

過塩素酸アンモニウムの熱分解

長田 英世・坂本 栄治*

緒 言

過塩素酸アンモニウムの熱分解反応に就いては従来多数の研究が行なはれ、近年特にロケット推進薬の基剤として、その燃焼性能に及ぼす過塩素酸アンモニウムの性質に就ての報告が多い¹⁾。然しながら、過塩素酸アンモニウム自体の熱反応性に就ても機構が解明されず、未確認の性質が多い場合には完全なロケット推進薬の設計基準が得られない。本研究は過塩素酸アンモニウムの熱反応性に及ぼす粒径、外界雰囲気、添加物等の影響を主として考察し、併せて分解生成物に就て観察した結果を報告する。

(I) 実験方法

熱分解過程を追跡するには、熱天秤法、示差熱分析法を使用し、分解生成物の分析にはX線廻折、及びガスクロマトグラフを使用した。

熱天秤は、タングステンスプリングの伸びの変化量をカセットメーターの読みの変化より測定し、示差熱分析は、媒体として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (純度99%) を用い、島津製示差熱分析装置を使用し、ガス分析は島津製ガスクロマトグラフを使用し、充填剤としては *n*-Hexadecane, MS 5A 及び Silicagel を用いた。又X線分析には理学電機製ガイガー型X線回折装置を用いた。

(II) 結果及び考察

(1) 粒径の影響

市販 NH_4ClO_4 を3回蒸留水を用いて再結晶し、粉砕篩粉し、更にそれらの試料を、島津製直視平均粒度計を用いて粒径を測定し、これらを試料とした。 NH_4ClO_4 の純度は NH_4 分を常法により測定し、それより 99.2% の値が得られた。使用試料を以下に記す。

使用 試料

試料番号	平均粒径(μ)
S ₁	85.0
S ₂	80.0
S ₃	56.0
S ₄	27.8
S ₅	9.6

市販 NH_4ClO_4 、及び S₂~S₅ の加熱減量及び示差熱

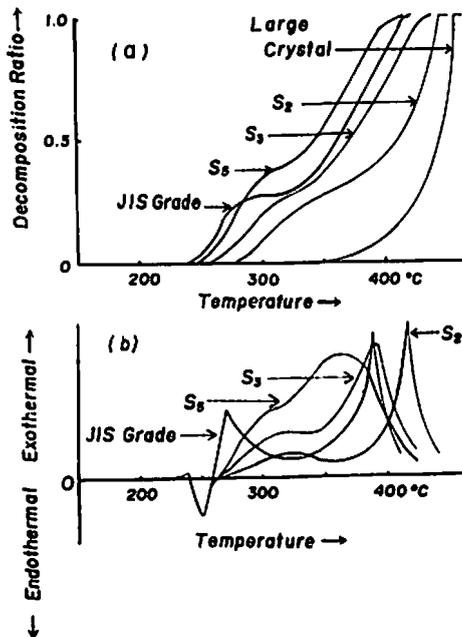


Fig. 1 Thermal decomposition curve (a) and D. T. A. trace (b) of NH_4ClO_4 of various Gran sizes

分析の結果を Fig. 1 に示す。

いずれの試料もその減量は、 NH_4ClO_4 相の発熱分解と同時に開始される。この NH_4ClO_4 相の発熱分解は 240°C に於ける NH_4ClO_4 の転移後直ちに生じられ、所謂 Hedvall 効果²⁾ が認められるが、これは転移前後に於けるエントロピー変化が極めて大きく、その結果、転移前後の微少の温度変化による自由エネルギーの減少量が大きく、分解が促進されると解釈される。発熱分解は二段反応であつて、250°C 附近より第一段の発熱分解を生じ、続いて 350°C~400°C で第二段の主分解反応が生ずる。

Bircumshaw³⁾ は分解速度は 100~150^g で最大となり、粒径は第二段反応に影響を与えるというが、本実験の範圍では、第一段分解開始温度は殆んど差が認められないが、示差熱曲線の面積及び、熱分解曲線の折点より粒径が小になるに従い、第一段反応を行なう割合は大となり、S₅ は約 40%、S₃ では約 32%、S₂ では約 28% であり、大粒子ではその減量は殆んど第一

昭和38年8月5日受理

*九州工業大学工業化学科教授 北九州市戸畑区中原

段及び第二段の区別がつかず、殆んど第一段の反応が行なわれていないようである。又分解速度は近似的に両曲線の温度傾斜と考えられるので、第一段反応も粒径が小になるに従いその分解速度も大となる傾向となる。

第二段反応は粒径が小になるに従い低温で生じられ S_3 では 300°C 附近より、 S_2 では 370°C 附近より生ずるが、曲線の傾斜は S_3 の方が S_2 に比較すると小さく、分解速度は逆に粒径の大なるものの方が大である。即ち第二段の反応は粒径が小であれば低温で分解が行なわれるがその分解速度は低いと考えられる。第二段反応を行なう前の第一段終了の NH_4ClO_4 の X 線図を Fig. 2 に示す。この図から明らかな如く、第一段反応を終了した NH_4ClO_4 は本質的にはやはり NH_4ClO_4 であつて、他に第二段反応を促進するような物質は X 線分析精度内では検出されない。

