

[論文]

酸化ビスマスとマグナリウムの熱挙動(発音体の研究)に関する 研究

高山 祥知*・古賀 道生**・津留 壽昭**

The thermal behaviour of Bi_2O_3 and Mg/Al (Study of noise producing system)

Yoshinori Takayama*, Koga Michio **, Toshiaki Tsuru **

The thermal behavior of the mixtures of metal oxide and magnalium was carried out by means of thermal analysis and kinetic measurements . In this study , the various mixtures were tested using the compounds MnO_2 , MoO_3 and Bi_2O_3 instead of red lead as the oxidizer , and the metal magnalium as fuei . The following results were obtained .

- 1) Bi_2O_3 with magnalium were found effective for producing sound .
- 2) The main reaction of producing an explosive sound is the thermite reaction of the BiO and aluminium .
- 3) Metal oxide as a sound producing compound must have melting point at about 1000°C and must evaporate after melting

Key Words : the thermal behaviour , dilead(II)lead(IV) oxide , bismuth(III) oxide(II) , magnalium

1. 緒言

現在、発音体には鉛丹(四酸化三鉛: Pb_3O_4)とマグナリウム(マグネシウムとアルミニウムの合金:Mg/Al)を重量比 9:1 で混合されたものが使用されている。しかし、鉛酸化物は環境的に有害な金属であり、今後の使用禁止が予想される¹⁾。

本研究では、過去発音が確認された二酸化マンガ(MnO_2)、三酸化モリブデン(MoO_3)とマグナリウム混合系の発音機構の再確認と、新たな酸化剤として、酸化ビスマスIII(Bi_2O_3)を使用し、

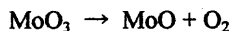
※ : 工学研究科 ※※ : 物質生命化学科

発音機構の解明及び Mg/Al との混合物についての発音体の可能性について検討した¹⁾。

2. 概要

現在、Mg/Al が還元剤として使用されている理由としては、当時、地金純度が低く、Cu、Si、Fe、不純物質として多く含んでいて耐食性が悪かった為である。しかし現在では地金純度も向上し非常に良い耐食性と強度をもっているという理由から Mg/Al が使用されている。そして今回、鉛丹(四酸化三鉛: Pb_3O_4)の代替品として酸化

ビスマスⅢ(Bi_2O_3)を使用した理由としては、過去、発音が確認された試料($\text{MoO}_3 \cdot \text{MnO}_2$ 等)はすべて二段階反応後、金属酸化物が生成し、その金属酸化物と Al が激しく反応する。



その際に酸化被膜を破壊し発音すると考えられているので、二段階反応後、金属酸化物が生成する試料として、酸化ビスマスⅢ(Bi_2O_3)を使用した。



3. 実験

3-1 試料

四酸化三鉛(Pb_3O_4)：片山化学工業(株)製、特急試薬、純度 99.5%、平均粒径 $40 \mu\text{m}$ を使用した。
 二酸化マンガ (MnO_2)：和光純薬工業(株)製、特急試薬、平均粒子径 $8 \mu\text{m}$ 、純度 99.5% を、三酸化モリブデン(MoO_3)：片山工業(株)製、特急試薬、平均粒子径 $12 \mu\text{m}$ 、純度 99.9% を、酸化ビスマスⅢ(Bi_2O_3)：キシダ化学(株)製、試験研究用試薬、純度 99.99% を、マグナリウム(Mg/Al)：日本煙火協会提供、粒径 $37 \mu\text{m}$ 以下を使用した²⁾。

3-2 実験方法

示差熱分析(DTA)、熱重量分析(TG)はセイコー電子工業(株)製、示差熱重量同時測定装置、TG-DTA6300 ステーションを使用し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定し、反応後、残差の定性には理学電機工業(株)製、多機能 X 線解析装置(RINT)を使用した。また、発音測定には、松下電器工業(株)製、V3310・シグナルチャンネル・FFT・アナライザーを使用した。測定方法は、舟形セルに混合試料を入れ、三脚上に置き、下からガスバーナーで加熱し反応を観察した。

4. 結果及び考察

4-1 還元剤 (Mg/Al) の熱分析

Mg/Al の熱分析の結果を Fig.1-(c)および(d)に示す。DTA より、重量比別の Mg/Al のすべてに、 400°C 付近に Mg/Al 中の Mg と Al の共融点の小さな吸熱ピークが確認された。TG より、重量比別の Mg/Al すべてに 500°C 付近から酸化による大幅な重量増加が確認された。熱分析より、重量比別 Mg/Al すべてに二段階の重量増加が確認された³⁾。

