

クロム酸鉛—アルミニウム—ジニトロナフタリンの反応

永石俊幸, 松本 勝, 吉永俊一

コンクリート破砕薬としてクロム酸鉛, アルミニウム, およびジニトロナフタリンの3成分混合系を選び, これら混合系の化学反応と破砕効果との関連性について研究を行なった。また, 個々の成分の果す役割について検討し, 次のような結論をえた。

- 1) ジニトロナフタリン (DNN) は発熱分解して多量の分解生成ガスを発生する。
- 2) アルミニウムはそれ自身の酸化反応やクロム酸鉛とアルミノテルミー反応によって系の温度上昇をもたらす。
- 3) クロム酸鉛は DNN の発熱分解を促進し, またアルミニウムとアルミノテルミー反応をおこす。クロム酸鉛はn型の半導体で, 伝導は固体内の自由電子による。この特性が, DNN の分解を容易にしたり, アルミノテルミー反応をおこすことに関係があるようである。
- 4) 系の化学反応と破砕効果との関係は前報 (文獻 1) と同様であった。

1. 緒 言

コンクリート破砕薬の一例として, クロム酸鉛 (以下 $PbCrO_4$) とアルミニウム (以下 Al) とジニトロトルエン (以下 DNT) の3成分を選び, 系内の化学反応と破砕効果との関連性を検討し, 更に各成分の作用機構を解明した¹⁾。本報告はひきつづいて, $PbCrO_4$, Al と新しくジニトロナフタリン (以下 DNN) を選び, これら3成分系の化学反応と破砕効果との関連性について検討したものである。

2. 実 験

実験は前報と同一な試料, 及び方法を用いた。すなわち, 示差熱分析 (DTA), 熱天秤 (TG), X線回折, 化学分析, ガス分析, 発熱量及び圧力の測定などを行なった。DNN はP社のもので, 1.5-及び1.8-DNN の混合物をベンゼンに一度溶解し, 更に酢酸により再結晶して1.5-DNN を試料として用いた。

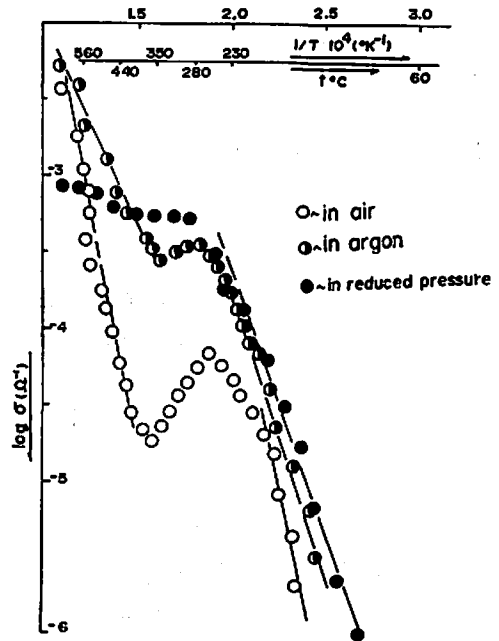
$PbCrO_4$ の種々の雰囲気における電気伝導度の測定にはタケダ理研のエレクトロメータ TR-8651 を使用し, 試料はタブレット状とした。

なお本文, 図中にある混合比はすべて重量比である。

3. 結 果

3.1 $PbCrO_4$ の電気伝導度測定

Fig. 1 に空气中, Ar 中, 及び減圧中 (1torr 以下)



縦軸 $\log \sigma$ (電気伝導度)
横軸 $1/T$ (温度の逆数) と温度 ($^{\circ}C$)