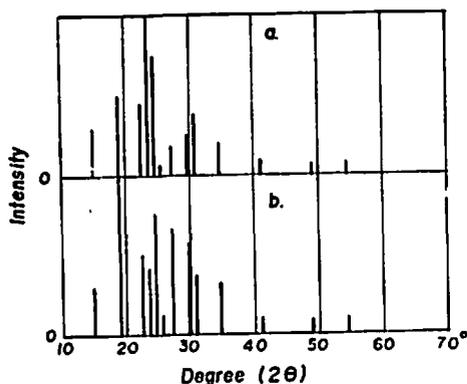


Fig. 2 X-Ray diffractions of NH_4ClO_4 obtained from thermal decomposition
a : Room Temperature
b : 300°C 1.5hr

市販 NH_4ClO_4 は再結晶類に比較すると、第一段の分解温度もやや低温で生じ、分解速度も最も大きい。第二段反応に就ては他の試料と余り差が認め難い。市販 NH_4ClO_4 は薄黄色であつて不純物としてクロム塩を含有しているが、これらは微量では第一段を加速するのみであつて、第二段反応は加速しないと考えられる。

以上の結果、 NH_4ClO_4 は 240°C 附近で転移を行なうと共に発熱分解を開始し、粒径が小になるに従い分解速度及び分解量が大きくなり約 $1/3$ 程度分解して反応は終る。続いて第二段の発熱分解が 300°C 以上で開始されるが、粒径が小になるに従い分解温度は低温で生起するが、その分解速度は大なる粒径の方が大であ

る。市販 NH_4ClO_4 は第一段の分解速度を促進する不純物が微量含有されるが、これらは第二段反応の加速性はない。

以下第一段反応が終了する 300°C 以下の熱分解を低温分解、 300°C 以上で生ずる第二段反応を高温分解と定義し考察を加える。

(2) 外界雰囲気の影響

(2.1) 減圧熱分解

NH_4ClO_4 の減圧下に於ける分解に就ては、Bircumshaw²⁾ が既に検討を加えているが、 NH_4ClO_4 結晶自体の熱変化に就ての考察はない。ここでは減圧下に於ける分解及び酸素気流中及びヘリウム気流中に於ける変化を示差熱分析法を用いて検討した結果に就て考察する。

試料は S_3 を使用し、空気の外圧を変化させた場合の示差熱分析の結果を Fig. 3 に示す。減圧になるに

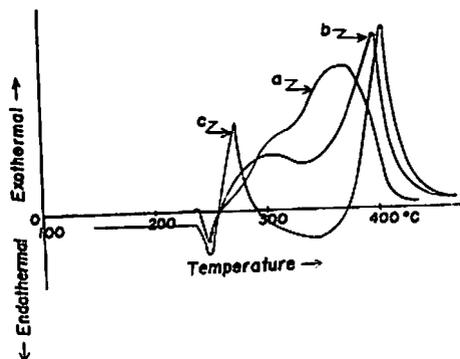


Fig. 3 D.T.A. trace of NH_4ClO_4 in various atmospheres

a : 760mmHg b : 7.6mmHg c : 1.0mmHg

従い低温分解速度は大となるが、第二段の高温分解の開始温度は高温側につれ分解生起は遅くなるが、曲線の傾斜は大となり分解速度は大となる。又減圧になるに従い高温分解前に吸熱現象が認められるのは、 NH_4ClO_4 の昇華によるものである。圧力が大きくなるに従い、低温及び高温分解が分離し難くなるが、これは NH_4ClO_4 の単位体積当りの昇華による吸熱量が減少すると共に、低温分解で発生する高温分解生成物の逸散速度が減少し、試料内或は外界雰囲気中での熱の蓄積が多く、その為第二段反応が低温で生起する為である。以上の結果 NH_4ClO_4 は外界が減圧になるに従い、第二段の分解反応が生じ難くなるが、一度第二段分解が生ずればその分解速度は常圧の場合よりも大となることが認められた。

(2.2) 減圧加熱試料の分解

低温分解と高温分解の性質を更に検討するため、外

圧を変化させ、試料を室温から加熱した際の示差熱分析曲線を Fig. 4 に示す。冷却する際の 235°C 附近の発

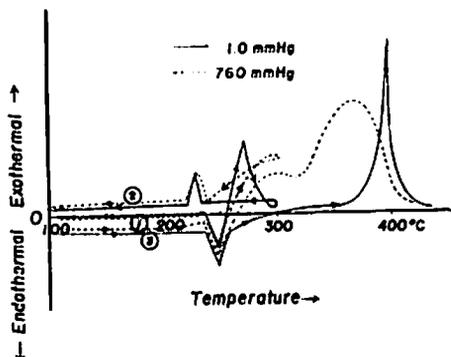


Fig. 4 D. T. A. trace of NH_4ClO_4

- ① 20°C→300°C
- ② 300°C→20°C
- ③ 20°C→420°C

熱は、転移によって生ずるものである。減圧になると、第二回目の加熱によって、低温分解は全く現れず、第二段の高温分解のみが認められるが、常圧ではこのような現象はなく、再度加熱によっても第一段の低温分解が生ずる。即ち減圧によって、低温分解生成物は系外に逸散し低温分解を行なう NH_4ClO_4 部分は加熱時全く消失する。これに対し常圧では一度加熱した試料中に再度第一段の低温分解を生ずる NH_4ClO_4 部分が残存し、その為第二回加熱によっても第一段発熱が再現することは外圧により第一段分解率が規制されることを意味する。このように減圧下に於ては再度第一段反応が現れないが Fig. 2 の X 線では 300°C 加熱試料がやはり NH_4ClO_4 であることから考えれば、第一段発熱は本質的な NH_4ClO_4 の分解には認められないものと考えられよう。即ちこの減圧加熱による第一段反応消失は、試料製成時 NH_4ClO_4 構造中に生成される格子欠陥、乃至は歪の部分为中心となり第一段分解反応を完全に終結するため、再度加熱によつて第一段分解反応が行なわれなくなるのであろう。而してこの第一段反応の完結度は外圧により影響され、外圧が大となるに従いこの反応の完結速度が遅くなると考えられる。Fig. 1 よりも明らかな如く粒径小なもの程低温分解が急激に行なわれその反応率も高いが、これは粒径が小になるに従つて表面積が増加することも考慮されるが、粒径を小にするための機械的粉碎の Energy の一部分は表面 Energy 乃至は結晶内の歪による Energy へと変化し結晶内 Energy 不整点を生じこの不整点の数は微粉化に従い大きくなる結果ではないかと考えられる。この不整点は加熱により除去さ

