℃および515~580℃の温度範囲で2つの発熱反応 (②, ③) を起こす。この初期反応終了後の残留物は、三成分系の場合と同様に酸化鉛(Ⅱ)、酸化アンチモン(Ⅲ)、硫化鉛および未反応の珪素であった。また、②の発熱反応終了時には酸化鉛(Ⅱ)は認められず、③の発熱反応終了時には酸化アンチモン(Ⅲ)は認められなかった (Fig. 3)。

以上の、各発熱反応の生成物を Fig. 1 の括弧中に示した。Fig. 1 に基いて、三成分系延時薬と四成分系延時薬の反応過程を Fig. 4 に示した。この結果より、三成分系延時薬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り、主反応は初期反応により生成した酸化鉛(Ⅱ)や酸化アンチモンなどの酸化性物質による珪素鉄の酸化反応である(1および2式)。



これに対して、四成分系延時薬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り、主反応は初期反応により生成した酸化鉛(Ⅱ)や酸化アンチモン

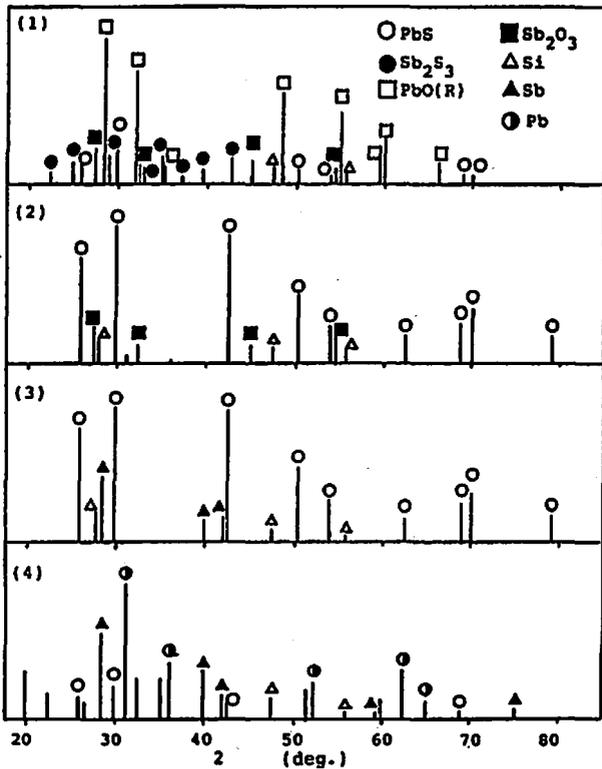


Fig. 3 XRD of the reaction residues for the mixture of 55/10/35/2 (by wt.) at various temperatures

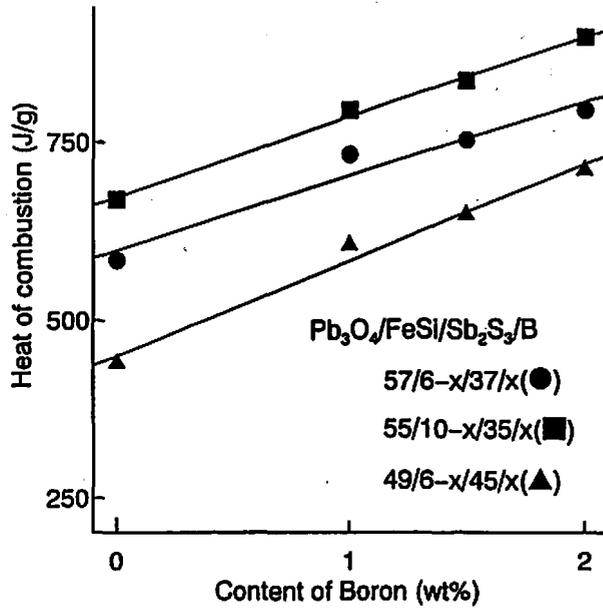


Fig. 5 Effect of boron on the heat of combustion for delay compositions of $Pb_3O_4/FeSi/Sb_2S_3/B$