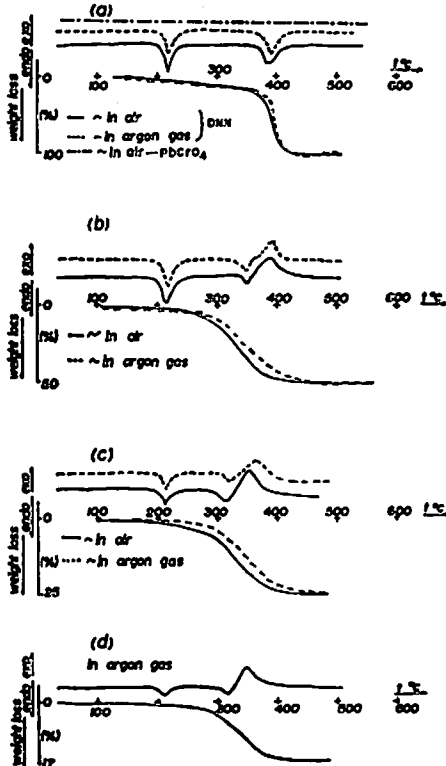
Fig. 1 Temperature dependence of electric conductivity of $PbCrO_4$ in various atmospheres

での伝導度の測定結果を示す。280 $^{\circ}C$ 以下では空气中, Ar 中, 減圧中で $\log \sigma$ (σ は抵抗の逆数で伝導度)~

昭和49年8月6日受理 九州産業大学工学部工業化学教室
〒813 福岡県福岡市東区香松台2丁目327

1/T の直線の傾きから求めた活性化エネルギーはそれぞれ 25.3, 17.0, 15.1 kcal/mol となった。200~350°C の領域は“はらい出し領域”で 350°C 以上の高温側ではそれぞれ 30, 12, ~0 kcal/mol となった。PbCrO₄ は n 型の半導体で伝導性は (2PbCrO₄)₂ ⇌ Pb(CrO₂)₂ + Pb(i) + 2O₂, Pb(i) ⇌ Pb(i)⁺ + ⊖(Pb(i)) : 格子間の Pb 原子, Pb(i)⁺ : 格子間 Pb⁺ イオン, ⊖ : 自由電子) によって示され、電子伝導である³⁾。従って同一圧では酸素分圧が低いほど伝導度は良くなり、また減圧中では酸素分圧が小さい事と、減圧であるので、PbCrO₄ 中の酸素原子あるいは電子が容易に、動きやすいという事で伝導性は良くなると考えられるが Fig. 1 の結果から、空气中よりも Ar 中が、また減圧中はいずれよりも伝導性は良くなっており、上式のような伝導の機構が考えられる。

また Fig. 2 の PbCrO₄ の DTA, TG の測定結果



縦軸：温度上昇 (ΔT), 重量減少 (%)
横軸：温度 (°C)

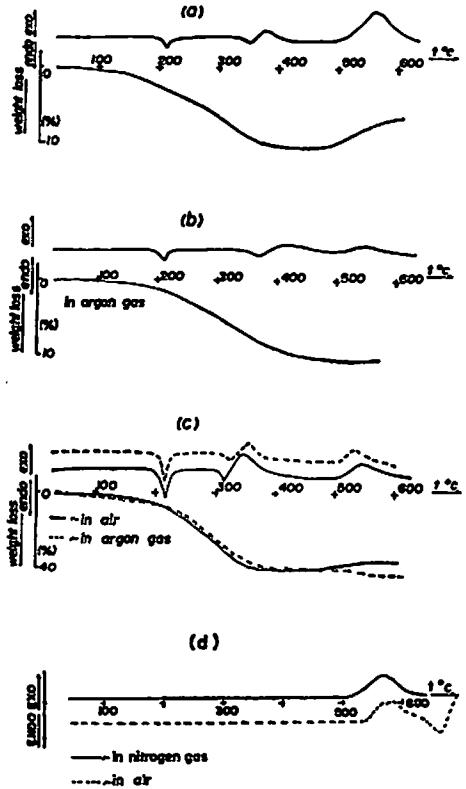
Fig. 2 DTA and TG curves of ingredients and various mixtures

- (a) DNN alone and PbCrO₄ alone,
- (b) PbCrO₄ : DNN=1 : 1,
- (c) PbCrO₄ : DNN=3 : 1,
- (d) PbCrO₄ : DNN=5 : 1

では 600°C までは安定であるが、電気伝導度の測定結果から、温度をあげていくにつれて、伝導性は良くなっている。この伝導機構から、PbCrO₄ 内ではほとんどわずかであるが、PbCrO₄ の熱解離によって電子や O₂ の生成が考えられる。