れ、この際除去速度は生成物の系外拡散速度によつて律せられるものと解釈される。そして第二段の高温分解は不整点の消失した NH_4ClO_4 の分解を示すと考えられる。従つて NH_4ClO_4 の熱分解は Schultz & Dekker⁴⁾ のような、結晶表面上に生成された核の結晶内への拡大によつて反応が生起されると考えるよりは、 NH_4ClO_4 製成条件による外的刺戟によつて格子不整点が生じ、この不整点の正規化によつて第一段反応が生じ、正規 NH_4ClO_4 の分解が続いて 300°C 以上に於て生ずると考えられる。この第二段への移行の際特に第一段の自触的な反応様式は認められず、従つて核生長による反応促進は考えられず単に第一段反応は不整点の消失のみを行なうものである。

(2. 3) X 線及び紫外線照射試料の熱分解

更に上述の論を確める為、 NH_4ClO_4 に X 線及び紫外線を照射し、これを示差熱分析した結果を Fig. 5 及び Fig. 6 に示す。Fig. 5 は X 線 (35kV-10mA) で 5 時間照射したものと未照射のものとの示差熱曲線

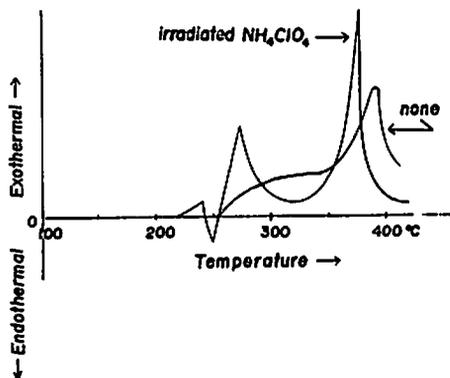


Fig. 5 D. T. A. trace of NH_4ClO_4 irradiated with X-ray (35kV-10mA, 5hrs)

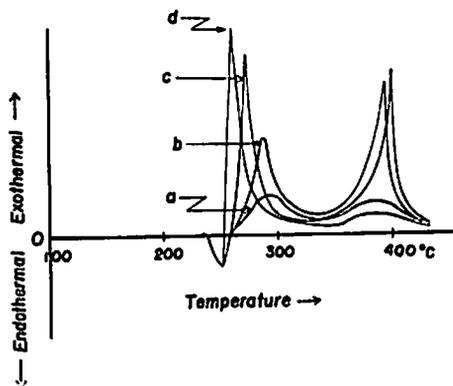


Fig. 6 D. T. A. trace of NH_4ClO_4 irradiated with U. V. -ray.

a : none b : 200hrs c : 500hrs d : 1000hrs

を、Fig. 6 には低圧水銀灯下に石英管中に NH_4ClO_4 を入れ紫外線を照射したものの示差熱分析の結果を示す。両図共に照射時間が長くなるに従い第一段低温反応は急激に生じ、特に Fig. 6 に示す如く紫外線照射を 1,000 時間行なったものは殆んど第一段反応のみとなり、第二段反応は僅である。両線の照射は、 NH_4ClO_4 表面に構造欠陥を生じこれが反応核となり分解が行なわれると Freeman や Anderson⁹⁾ はいつているが、この核は加熱によって単に消失するのみであつて、核の生長は無いと考えられよう。 NH_4 塩は他の金属塩と相異し、自体分解気相中へ拡散するのみであり、固体内を移動し不整点を生成する半導体的性質はないと考えられ、不整点は単に自体分解し、 NH_3 や HClO_4 等を容易に生成するような条件を充した状態にあると考えられる。

(2. 4) 低温分解生成物に含有される酸

低温分解生成物を検討する意味で、 NH_4ClO_4 を一定温度迄上昇せしめ、これを直ちに一定量の冷却水中に投入し、この溶液の酸分を NaOH 溶液を用い中和滴定した結果を Fig. 7 に示す。この結果 220°C 附近

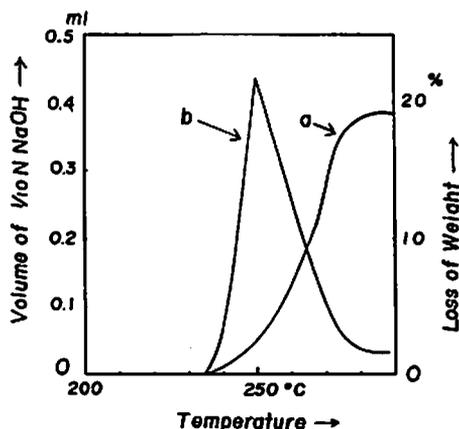


Fig. 7 Acidity of NH_4ClO_4 obtained from various thermal decomposition

a: loss of weight b: volume of NaOH

に於て若干の酸が附着し、 240°C 附近に於て NH_4ClO_4 に附着し残存する酸は極大値を示す。この酸は 250°C 以上の温度で減少することは分析は生成酸のうち NH_4ClO_4 に残存する酸を測定しているものである。