3.2 $Pb_3O_4-FeSi-Sb_2S_3-B$ 四成分系遅延薬の燃焼反応

Fig. 5に、三種類の $Pb_3O_4-FeSi-Sb_2S_3$ 三成分系遅延薬の珪素鉄の一部をホウ素に1, 1.5, 2 wt.%置き換えた場合の燃焼熱の測定結果を示す。

いずれの組成でもホウ素の添加量の増加とともに燃焼熱は増加した。3.1で、680℃での三成分系遅延薬の熱反応後の残留物には珪素の存在が認められなかったことを述べた。本実験ではホウ素の酸化率は測定していないが、火工品や推進薬組成物でのホウ素の酸化は難しいことが経験的に知られている。従って、この結果はホウ素の単位重量当りの発熱量が珪素のそれよりも大きいことに起因すると考えられる。

Fig. 6に、三種類の $Pb_3O_4-FeSi-Sb_2S_3$ 三成分系遅延薬の珪素鉄の一部をホウ素に1, 1.5, 2 wt.%置き換えた試料の発火温度の測定結果を示す。

発火温度はホウ素を含む組成でも含まない組成でもホウ素の添加量によらずほぼ一定値を示し、310~340℃の温度範囲にあった。先にこの三成分系遅延薬および四成分系遅延薬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り、昇温過程では300~400℃の温度範囲で起こることを述べた。着火温度は三硫化アンチモンと鉛丹の2成分の反応温度に一致しており、遅延薬系の着火性はこの2成分の反応性に依存することが分かる。

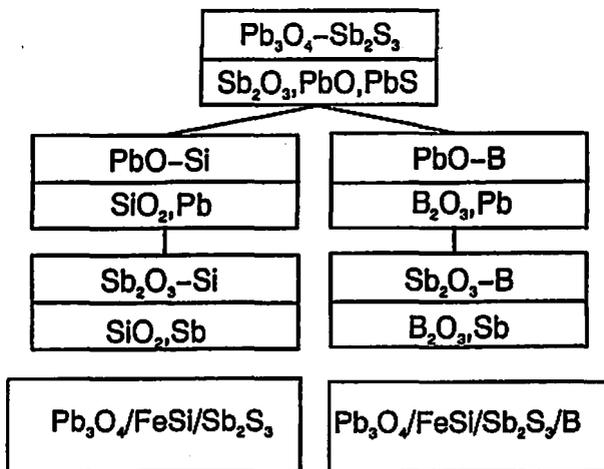


Fig. 4 Reaction scheme for the $Pb_3O_4/FeSi/Sb_2S_3$ mixture of 55/10/35 and $Pb_3O_4/FeSi/Sb_2S_3/B$ of 55/8/35/2 (by wt.)

(Ⅲ)などの酸化性物質によるホウ素の酸化反応である。本実験で用いたホウ素は無定形であったので、Fig. 3の反応残留物にはホウ素の回折線は認められない。しかし、酸化性の残留物の検討からFig. 1の四成分系での(2)の発熱反応はホウ素の酸化鉛(Ⅱ)による酸化反応であり、(3)の発熱反応はホウ素の酸化アンチモン(Ⅲ)による酸化反応と推定される(3および4式)。