3.2 DTA および TG

Fig. 2, Fig. 3 に PbCrO₄ 単独, DNN 単独, DNN と PbCrO₄ と Al の 2 成分および 3 成分混合系の



縦軸：温度上昇 (ΔT) と重量減少 (%)
横軸：温度 (°C)

Fig. 3 DTA and TG curves of various mixtures

- (a) PbCrO₄ : Al : DNN=5 : 4 : 1,
- (b) PbCrO₄ : Al : DNN=5 : 4 : 1
- (c) PbCrO₄ : Al : DNN=5 : 1 : 4
- (d) PbCrO₄ : Al=3 : 1

DTA と TG の結果を示す。Fig. 2(a) は PbCrO₄ や DNN 単独のものである。DNN 単独では 210°C, 390°C 付近に吸熱変化がみられ、TG の結果から 210°C は DNN の融点で、390°C は蒸発によるもので、大気圧下では DNN の発熱分解はおこっていないようである。しかし密閉状態では発熱変化がみられるので、大気圧下では蒸発が支配的となるために、この実

酸条件では発熱が認められないと考えられる。また空气中、Ar 中の差もないようである。Fig. 2 (b), (c), (d) は $PbCrO_4$ -DNN 混合系であるが、 $210^\circ C$ の吸熱ピーク (DNN の融点) はかわらないが、DNN 単独では $390^\circ C$ 近くにあられていた蒸発のピークが $PbCrO_4$ の割合が増加するとともに低温側にずれており、DNN 単独ではみられなかった発熱ピークが蒸発ピークをすぎた直後にあらわれている。また空气中と Ar 中の差はほとんど認められず、空气中の酸素の影響はほとんど無視して良いようである。2 成分系の DTA と TG の結果から $PbCrO_4$ は DNN の発熱分解をひきおこしている事がわかる。Fig. 3 (a), (b), (c), (d) は $PbCrO_4$ と Al と DNN の 3 成分系および $PbCrO_4$ と Al の 2 成分系の DTA の結果である。比率によって多少の差はあるが、 $PbCrO_4$ -Al-DNT の 3 成分系の場合と同様に $400^\circ C$ ぐらいまでは、 $PbCr$

O_4 と DNN 系の反応が、 $500^\circ C$ 近くより、 $PbCrO_4$ と Al 系の反応がおこっているようである。Fig. 3 (a), (b), (c) は空气中と Ar 中の結果であるが、 $400^\circ C$ 近くまでは同じ傾向を示しているが、 $500^\circ C$ をすぎたところで、いずれも発熱反応をしており、TG の結果は空气中では少し増量のみみられ、Ar 中ではそれのみみられない。これは Fig. 3 (d) の $PbCrO_4$ と Al の DTA の結果と同一である。従って、空气中では Al の気相酸素との酸化反応も加わる事が考えられ、Ar 中ではそれがなく、 $PbCrO_4$ と Al のアルミノテルミー反応が起こっているようである。3 成分系の反応は大気圧中では 3 成分が同時に反応に関与してはいないといえる。

3.3 $PbCrO_4$ の化学分析

Fig. 4 に 2 成分系と 3 成分系の化学分析の結果を示す。比較のために、DNT の場合も示した。Fig. 4(a)