NH_4ClO_4 の構造から考えられるイオンとしては H^+ , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- , ClO_3^- 等が考えられるが、溶液に Ag^+ を加えても白沈を生ぜず、ジフェニルアミン硫酸溶液で NO_3^- は検出されず、ナフ α -チルアミン+スルファニル酸の醋酸溶液で呈色は殆んど認められないので、 HCl , HNO_2 , HNO_3 等の酸は

認められず、 HClO_4 が存在すると推論される。従つて $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ の分解が低温反応に含まれると考えるのが妥当であろう。

(2. 5) 分解生成気体

次に分解生成気体を定性的に確認する為に、一定温度に加熱した際生ずる気体を捕集し、これをガス分析した結果を Table 1. に示す。

Table 1. Gaseous Products of NH_4ClO_4

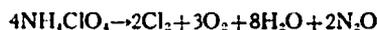
Temp. ($^\circ\text{C}$)	N_2	O_2	H_2O	NO_2	Cl_2	ClO_2
200	trace	trace	trace	trace	trace	
300	○	○	○	○	trace	○
400	○	○	○	○	○	trace
500	○	○	○	○	○	○

Note. ○ sign. shows "detected"

Cl_2 , ClO_2 及び NO_2 (N_2O_4) は *n*-Hexadecane を、 N_2 , O_2 は MS 5A を充填剤として使用し、 ClO_2 ガスは NaClO_3 と H_2SO_4 との反応によって生成したものを、又 (NO_2) (N_2O_4) ガスは $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の熱分解によって生成する気体を用いて同定した。ここで N_2 及び O_2 は空気中の N_2 及び O_2 が混入する可能性があるのもので明確なことは認め難い。特に ClO_2 発生は 300°C では Cl_2 より多いが、 400°C に達すると Cl_2 の量が増加し、 300°C 以上に於て ClO_2 の分解による Cl_2 及び O_2 の発生があるようである。又 ClO_2 ガスは極めて酸化力が強く、空気中に 10% 程度存在すれば自体爆発性を示すことは NH_4ClO_4 の発火性と関係があると考えられる。

(2. 6) 外界雰囲気の影響

NH_4ClO_4 の熱分解気体生成物に就ては種々の実験結果があり、一応説として 300°C 以下に於て



350°C 以上に於ては



或は $10\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow 2.5\text{Cl}_2 + 2\text{N}_2\text{O} + 2.5\text{NOCl} + \text{HClO}_4 + 1.5\text{HCl} + 18.75\text{H}_2\text{O} + 1.75\text{N}_2 + 6.375\text{O}_2$ の如き反応式⁹⁾ が提示されているが、(2.5) の実験とは若干成分が相異なる。然し、いずれにしても O_2 遊離の反応であれば、熱力学的には外界の O_2 分圧が大であれば平衡論的な思考からは、その分解は抑制される筈である。今これを検討する意味で、1 気圧で空気、酸素、ヘリウム気流中に於ける示差熱分析を行なった結果を Fig. 8 に示す。いつれの気体中に於ても低温分解はほぼ同一温度で生ずるが、ヘリウム中では高温分解は行なわれず、又酸素分圧が大となれば高温分解は低温で生起

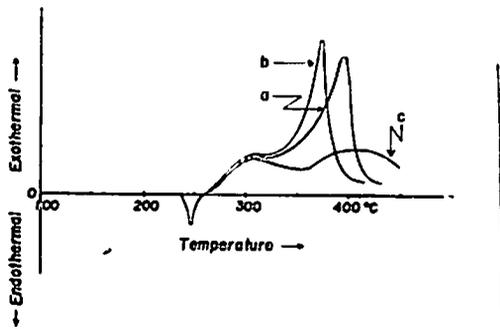


Fig. 8 D.T.A. trace of NH_4ClO_4 in various atmosphere

a : air b : oxygen c : Helium

し、然もその分解速度も大である傾向が認められる。即ち酸素は NH_4ClO_4 の高温分解を促進し、その燃焼性を大にする作用を行なうと考えられる。

以上 (2.1) ~ (2.6) の実験結果より、 NH_4ClO_4 の熱分解反応は二段反応であつて、低温分解は NH_4ClO_4 製成時の履歴により結晶内或は表面に生成される不整点の部分より生じ、気体生成物を生じこの生成物は HClO_4 を含有するが、その後的高温分解を促進する性質を示さないまま分解し、気相中へ拡散する。従つて外圧によつてその逸散速度が変化するが、外圧一定であれば、外界雰囲気の種類にはよらない。高温分解を行なう NH_4ClO_4 はやはり NH_4ClO_4 であるが、この NH_4ClO_4 は製成履歴の消失したものであつて、その分解反応は外界雰囲気の影響を受け不活性気流中では殆んど発熱反応を行なわず、酸素気流中では分解温度も低く分解速度も大で、発熱量も大きく、酸素による燃焼促進効果を受け、分解生成物としては酸化力の強い O_2 ガス ClO_2 ガス等を発生し分解が終了する。

