

タングステン—過塩素酸カリウム—クロム酸 バリウム系延時薬の熱反応性

中村英嗣*, 大和武彦*, 原 泰毅*, 長田英世*

タングステン粉末は空気中の酸素により 450~650℃ で、過塩素酸カリウムにより 440~550℃ で酸化されて三酸化タングステンになる。過塩素酸カリウムによる酸化は混合割合によって影響され、空気酸化とは異って雰囲気中の酸素圧の低い方がより低温で生起する。クロム酸バリウムによる酸化は 900℃ 以下では生起しない。

タングステン—過塩素酸カリウム混合物にクロム酸バリウムの添加は発火下限温度を上昇させ、10~40wt% 添加の場合では系の燃焼速度は 2.38~39.4mm/sec まで変わり、添加量が増加すると小さくなる。この三成分混合物の熱反応後には塩化カリウムおよびタングステン酸バリウムの生成が認められた。以上の結果からこのタングステン系延時薬の熱反応機構について検討した。

1. 結 言

タングステン (W), モリブデン (Mo), アルミニウム (Al) 等の金属と過塩素酸カリウム (KClO₄) 等の酸化剤とを組み合わせた混合系は、配合組成を変えたり、クロム酸バリウム (BaCrO₄) 等の添加物を加えることにより適度の燃焼速度を付与できるように延時薬として使用されるが、この系の燃焼反応に関する研究は比較的少ない¹⁻⁴⁾。

本研究では W—KClO₄—BaCrO₄ 混合系の燃焼機構を明らかにするために、W 粉末、その KClO₄ や BaCrO₄ との混合系の示差熱分析 (DTA)、熱重量分析 (TG)、発火待試験、燃焼速度の測定、X線回折、X線マイクロアナライザー (XMA) やX線光電子分析 (ESCA) による表面状態の観察および反応生成物の分析を行ない、若干の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

W は日産自動車 (株) から提供されたもので、平均粒径 1.38μ, 2.10μ, 6.40μ, 9.90μ, 純度 99.9% 以上の粉末試料を用いた。

KClO₄ は市販特級試薬 (純度 99.5% 以上) を水溶液から再結晶し、乾燥、粉碎して、105μ (150メッ

シュバス) 以下とした。

BaCrO₄ は市販一級試薬をそのまま、乾燥、粉碎して、105μ 以下として用いた。

2.2 熱分析およびガス分析

熱分析は長計量器製自動微分示差熱天秤 TRDA—H型および自製の装置 (試料容器: 内径 4.5mm, 高さ 20mm, 石英製) を用い、一定昇温速度、一定試料量で行なった。

反応中に発生する酸素ガスはガスクロマトグラフィ—で定量した。

2.3 X線回折

島津製作所製 VD—1型を用い、粉末法によった。加速電圧は 30KV—20mA, Cu—K_α 線を用い、石英を標準物質として空气中、室温で行なった。

2.4 走査型電子顕微鏡および X線マイクロアナライザー

走査型電子顕微鏡は日本電子製 JSM—2型, XMA は JXA—5 型を用い、試料は W, KClO₄, BaCrO₄ を 400kg/cm² の圧力で加圧・成型し、W, W と KClO₄ および W と BaCrO₄ の面を密着させて加熱して調製した。

2.5 X線光電子分析

デュボン製 ESCA 650型を用い、加速電圧 6KV, イオン電流 2μA で、W 試料はそのままおよび電子ビームで5分間エッチングしたものを用いた。

昭和53年10月30日受理

*九州工業大学環境工学科 北九州市戸畑区仙水町1番1号

2.6 発火待試験はおよび燃焼速度の測定

発火待試験は粉末試料を2.4_gのように加圧・成型して、常法により行なった。また試料を投下して60秒間発火しなかった最高の温度をもって発火下限温度とした。

燃焼速度の測定は Fig. 1 に示す装置を用いた。測定は中国化薬(株)に依頼した。

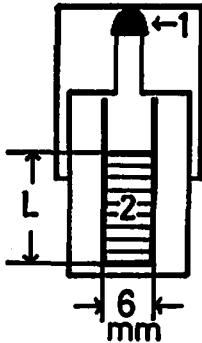


Fig. 1. Experimental apparatus for the measurement of burning time
(1) Primer, (2) Sample

3. 結果

3.1 タングステン粉末の性質

Fig. 2 に平均粒径 2.1 μ および 9.9 μ の試料の走査型電子顕微鏡写真を示す。2.1 μ の試料は 0.3~2.1 μ

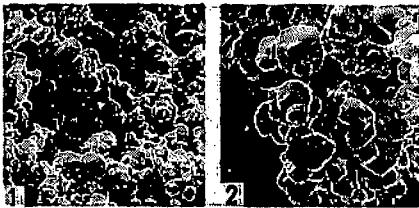


Fig. 2 Scanning electron micrographs of tungsten powder ($\times 3000$)
(1) Grain size; 2.1 μ , (2) 9.9 μ