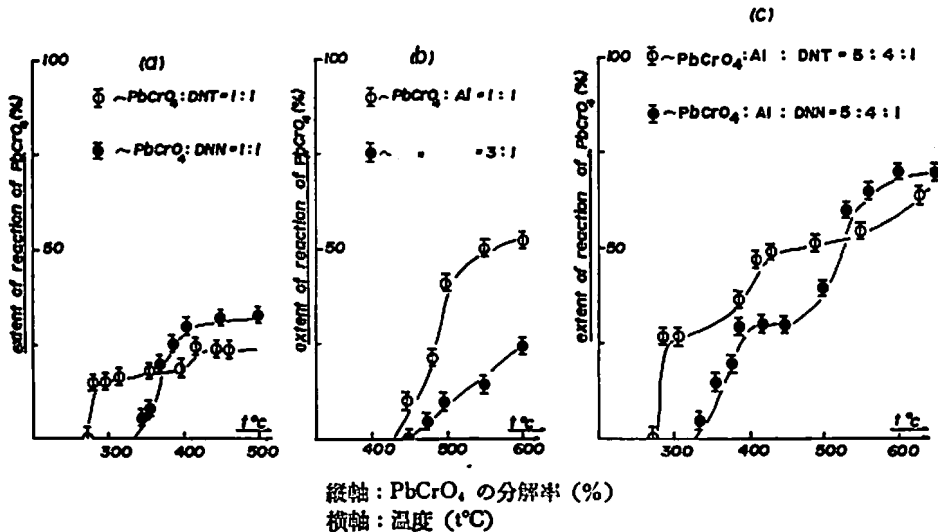


Fig. 4 Chemical analysis of $PbCrO_4$ at various temperatures
(a) mixture of $PbCrO_4$ -DNN, (b) mixture of $PbCrO_4$ -Al,
(c) mixtures of $PbCrO_4$ -Al-DNT or DNN

より DNT の場合が DNN に比して低温側から反応が開始している。また DNN の方が反応終了時に於ては分解率は高い。Fig. 4 (b) は $PbCrO_4$ -Al の混合系で比率によって分解率に差異が認められる。Fig. 4 (c) は 3 成分系のものであるが、Fig. 3 の DTA の結果に対応して、 $PbCrO_4$ の分解率も 2 段階にわかれている。第 1 段は Fig. 4 (a) に対応して、 $PbCrO_4$ と DNN の反応に相当し、第 2 段は Fig. 4 (b) に対応して、 $PbCrO_4$ と Al のアルミノテルミー反応が生じ、Fig. 3 (a) の DTA に比較して低温側で反応が

開始されているのは測定精度に関するものであって、第 1 段の発熱は DNN と $PbCrO_4$ の、第 2 段の発熱は Al と $PbCrO_4$ の反応である事が明らかとなった。

3.4 ガス発生

3.4.1 総ガス量の測定

Fig. 5 に DNN 単独、2 成分、3 成分混合系の総ガス量の測定結果を示す。DNN 単独はゆるやかなガス発生曲線を示しており、DNN の蒸発によるものと考えられるが、他の混合系では $330^\circ C$ より少したちあがり急になっている。Fig. 2, 3 の DTA と TG

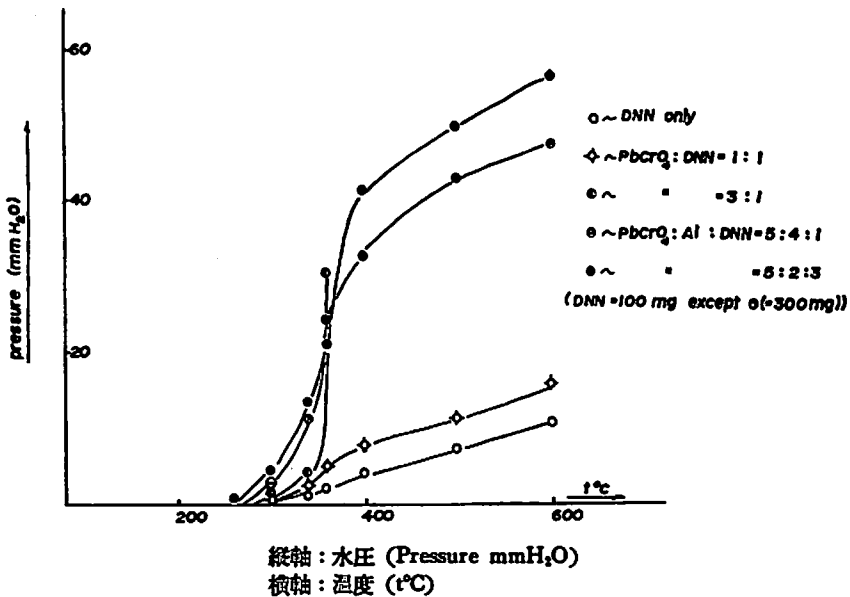


Fig. 5 Gas evolution curves of DNN only and various mixtures

の結果とあわせて考えると、このたちあがり DTA の発熱ピーク部分に相当しており、PbCrO₄ の存在によって DNN の分解反応がひきおこされたものと考えられる。また DNT の場合と比較すると、ガスの