(3) 添加物質の影響

Fig. 1 に示す通り、市販 NH_4ClO_4 の第一段分解は再結晶 NH_4ClO_4 に比較すると、その速度は大きいが、第二段反応は余り再結晶のものとは変化がない。市販 NH_4ClO_4 をスペクトル分析を行なうと、Cr, Fe, Cu, Si, Ca, Mg, Na の元素が含有されることが解つた。Ca, Mg, Na は原料中に含有され、電極或は反応容器中には Fe, Cu, Si が含有され、Cr は復極剤として含有されるものであろう。これら金属の塩の微量では NH_4ClO_4 の第一段反応のみを促進する効果があることが解つたが、Ca, Mg, Na 等は塩化物として存在し、Cr は K_2CrO_4 , Cr_2O_3 の形が考えられ、Fe, Cu は陰イオンの形は不明であるが、一応 FeCl_3 , CuCl_2 の形で存在するとして、 NH_4ClO_4 に対し重量比でこ

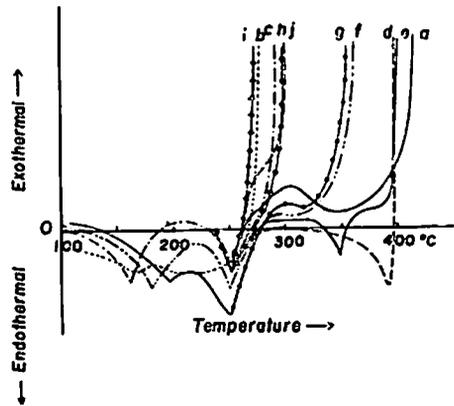


Fig. 9 D.T.A. trace of NH_4ClO_4 added various materials

a : NH_4ClO_4 only	f : $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{CaCl}_2$
b " $+ \text{FeCl}_3$	g " $+ \text{MgCl}_2$
c " $+ \text{CuCl}_2$	h " $+ \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
d " $+ \text{NaCl}$	i " $+ \text{Cr}_2\text{O}_3$
e " $+ \text{KCl}$	j " $+ \text{K}_2\text{CrO}_4$

れら塩化物を 20% 添加した混合系の示差熱分析を Fig. 9 に示す。 FeCl_3 、及び CuCl_2 は低温分解を促進し、第二段の反応は全く行なわれず、 CaCl_2 , MgCl_2 は第一段と第二段の中間 340~350°C で発熱分解を行ない。第二段の高温分解を促進し、 KCl , NaCl は分解を促進する性質は余り認め難い。Cr 塩では Cr_2O_3 の促進性が極めて大きく、 NH_4ClO_4 の転移後直ちに発火反応を行ない、 NH_4ClO_4 は約 140°C 低温で分解を行なう。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 は Cr_2O_3 に比較するとその促進性はやや劣り 300°C で熱分解が終る。 FeCl_3 、等は CuCl_2 酸性塩化物であつて、生成される HCl (H_2O 分の存在のもとで) の作用、乃至は複分解に依つて生成されるこれら金属の過塩素酸塩の分解のいづれかに依るものであるが、 NH_4ClO_4 と HCl とは反応せず、又 KCl との混合では 300~350°C の吸熱は、 KClO_4 の転移であり、G. F. Smith や V. R. Hardy⁷⁾ は種々な金属の炭酸塩或は酸化物と NH_4ClO_4 を固体で加熱、反応させて、それら金属の過塩素酸塩を生成していることから、上記塩類の作用は、混合接触部分に於ける複分解による金属過塩素酸塩の部分生成により分解促進性を示すものと考えられる。金属の過塩素酸塩は、Cl 原子は O 原子に対して陽性となるが、金属イオンの荷電及びイオン半径により、Cl-O 結合のイオン結合性は減少し共有結合性を増す。従つて加熱を受ければ、この bond 間はその共有結合性を増すに従い比較的容易に切断されその熱分解性は増大する。以上は Fajans⁸⁾ の思考であるが前述の添加金属塩のイオン半径と NH_4ClO_4 と添加金属塩混合物との熱分

Table 2. Ionic Radius and Decomposition Temperature

Ionic Radius (Å) of metals	Thermal decomposition Temperature (°C)
None	412
FeCl ₃ (0.67)	277
CuCl ₂ (0.72)	292
MgCl ₂ (0.75)	354
CaCl ₂ (1.00)	361
NaCl (1.00)	397
KCl (1.33)	400
K ₂ Cr ₂ O ₇ (Cr ⁺⁶ 0.35)	298
K ₂ CrO ₄ (Cr ⁺⁶ 0.35)	300
Cr ₂ O ₃ (Cr ⁺³ 0.70)	272

解温度とを Table. 2 に示す。

この表から塩化物は大体そのイオン半径が小になれば混合系の分解温度は低温側に進み分解は促進される。Cr 塩に就ては K₂Cr₂O₇ は K₂O · (CrO₃)₂, K₂CrO₄ は K₂O · CrO₃ の如く考えた場合 K₂O の作用が一つ考えられる故これを考慮に入れて更に検討することが必要であろう。以上添加塩の作用は複分解による金属過塩素酸塩の生成を考え、それによる分解促進性を考えることが妥当であろう。

(4) 熱分解速度式及び見掛けの活性化 Energy

NH₄ClO₄ は前述の如く 2 段発熱反応を行なうので、両段階の機能的差異を検討するため減量-時間関係 (温度一定) よりその速度式を求める。

Fig. 10 及び Fig. 11 に低温及び高温に於ける分解率、速度式、 $\log k \sim \frac{1}{T}$ との関係を示す。反応次数は速度式を自触性のないものとして $\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n$ より $\log \frac{dx}{dt} \sim \log(1-x)$ の関係を求め、この直線の傾斜より n を求めて反応次数とする。Fig. 10 では速度式は $\frac{dx}{dt} = k(1-x)$ によく適合して一次反応となりその活性化 Energy は 21.5kcal/mole である。