の、9.9 μ の試料は 1.7~9.9 μ 程度の小粒子が不均一に分散し、さらに一部は凝集して大粒子となっている。

W 粉末の ESCA スペクトルを Fig. 3 に示す。(A) では 30~35eV でのタングステン金属の 4f 電子の結合エネルギーに相当するピークおよび少しシフトした 35~40eV でのタングステン酸化物に相当するピークが認められ、この酸化物に対応するピークは粒径とともに増大する。(B)は酸素の 1S 電子に相当するピークで、試料表面での酸素の存在が確認でき、電子ビーム

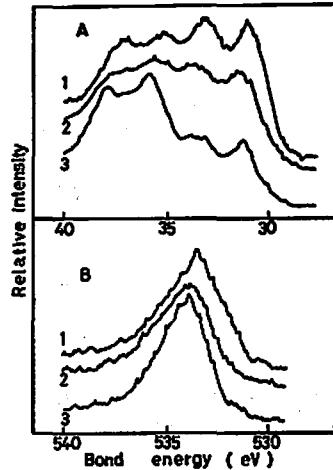


Fig. 3 Tungsten 4f (A) and oxygen 1s (B) photoelectron spectra of tungsten powder

(1) Grain size; 2.1 μ , (2) 6.4 μ , (3) 9.9 μ

によるエッチングで表面を削った試料の ESCA スペクトルではタングステン酸化物および酸素に対応するピークの高さが減少すること、後述する粉末試料の X 線回折図にはタングステン金属のみで、酸化物による回折線は認められないことなどから、この酸化物層の厚みは数 10 \AA 以内と推定される。

3.2 示差熱分析

3.2.1 タングステン粉末の示差熱分析

Fig. 4 に種々の粒径の W 粉末の空気中での、Fig. 5 に 2.1 μ 試料の種々の雰囲気中での DTA の結果を示す。粒径が 2.1 μ の試料は 450~650 $^{\circ}\text{C}$ で発熱反応を生じ、空気中の酸素で酸化される。この酸化反応の開始温度は粒径が増大するにつれて高温側にずれ、9.9 μ の試料では 2.1 μ に比較して 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上高温側にある。

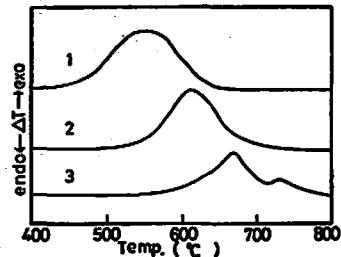


Fig. 4 DTA curves of tungsten powder in air Sample weight; 20mg, $dT/dt=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

(1) Grain size; 2.1 μ , (2) 6.4 μ , (3) 9.9 μ

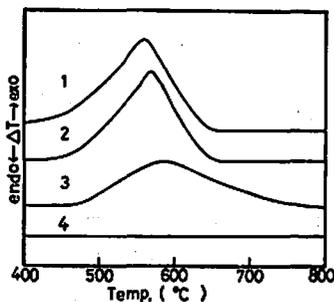


Fig. 5 DTA curves of tungsten powder
Sample weight; 30mg (grain size 2.1 μ),
dT/dt=10°C/min,
(1) in O₂, (2) in air, (3) in 9mm Hg air,
(4) in N₂

雰囲気を変えて酸素、空気、9mmHg 減圧と変えた場合には、酸素圧の低い方が反応開始温度およびピーク温度ともに高かった。800°Cまで加熱後のTGから、重量増加は初期重量の25.5%で、これは(1)式に示される気相酸素による酸化反応を仮定した場合の重量増加と良く一致した。後述するX線回折からも加熱後の反応生成物は三酸化タングステン(WO₃)のみで、結局酸化反応として(1)式の生起を確認した。



また生成したWO₃のTGでは1180°C付近から昇華による重量減少が認められた。

3.2.2 W, KClO₄, BaCrO₄ を含む混合系の示差熱分析

Fig. 6に粒径2.1 μ のW粉末(以後ことわらない限り、粒径2.1 μ の試料についての結果とする)とKClO₄混合系のDTA曲線を示し、Fig. 7にピーク温度と混合組成の関係を示す。DTAの結果はKClO₄との混合系ではW過剰の場合を除いては、W単独の気相酸化反応とは異なって、酸素圧の低い方が低温で反応が生起する傾向にある。空気および窒素雰囲気中でもW単独の気相酸素による酸化反応より低温で反応するが、反応温度は混合割合によって変化する。いずれの雰囲気中の場合もピーク温度—組成曲線は下に凸で、混合物中のWのモル分率N_wが0.5~0.6で最小値を示し、窒素中およびここには記していないが減圧中などのより酸素圧の低い方がこのピーク温度におよぼす組成の効果は大きかった。Wの粒径が大きくなると反応温度は上昇し、反応性は低下するが、3.2.1のWの空気酸化の場合よりもこの粒径効果は小さかった。