発生量はかなり多いようである。

3.4.2 CO₂ ガスの定量

空気中および Ar 中の CO₂ ガス発生量の測定結果を Fig. 6 (a), (b) に示す。この結果からも PbCrO₄

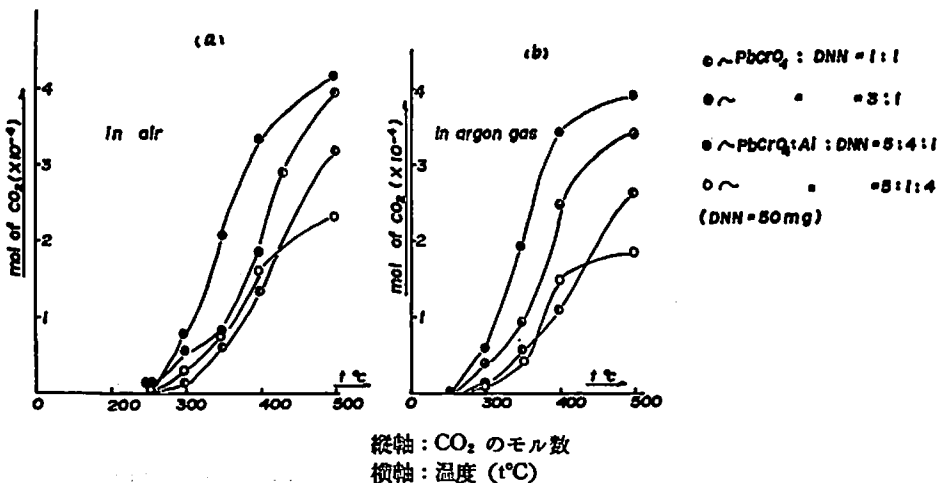


Fig. 6 Gas analysis of CO₂ of various mixtures (CO₂ not detected in DNN only)

は DNN の分解反応をひきおこしている事が認められる。傾向として、総ガス量の多いものほど CO₂ の発生量も多く、空気中と Ar 中の雰囲気の影響は認められない。DNT の場合と比較してみると、まず DNN 単独では CO₂ の発生はみられない事と、混合系でも、DNT の場合にくらべて、その発生量が少ない事

が特徴的である。DNN の場合も DNT と同じく分子内に 2 個のニトロ基を有しており、それによる分子内酸化と PbCrO₄ の分解による酸化によって DNN の酸化分解がおこる。DNT も DNN もともに 2 個のニトロ基しかないので、DNN の方が DNT にくらべて炭素の数は多く、自身の分子内酸化は不完全で

あると考えられる。これは $PbCrO_4$ を混合した場合も、Fig. 4 (a) の $PbCrO_4$ の分解率は DNN の場合が高いが、 CO_2 の発生量は少ないので、同様である。DNT-Al- $PbCrO_4$ 系の場合が DNN-Al- $PbCrO_4$ 系にくらべて、 CO_2 の発生量は多いが、総ガス量は少ない事から、DNN の場合が CO_2 にまで完全に酸化されずに不完全な分解で生成ガスが多量にできたと考えられる。

3.5 密閉系の DTA

結果を Fig. 7 (a), (b), …(g) に示す。(a), (b)