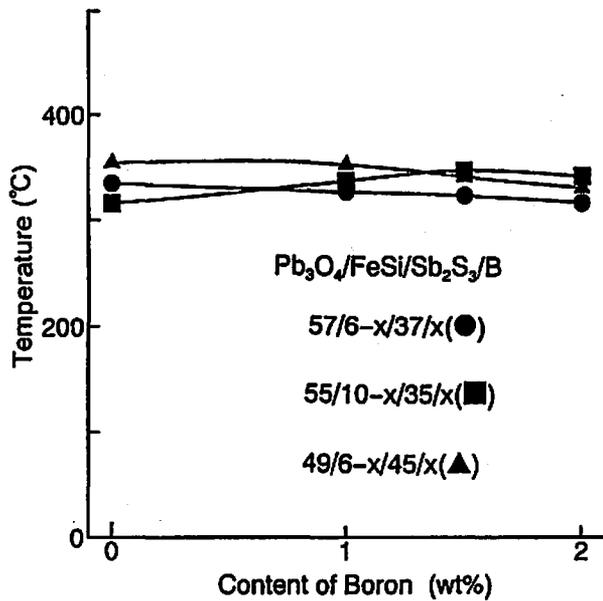


Fig. 6 Effect of boron on the ignition temperatures for delay compositions of $Pb_3O_4/FeSi/Sb_2S_3/B$

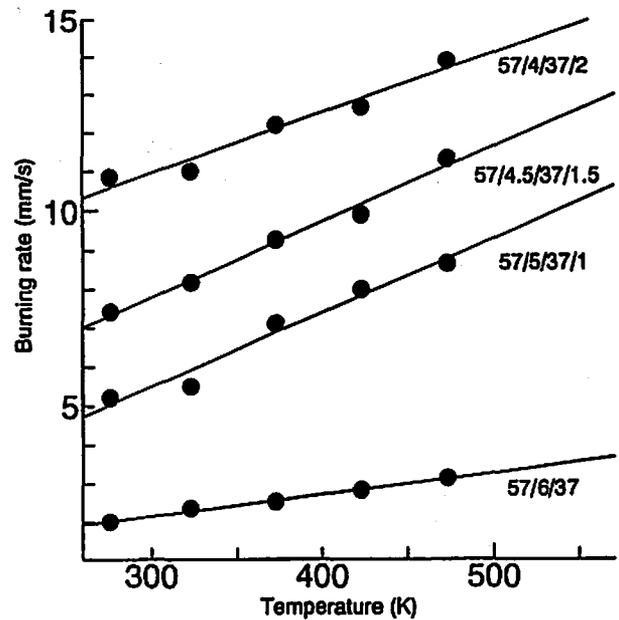


Fig. 8 Effect of ambient temperatures on the linear burning rate of $Pb_3O_4/FeSi/Sb_2S_3/B$ delay compositions

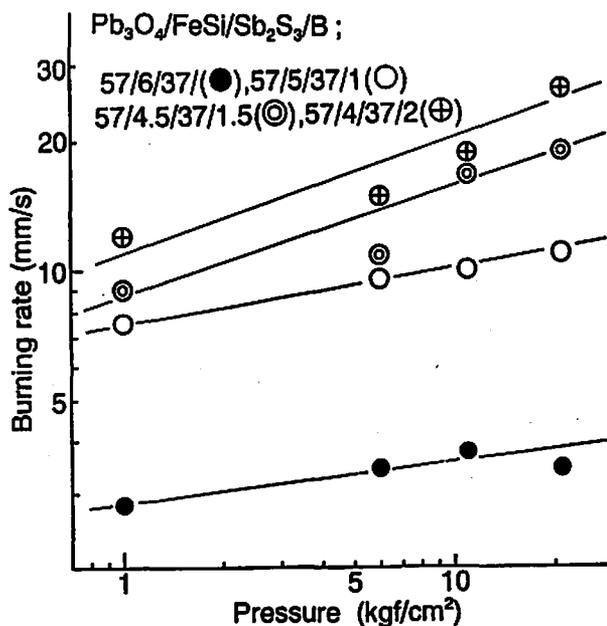


Fig. 7 Effect of pressures on the linear burning rate of $Pb_3O_4/FeSi/Sb_2S_3/B$ delay compositions

Fig. 7に、鉛丹、珪素鉄、三硫化アンチモン、ホウ素を重量比で57/6-x/37/x(xはホウ素量)とした場合の種々の圧力下での燃焼速度の測定結果を示す。

ホウ素を添加しない試料やホウ素添加量の少ない(添加量1%)試料については雰囲気圧力が増加しても線燃焼速度はあまり増加しなかった(圧力指数は0.12以下)。これに対して、ホウ素添加量1.5%以上の試料については圧力が増加すれば線燃焼速度も増加した(圧力指数は0.24以上)。その他の試料について