Fig. 11 では速度式は $\frac{dx}{dt} = k(1-x)^{1/2}$ によく適合して 1/2 次反応となりその活性化 Energy は 35.7kcal/mole である。

一般に Solid→Solid+gas 或は Solid→gas に変化する反応の減量を測定し、それより速度式を求める際には (1) 固体の分解反応 (2) 気体生成物の固相内拡散 (3) 気体生成物の固相よりの離脱 (気相への拡散) の三つの反応が考えられる。(初期反応が気相との反応によって生じられる系では更に、固相への気相の吸着、固相と気相との化学反応の段階が加わる。) このうち速度の最も遅いものが律速段階となり、この過程の活

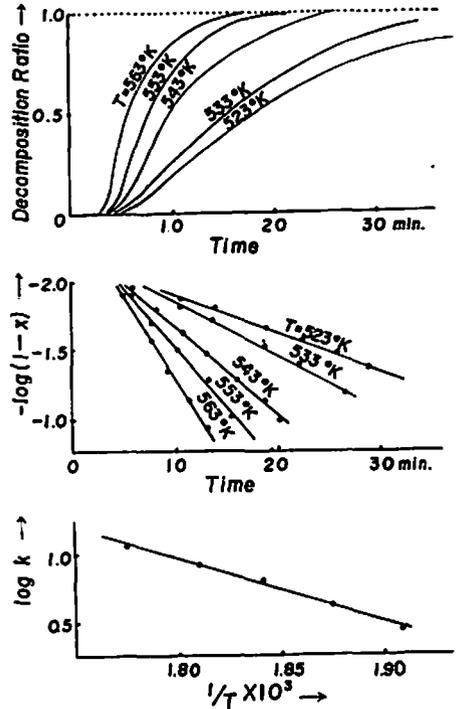


Fig. 10 Isothermal Decomposition and calculation of activation energy at low temperature

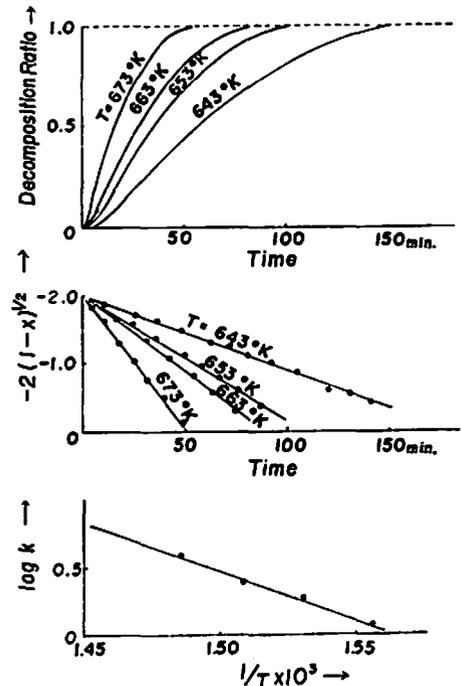


Fig. 11 Isothermal decomposition and calculation of activation energy at high temperature

性化 Energy が算出されるのである。

そこで NH_4ClO_4 の分解の律速段階を検討する為、示差熱分析法を用いて、試料の加熱速変化に対するその発熱最高温度の変化を測定し、これによつて固相発熱分解の活性化 Energy を求める Kissinger の式⁹⁾ $\frac{d(\ln \phi \cdot T_m^{-2})}{dT_m^{-1}} = -\frac{E}{R}$ (ϕ : 温度上昇速度 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, T_m : 発熱最高温度 $^{\circ}\text{C}$) を用いて活性化 Energy を求めると Fig. 12 の如く、 $\ln \phi \cdot T_m^{-2} \sim T_m^{-1}$ とは直線関係を示し、この傾斜より活性化 Energy を求め、この値と熱分解法による値とを S_2 に就て比較すると Table 3 となる。

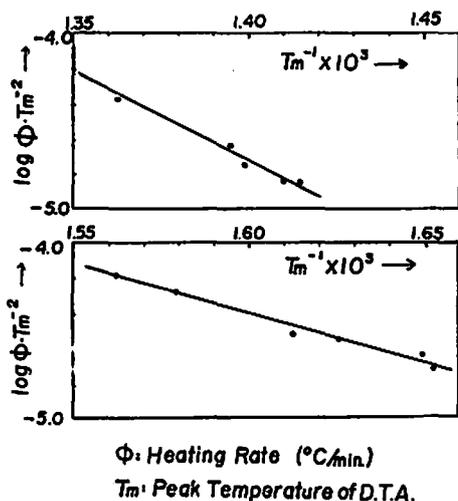


Fig. 12 Calculation of activation energy from Kissinger's equation

Table 3. Activation Energy according to Kissinger's method and thermal decomposition method

	low temperature decomposition	high temperature decomposition
thermal decomposition method	21.5kcal/mol	49.4kcal/mol
Kissinger's method	22.0kcal/mol	46.7kcal/mol

この結果、両法の値は殆んど一致し、減量より求めた活性化 Energy は NH_4ClO_4 固体自体の発熱分解の段階を律速として求めたものであつて、 NH_4ClO_4 の熱分解反応は、自体の発熱分解が律速の反応であることがわかる。

次に各粒径別による活性化 Energy を Table 4 に示す。

Galvey & Jacobs¹⁰⁾ は物理的な粒度変化等による活性化 Energy は 17~30kcal の間にあり、Glasner

Table 4. Activation energy of various grain sizes.