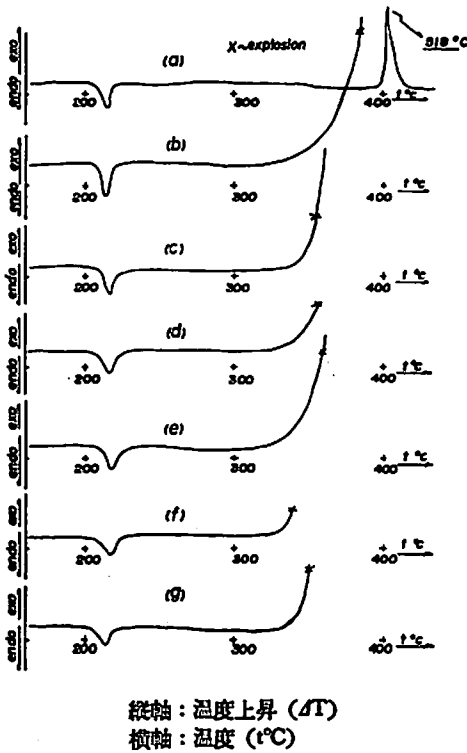


Fig. 7 DTA curves mixtures in closed vessel

- (a) DNN only, (b) DNN only
- (c) $PbCrO_4$: DNN=1 : 1
- (d) $PbCrO_4$: DNN=3 : 1
- (e) $PbCrO_4$: Al : DNN=5 : 1 : 4
- (f) $PbCrO_4$: Al : DNN=5 : 3 : 2
- (g) $PbCrO_4$: Al : DNN=5 : 2 : 3

図は DNN 単独で重量がそれぞれ 30, 50mg の場合である。大気圧下の場合と比較すると、DNN の蒸発のピークはなくなって、400°C 近くに 100°C 程度の温度上昇を伴う発熱反応がみられる。2 成分系では $PbCrO_4$ -DNN の反応する温度で試料容器のガラス管が破裂している。大気圧下では、TG、ガス発生の結果から DNN のかなりの部分が蒸発してしまって、実際

に反応に関与する量は少なくなり、それで DNN 単独の場合は発熱ピークはみられない。しかし密閉系では DNN の蒸発がおさえられるので、DNN 単独でも発熱分解をおこし、また 2 成分系や 3 成分系では $PbCrO_4$ と DNN の反応により、容易に $PbCrO_4$ -Al が反応する 530°C 近くまで温度が上昇するものと考えられる。従って 3 成分系では $PbCrO_4$ -DNN の発熱反応により多量の分解生成ガスが発生するとともに、この発熱により、温度が上昇し、 $PbCrO_4$ と Al の固相反応が引きおこされ、更に温度が上昇し、これによって分解生成ガスは一段と強く膨張する事になる。

3.6 発熱量の測定

全量を 3g にとり、発熱量を測定した。DNN 単独は着火せず、DNN : $PbCrO_4$ =1 : 1 は不完全燃焼で測定は不可能であった。 $PbCrO_4$: DNN=3 : 1 では 263.5cal/g、 $PbCrO_4$: Al : DNN=5 : 4 : 1 では 430.0cal/g、 $PbCrO_4$: Al : DNN=5 : 3 : 2 では 720.2 cal/g となった。2 成分系と 3 成分系の比較により Al は熱量をたかめる役割をしている事がわかる。

3.7 圧力測定

Fig. 8 にその結果を示す。全量を 4g にとっており、DNN の量が一定していないので、圧力の大きさを比較できないが、DNN の量を多くすると圧力は高くなる傾向にある。圧力のたちあがりについては Al

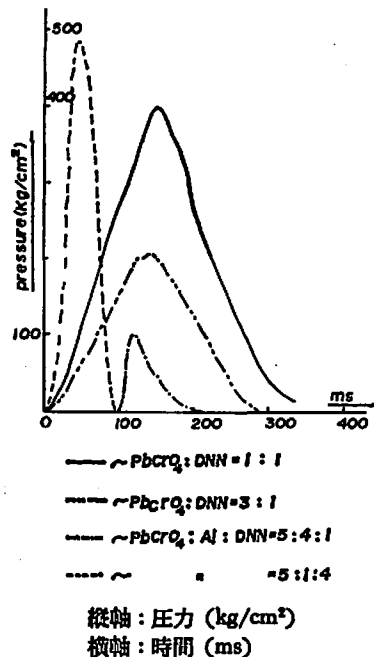


Fig. 8 Pressure measurement of various mixtures (total weight 4 gr)