も同様の燃焼性の圧力依存性の傾向が認められた。

Fig. 1の熱分析の際の重量変化は三成分系および四成分系ともに1.5~2wt.%で、反応終了後のガス状生成物は少ないと考えられる。燃焼波の視覚的観察では、ホウ素を含む場合は気相でのホウ素の燃焼による強い発光が認められたが、ホウ素を含まない場合は気相での反応は認められなかった。ホウ素を含む場合は気相での反応による熱の未燃焼固相へのフィードバックが圧力依存性の増大の原因と考えられるが、燃焼波の構造については本研究では検討していない。

Fig. 8に、鉛丹、珪素鉄、三硫化アンチモン、ホウ素を重量比で57/6-x/37/x(xはホウ素量)とした場合の種々の温度下での燃焼速度の測定結果を示す。

いずれの試料についても線燃焼速度は雰囲気温度が上昇すると直線的に増加した。この傾きを延時薬の温度感度と呼ぶとする。温度感度はホウ素を添加しない試料は小さいが、ホウ素添加した試料については増加した。その他の試料についてもホウ素添加による温度感度の増加の傾向が認められた。延時薬の温度感度に影響を与える因子として、含まれる化学反応、燃焼方向への熱伝導性および燃焼波と直角方向への熱損失の温度依存性が考えられるが、本研究の結果からはいずれがその原因かは判断できなかった。

4. 結論

鉛丹-珪素鉄-三硫化アンチモン三成分系延時薬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り、主反応は初期反応により生成した酸化鉛(II)や酸化アンチモンなどの酸化性物質による珪素鉄の酸

化反応である。これに対して、ホウ素を加えた鉛丹-珪素鉄-三硫化アンチモン-ホウ素四成分系延時薬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り、主反応は初期反応により生成した酸化鉛(II)や酸化アンチモンなどの酸化性物質によるホウ素の酸化反応である。

四成分系延時薬ではホウ素の添加により、燃焼速度や燃焼熱などが増加して、三成分系延時薬に比較して燃焼性の向上が認められた。しかし、燃焼速度の圧力依存性(圧力指数)や温度依存性(温度感度)も同時に増加する傾向が認められた。

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) 中村英嗣, 坂元 緑, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬協会誌, 48, 2 (1987)
- 5) 中村英嗣, 香月日出雄, 蛭谷康晴, 日下靖博, 原泰毅, 火薬学会誌, 55, 53 (1994)
- 6) Hidetsugu Nakamura, Yasuharu Ebiya, Yasuhiro Kusaka and Yasutake Hara, 20th International Pyrotechnics Seminar, Colorado Springs CO. U.S.A. (1994) p207
- 7) Hidetsugu Nakamura, Hiroyuki Taniguchi and Yasutake Hara, Propell. Expl. Pyrotech., 20, 87 (1995)

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

by Hidetsugu NAKAMURA*, Makoto ODA*, Miyako AKIYOSHI*
Yoshikazu HIROSAKI** and Yasutake HARA*

Thermal analysis, chemical and instrumental analysis of the reaction residue and the burning rate measurement were carried out in order to clarify the mechanisms of the thermal reaction and the combustion reaction of the red lead-ferrosilicone-antimony(III) sulfide-boron 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 boron by oxidative species still remaining after the initial reaction such as lead oxide and antimony(III) oxide. The burning rate and the heat of combustion increased with a increasing amount of boron addition. But, boron addition also caused an increase in the pressure index and the temperature sensitivity of a linear burning rate.

(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Sensui-Cho, Tobata, Kitakyushu-shi 804, JAPAN

**NOF Corporation, Taketoyo Factory, 61-1 Kitakomatsudani, Taketoyomachi, Chita-gun, Aichi-ken 470-23, JAPAN)