Sample	Activation energy kcal/mol	
	low temperature decomposition	high temperature decomposition
S_2	21.5	46.7
S_3	21.5	35.7
S_4	23.3	31.0

& Makovsky¹¹⁾ は 28~31kcal の値を示しているが、これらの結果と比較的よく一致した値が得られてしる。

この結果低温分解は粒子径によらず一定であるが、高温分解は粒子径が大きいく程、活性化 Energy は大であることが認められる。低温分解の Energy が一定であることは、粉碎の機械的 Energy を受ける際に結晶内に生成される欠陥或は歪によつて生ずる不整部分の NH_4ClO_4 の分解が生ずるに必要な Energy は一定であると考えられ、高温での Energy 変化が大きいは、不整 NH_4ClO_4 部分の消失により残存した整 NH_4ClO_4 はその表面より分解し、従つて単位体積当りの表面積にその分解速度は比例して大きくなり、粒径の小なものは表面 Energy が大となるので活性化 Energy は小となる傾向を示すのであろう。

(5) 発火反応

以上の実験は比較的低温に於ける熱分解に就て考察したのであるが、次に高温 400°C 以上に於ける発火反応と粒径との関係を求める。

(5.1) 発火に到る熱的变化

石炭試料管に NH_4ClO_4 を 0.5gr 採取し、これに熱電対を挿入して、一定温度 (410°C 及び 480°C) に保つた電気炉中に入れ、試料の温度上昇と時間との関係を求め、又比較物質として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.5gr を用い、同一方法で温度を上昇せしめ、これらの試料の温度変化と時間との関係を Fig. 13 に示す。 S_2 , S_3 等の粒径の大きなものは 410°C に於ては発火を示さないが S_3 は発火し、又炉温 480°C では S_3 は 90sec で 380°C で発火するのに対し、 S_3 は 190sec, S_2 は 220sec で両者共 500°C に於て発火する。即ち粒径が小になるに従い低温で発火し、 NH_4ClO_4 自体の発火温度は外温の変化によらず一定であるが、粒径が大となるとその発火性は外温により大きく影響を受け、発火前に部分的な発熱分解により NH_4ClO_4 自体の自己加熱が生じ、系の温度上昇により発火すると認められる。 $240\sim 260^{\circ}\text{C}$ に於て試料温度曲線が折れるのは NH_4ClO_4 の転移による吸熱が生じている為である。

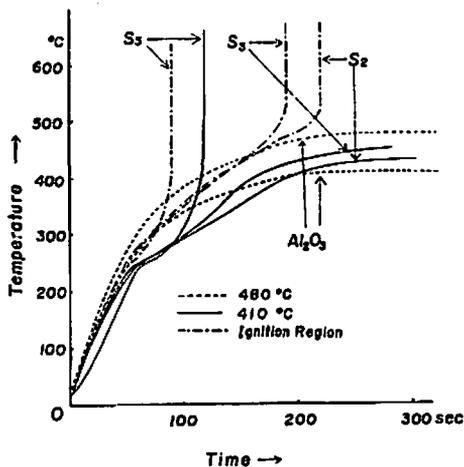


Fig. 13 Temperature rising of NH_4ClO_4 in heating furnace.

(5. 2) 発火点試験

粒径により発火温度及び発火に到る時間が相異なるので、粒径の発火待時間と温度との関係を Krupp 法で測定した。試料は 0.05gr を採り、粒状のまま一定温度に加熱した石英管中に投入し、管底より炎が発生する時間を待時間とした。結果を Fig. 14 に示す。こ

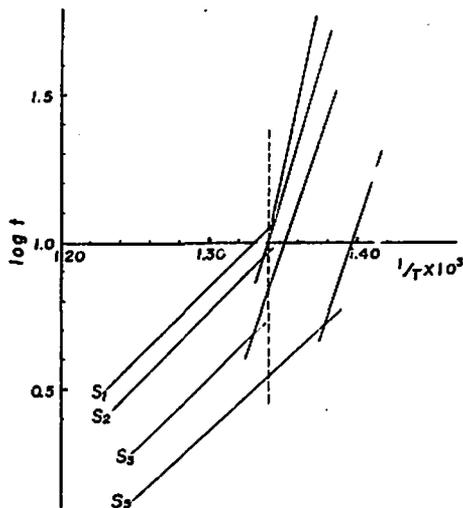


Fig. 14 Relations between $\log t$ and $1/T$

の結果 450°C 付近で直線は折れ、高温 (450°C) 以上と低温 (450°C 以下) でその活性化 Energy が相異なる。熱分解と相異し、粒径による変化は殆んどなくいづれの粒径の直線も平行である。低温の活性化 Energy は 68.6kcal/mole で高温では 23.0kcal/mole である。低温の活性化 Energy が大きいのは、 NH_4ClO_4 昇華が

固相分解よりも急激に生ずるためその昇華 Energy が大きく関与するためである。又熱分解の Energy と相異なるのは発火反応過程が律速である。

450°C 付近での折点は Ardon, Powling, Smith¹²⁾ によれば、 NH_4ClO_4 の炎の温度は大気中では $450 \pm 30^\circ\text{C}$ であつて、 NH_4ClO_4 の表面燃焼温度がこの領域であると考えられ、これ以下の温度に於て昇華が律速的に作用し、これ以上の温度では NH_4ClO_4 の発火反応が律速となり表面火焰温度を維持するようになれば、発火は容易に行なわれるものと考えられる。