の量に関係しているようである。DNT の場合と比較すると、混合比による圧力依存性は大体同じ傾向にあるが、たちあがり方が DNN の場合ゆるやかになっている。Table 1 に圧力測定後の残渣の X 線回折の結果

Table 1 Analysis of X-ray diffraction after explosion

	PbCrO ₄ -DNN	PbCrO ₄ -Al-DNN
PbCrO ₄	○	○
Al	—	×
Pb	○	○
PbO	○	○
Cr	×	×
Cr ₂ O ₃	○	○
Al ₂ O ₃	—	○

果を示す。いずれの場合も生成物として、Pb, PbO, Cr₂O₃ が認められ、3成分系では更に Al₂O₃ も検出された。生成物については大気圧下の場合と密閉して瞬間的に着火爆発した場合も大差ない事から、いずれの場合も同じような反応が起っていると考えられる。

4. 考 察

4.1 単 独

4.1.1 PbCrO₄

PbCrO₄ は 600°C までは熱的に安定である事が Fig. 2 (a) の DTA から明らかであるが、電気伝導度の測定からは高温になるに従い伝導性は良くなり、いわゆる半導体の性質を示す。伝導性が PbCrO₄ の場合 n 型で PbCrO₄ 中の酸素原子あるいは電子によるもので、温度が高くなると伝導性が良くなる事から、PbCrO₄ 中の電子や酸素原子が動き易くなっていると考えられ、このうちのわずかが PbCrO₄ の格子内拡散により固体中に電子や O₂ が生成し、これが DNN の発熱分解に大いに関与していると推測される。

4.1.2 DNN

Fig. 2 (a) の DTA, TG と Fig. 5, 6 のガス発生量測定結果から DNN は大気圧下では大部分が蒸発し、それ自体の分解反応は認め難い。しかし密閉系では蒸発がおさえられる事と、DNN 蒸気が系外に散逸しない為に DNN の発熱分解がみられる。これは DNT の場合と同様に DNN 分子内のニトロ基による分子内酸化に起因するようである。

4.2 PbCrO₄-DNN

Fig. 2 (b), (c), (d) より大気圧下では PbCrO₄ の存在により DNN の分解反応がひきおこされてい

る事から明らかである。これは Fig. 5, 6 から総ガス量も多く PbCrO₄ の存在によって始めて CO₂ の発生が認められる事からも理解される。更に空気中と Ar 中の各雰囲気による差が認められない事から、空気中の酸素は反応に余り関与せず、DNN 分子内のニトロ基による酸化分解と、4.1.1 で述べた PbCrO₄ の特性にもとずく酸化分解が主反応のようである。これは Fig. 4 (a) の PbCrO₄ の化学分析結果から PbCrO₄ が 30% 近く分解している事からも十分に考えられる事である。

4.3.1 PbCrO₄-DNN-Al

Fig. 3 の DTA, TG および Fig. 4 の化学分析の結果から PbCrO₄ と DNN の反応が 350°C 近くでおこり、次いで 530°C 近くから Al の酸化反応および PbCrO₄-Al のアルミノテルミー反応がおこっているようで、DNT の場合と同様に 3 成分が同時に反応に関与してはいないようである。密閉系では PbCrO₄, DNN の反応がおこり、この反応の反応熱により系内の温度が上昇し、大気圧下の場合とちがって直ちに PbCrO₄ と Al の反応が開始される事が密閉系の DTA (Fig. 7) や Table 1 の X 線回折結果 (大気圧下でも密閉系でも生成物は同一) から明らかである。