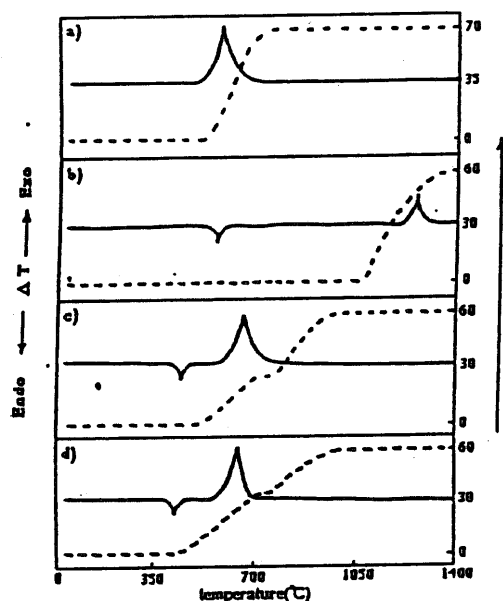


Fig.1
DTA and TG curves of various samples
Sample weight:5mg and atmosphere:in air
and heating rate:10°C/min.

a) Mg
b) Al
c) Mg/Al (3:7)
d) Mg/Al (7:3)

..... ;TG ——— ;DTA

4-2 酸化剤 + 還元剤混合系の熱分析

従来品である四酸化三鉛とマグナリウム混合系の熱分析を Fig.2-(a)、過去、代替品として使用した二酸化マンガとマグナリウム混合系の熱分析、三酸化モリブデンとマグナリウム混合系の熱分析をそれぞれ Fig.2-(b)および(c)に示す。

どの混合系もわずかな誤差は生じたものの、まず 600°C 付近で大きな重量減少が確認でき、その反応が激しかったため測定セルが落ち測定

不能となった。また、540°C付近で共融点による吸熱ピーク、600°C付近で酸化に伴う発熱ピークが確認できた。

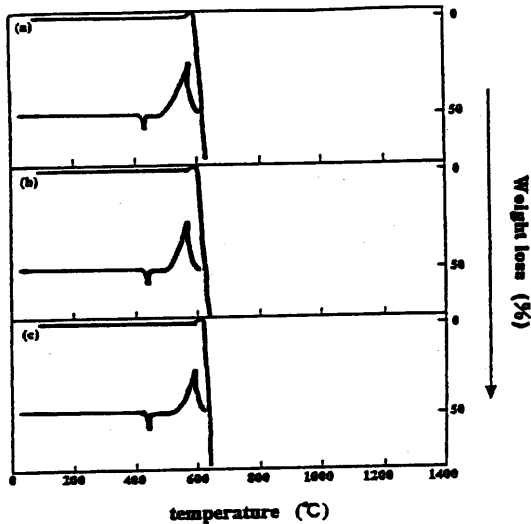


Fig. 2
DTA and TG curves of mixtures for Mg/Al
and various samples
Sample weight; 5mg, and atmosphere; in air
and heating rate; 10°C/min.

a) Mg/Al:Pb₃O₄

b) Mg/Al:MnO₂

c) Mg/Al:MoO₃

———— ; TG ———— ; DTA

4-3 代替品、三酸化ビスマス (Bi₂O₃) の熱分析

今回、新たな酸化剤の代替品として使用した Bi₂O₃ 単体の熱分析の結果を Fig.3-(a)に示す。

Bi₂O₃ は、700°C付近で相転移により DTA の吸熱ピークを示し、1000°C付近から分解による発熱とそれに伴う重量減少が 1400°Cまで続くことが確認された。

Bi₂O₃ と Mg/Al を(重量比 7:3)で混合させた混合系の熱分析の結果を Fig.3-(b)に示す。DTA より、420°C付近でマグナリウムにおける共融点の吸熱ピーク後、580°C付近でマグナリウムの酸化、1200°C付近で分解による発熱ピークが認められ、それに伴う重量減少が約 60%認められた。しかし、今回の測定では激しい反応が起こらず、1400°Cまでには発音が確認されなかった。

Bi₂O₃ と Mg/Al を(重量比 8:2)で混合させた混合系の熱分析の結果を Fig.3-(c)に示す。TG より、

450°C付近から二段階の重量減少が確認できた。また、900°C付近で大きな重量減少が確認でき、その後反応が激しかったため、測定セルが落ち測定不能となった。DTA より、400°C付近で共融点による吸熱ピーク、700°C付近で相転移による吸熱ピークが確認できた。

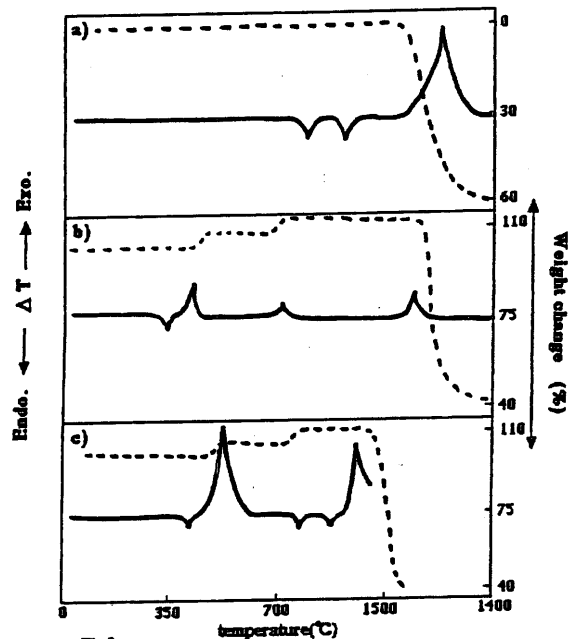


Fig. 3
DTA and TG curves of various samples
Sample weight; 5mg and atmosphere; in air
and heating rate; 10°C/min.