(III) 結論

以上の実験結果より次の結論が導かれる。

(1) NH_4ClO_4 の熱分解反応は NH_4ClO_4 の粒径の影響を受ける。第一段の低温分解は粒径の影響を受けることが比較的すくないが、第二段の高温分解は粒径が小さくなるに従いその分解速度は大となる。

(2) NH_4ClO_4 の第一段反応は外界の雰囲気の影響を受けることはすくないが、第二段は大きな影響を受け、不活性の He 気流中では発熱が生ぜず、又酸素分圧に比例し、分圧が大なるに従い、発熱は低温で生じ、その分解速度も大となる。

(3) 減圧になるに従い第一段反応はその分解速度が大となるが、第二段の反応開始温度は高温側につれ分解の最高温度も高温側につれる。

(4) NH_4ClO_4 の第一段反応は外的な機械的 Energy の蓄積による歪部、或は X 線、紫外線の照射により NH_4ClO_4 中に生成される結晶欠陥部分の分解によるものであるが、この結晶不整部分は加熱によつて結晶内に発達せず、所謂核の生長による分解の自蝕性は考えられない。

(5) NH_4ClO_4 の熱分解乃至は発火反応では ClO_2 ガスが生成し、この ClO_2 ガスの酸化性或は自体の爆発分解を考える必要がある。

(6) NH_4ClO_4 の分解を促進する塩化物では、イオン荷数が高く、イオン半径の小さな陽イオンを含むものが効果的で、 NH_4ClO_4 はこれら塩化物と複分解により、金属過塩素酸塩を生成し、これが急激分解を行ない、分解促進効果が現れる。

(7) NH_4ClO_4 の減量による速度式は、低温では一次反応、高温では $1/2$ 次反応であつて、その律速過程はいづれも NH_4ClO_4 自体の発熱分解であり、その活性化 Energy は低温では粒径による影響を受けないが、高温では粒径の影響を受け、粒径が小になるに従い活性化 Energy も小になる。

(8) 発火反応は熱分解反応とは律速を異にし、450°C 付近を境にして、その律速過程が相異し、450°C 以下では昇華が律速となり、450°C 以上では気相発火

反応が律速となる。450°C 附近は NH_4ClO_4 自体の表面燃焼を生ぜしめる温度であろう。

終りに本実験に就て御教示賜った九州工大吉田教授に心から感謝致します。尚本実験の一部は文部省科学研究費により行なつたもので併せて謝意を表します。

文 献

- 1) 例えば 伊東 成 (火協 23, 3 (1962))
- 2) J. A. Hedvall; Zeit Anorg. Chem. 240, 15(1938)
- 3) L. L. Bircumshaw; Proc. Roy Soc. A227, 228 (1955)
- 4) Schultz & Dekker; "Combustion Processes" 530 (1956)
- 5) Freeman & Anderson; Chem. Eng. News. 30, 40 (1961)
- 6) J. C. Shumacher; "Perchlorates, Their Properties, Manufacture and uses 33 (1960)
- 7) V. R. Hardy; Zeit morg. allgem. chem. 223, 1 (1935)
- 8) K. Fajans; Naturwiss, 11, 165 (1923)
- 9) H. E. Kissinger; Anal chem. 29, 1702 (1957)
- 10) Galwey A. K. & Jacobs; Proc. Roy. Soc. A254, 455 (1960)
- 11) Glasner, A & Makovsky, A.; J. C. S. 1606 (1954)
- 12) E. A. Ardon, J. Powling & W. A. W. Smith; Comb and flames, 6, 21 (1962)

Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

H. Osada and E. Sakamoto

The thermal decomposition of ammonium perchlorate was studied by means of differential thermal analysis, X-ray diffraction method, gaschromatography etc. Ammonium perchlorate decomposes exothermally at two steps. After transition, the first decomposition occurs at about 300°C, and the second step decomposition occurs at about 400°C.

The thermal decomposition rates of ammonium perchlorate are affected by its grain sizes and its surrounding atmosphere. The smaller its sizes are, the faster decomposes the second step. In He gas, the second step decomposition disappears, but O_2 gas accelerates this step. The grain sizes of ammonium perchlorate have no effect on the first decomposition but its decomposition rate increases in a vacuum.

The first step decomposition is accelerated by irradiating with X-ray and ultra violet ray, but on the contrary, the second step tends to disappear. These irradiations make the lattice defects on the surfaces of ammonium perchlorate, and disordered ammonium perchlorate decomposes rapidly.

In the processes of thermal decomposition or ignition, ClO_2 gas which is strong oxidant and decomposes explosively at high temperature, evolves.

By the addition of metallic chlorides, potassium chromate, and potassium perchromate as the impurities, the decomposition rate of ammonium perchlorate is accelerated. The smaller their ionic radius and the larger their positive charges of impurities are, the more remarkable their effects of acceleration are.

The rate equation calculated with the isothermal decomposition reaction curves, is first order reaction at low temperature, and one half order reaction at high temperature. Activation energy of the first step is about 22kcal/mol, but that of the second step decreases in proportion to its grain sizes. S_2 (80μ) is 47kcal/mol, S_3 (56μ) is 35.7kcal/mol, and S_4 (28μ) is 31.0kcal/mol.

Ignition reaction of ammonium perchlorate at about 450°C is surface burning reaction. (Kyushu Institute of Technology, Tobata, Kitakyushu city)