4.4 破砕効果と化学反応との関連

DNN の場合も DNT の場合と同じく破砕の原因となるものは DNN の分解反応によって生じたガスが Al-PbCrO₄ の固相反応などによる温度上昇に伴い再膨張するためと考えられ、いわゆるガスの膨張による破壊のようである。3成分系の化学反応は大気圧下では PbCrO₄ と DNN の反応と PbCrO₄-Al の反応が 150°C ぐらいの温度を隔てておこるが、密閉系の場合は以下の理由により、PbCrO₄ と DNN の反応がおこるとただちに PbCrO₄ と Al の反応が開始される。すなわち、大気圧下ではそれぞれ 2 成分系の反応開始温度が 350°C と 530°C ぐらいとわかる。一方密閉系の DNN 単独の DTA から DNN の発熱分解によりひきおこされる温度上昇が 100°C 近くあり、系の温度は 500°C まで上昇するので、2 成分系では単独よりも反応が激しいのでこの温度上昇は 100°C 以上と考えてよく、PbCrO₄ と Al の反応が開始される 530°C 近くまでは容易に上昇すると考えられるからである。これは Table 1 の X 線回折結果からもいえる。次に発熱量は 2 成分系にくらべて 3 成分系の方がかなり高く、Al は発熱量を高めるのに有効である事がわかる。また Fig. 8 の圧力測定結果から、DNN の量が多いと圧力は高くする傾向にあるが、PbCrO₄: DNN=1:1 と PbCrO₄: Al: DNN=5:1:4 を比較してみると、DNN の量は 2 成分系が多いが、圧力は 3 成分

系が高くでている。この事より DNT の場合と同様に DNN は分解生成ガスを発生させ、Al は発熱量を高める事により、分解生成ガスの膨張を一段と強めているといえる。以上より破碎効果は、まず PbCrO_4 の存在により DNN の分解反応がひきおこされ、多量の分解生成ガスが生じ、それと同時にこの反応の反応熱により系の温度上昇がもたらされ、 PbCrO_4 と Al の固相反応であるアルミノテルミー反応がひきおこされ、この時の反応熱 ($\Delta H_{298}^\circ = -271\text{kcal/mol}$) により分解生成ガスは更に強く膨張を受ける事により生じると考えられる。

5. 結 論

PbCrO_4 -Al-DNN の 3 成分系の反応は大気圧下では 350°C での PbCrO_4 と DNN の反応が、次いで 530°C より Al の酸化反応や PbCrO_4 -Al のアルミノテルミー反応がおり、3 成分が同時に反応に関与していない。一方密閉系ではまず DNN と PbCrO_4 の

反応がおり、この反応によってもたらされた温度上昇により、ただちに Al の酸化反応やアルミノテルミー反応が開始されると考えられる。破碎効果としては密閉系の場合と同じような反応が考えられ、 PbCrO_4 と DNN の反応で生じた分解生成ガスが PbCrO_4 と Al のアルミノテルミー反応で生じた多量の熱により再び強く膨張することによりおこると考えられる。

終りに御指導いただいた九州工大の原講師、長田教授、測定装置関係で御助力頂きました日本化薬折尾工場の火工品研究所の方々には厚く感謝致します。またこの研究には火薬工業技術奨励会の研究助成金を使用させて頂きました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 永石俊幸, 松本勝, 吉永俊一, : 工業火薬協会誌 35, (1), 12 (1974)
- 2) Th. W. Lashof : J. Chem. Phys., 11, 196 (1943)

Reaction between lead chromate, aluminium and dinitronaphthalene

by T. Nagaishi, M. Matsumoto, and S. Yoshinaga

Lead chromate, aluminium and dinitronaphthalene (DNN) were chosen as a concrete cracker reagent. The relation between chemical reactions of the mixture of the ingredients and cracking effect was studied. The role of the ingredients was also discussed. The following results were obtained.

- 1) Decomposition of DNN was exothermic and enormous volume of gases was produced.
- 2) Aluminium brought a rise in temperature of the mixture due to its oxidation reaction and aluminothermy reaction with lead chromate.
- 3) Lead chromate facilitated the exothermic decomposition of DNN and also reacted with aluminium.

Lead chromate is an n-type semiconductor of which electric conductivity is caused by free electrons in solid. This property of lead chromate may suggest the facilitation of both of the decomposition DNN and aluminothermy reaction.

- 4) The relation between chemical reaction and cracking effect was the same as the former report (ref. 1).

(Department of Industrial chemistry of kyushu Sangyo University
Matsugadai, Higashi-ku, Fukuoka, Japan)