a) Bi₂O₃(wt ratio)

b) Bi₂O₃:Mg/Al=7:3(wt ratio)

c) Bi₂O₃:Mg/Al=8:2(wt ratio)

..... ; TG ———— ; DTA

4-4 発音機構 (テルミット反応) について

Bi₂O₃・Mg/Al 混合試料の発音機構についてを Fig.4 に示す。まず、Bi₂O₃・Mg/Al を常温で混合し、加熱する。すると、約 430°C付近で Mg/Al が融解する。さらに加熱を続けると、MgAlO の酸化被膜が生成し、Bi₂O₃ が BiO と O₂ に分解し、液化する。このとき、Mg/Al が MgAlO になった際の未反応の Al も同時に生成する。このガス化された BiO と未反応の Al とが激しく反応し、そのときに酸化被膜を破壊する。このときの音が発音として確認されている。

以上のように発音現象は Mg/Al の Mg の酸化熱でガス化する金属酸化物と酸化被膜で覆われた Al のテルミット反応であると考えられる。テルミット反応とは、酸化しやすい金属粉末と還元しやすい金属酸化物粉末を混合し着火すると、金属粉末は酸化物の酸素を奪って燃焼し、酸化物は還元されて熔融金属になる反応のことである。

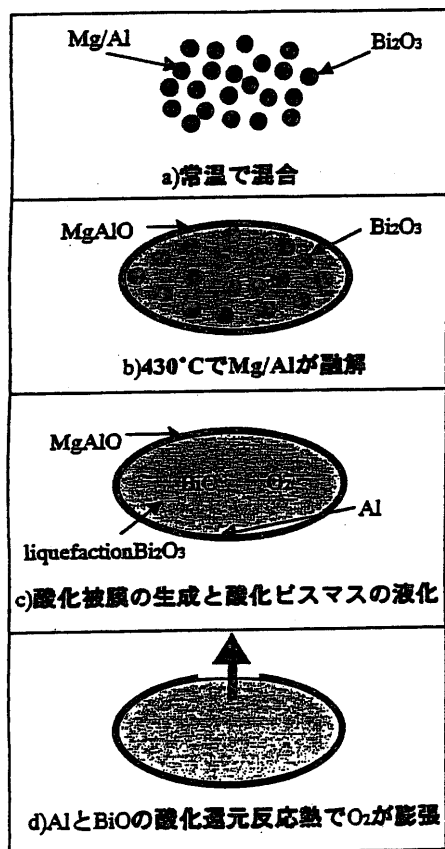


Fig.4 三酸化ビスマス、マグナリウム混合系の発音機構

4-5 発音測定

FFT・アナライザーによる発音測定の結果を Table 1 に示す。Table 1 より、今回代替品として使用した酸化剤($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Mg}/\text{Al} = 9:1$ を除く)すべてに従来品である四酸化三鉛とマグナリウム混合系と同様の音量を発したことから、代替品の発音量は十分であったと考えられる。

Table 1 Effect of FFT analyzer of various metal oxides and magnalium.

	induction time (sec.)	1kHz (dB)
$\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Mg}/\text{Al}$	30.83	95.23
$\text{MnO}_2 + \text{Mg}/\text{Al}$	29.8	96.27
$\text{MoO}_3 + \text{Mg}/\text{Al}$	25.42	95.21
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Mg}/\text{Al}$ (7:3)	40.77	98.50
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Mg}/\text{Al}$ (8:2)	40.05	98.20
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Mg}/\text{Al}$ (9:1)	no time	misfire

5. 結論

二酸化マンガと三酸化モリブデンに関しては、熱分析、発音測定ともに従来品に近い数値を示したため、代替品としての使用は可能であると考えられる。三酸化ビスマスに関しては、熱分析実験において、発音機構との条件に一致していないことや、測定の際に使用した試料が高純度のためにコストが高いこと、また、発音の可能性が確実ではなかった等の理由から代替品としての使用にはさらなる検討が必要であると考えられる。

6. 参考文献

- 1) 古賀道生、松本勝、吉永俊一、九州産業大学工学部研究報告
- 2) 長倉三郎、井口洋夫ほか編集、理化学辞典、岩波書店(1998)
- 3) American Society for Testing Materials .