混合物中のWとKClO₄のモルで表示した組成比

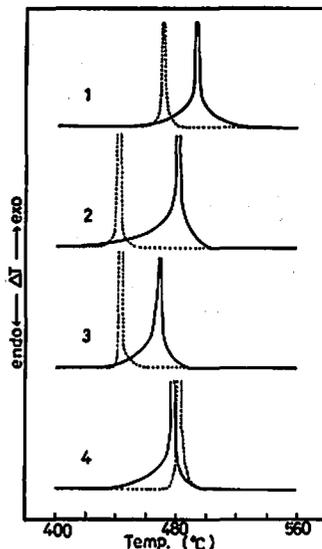


Fig. 6 DTA curves of tungsten and potassium perchlorate mixtures
Sample weight; 20mg of tungsten(2.1 μ),
dT/dt=10°C/min,
(1) W : KClO₄=1 : 5 (mole ratio), (2) 1 : 2,
(3) 1 : 1, (4) 2 : 1

.....; in N₂, —; in air

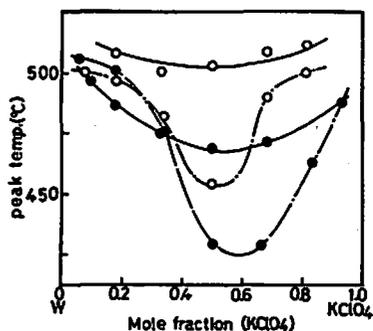


Fig. 7 Plots of DTA peak temperature against the composition of mixtures tungsten-potassium perchlorate

●; tungsten 2.1 μ , ○; 9.9 μ
—; in air, - - -; in N₂

N_w : N_{KClO₄} を2 : 1とし、雰囲気中の圧力(従って酸素圧)を変化させた場合には、DTA曲線のピーク温度は圧力とともに高くなり、ピーク温度が440~480°C間ではFig. 8に示すような直線関係が成立した。

WにBaCrO₄を添加した場合の窒素雰囲気中でのDTA曲線では900°Cまでは熱変化は認められず、

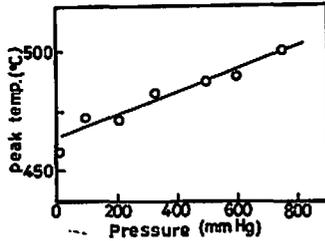


Fig. 8 Plots of DTA peak temperature against pressure

Sample; 30mg of the mixture(W : KClO₄ = 2 : 1)

後述するX線回折の結果と考え併せると、BaCrO₄によるWの酸化はこの温度以下では生じない。次にWの空気酸化に対するBaCrO₄添加の影響を種々の組成の混合物を空気雰囲気下でDTAを行なうことにより検討した。いずれの組成の混合物もW単独の場合よりも反応性は悪く、添加量が増加すると反応開始温度およびピーク温度とも高温側に移行し、BaCrO₄の反応抑制効果が認められた。

W-KClO₄混合物にBaCrO₄を添加した場合のDTAから、この系ではBaCrO₄を添加しない場合に比較して反応開始温度は若干低下するが、ピーク温度はむしろ上昇する。Fig. 9に混合系の窒素雰囲気中のDTAの結果からピーク温度と混合組成の関係を示した。いずれの場合もN_wが0.5~0.6付近で

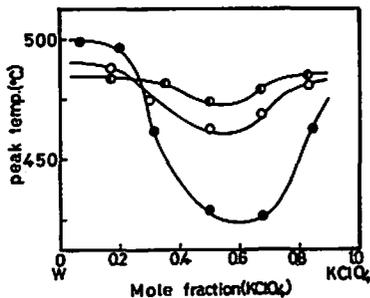


Fig. 9 Plots of DTA peak temperature against the composition of mixtures in N₂

Amount of BaCrO₄ added to W-KClO₄ mixture (wt %)

●; 0, ○; 10, ◐; 40

ピーク温度は最低を示し、N_wが0.7以下ではBaCrO₄の添加量が増加するとピーク温度は高くなって反応性は悪くなることが推測される。

WとKClO₄のモル比で1:2の混合物を反応させた場合のガス分析から、440~550°CではKClO₄中の酸素はその99%がWの酸化に消費され、約1%が酸素ガスとして放出され、この酸素発生温度はBaCrO₄を添加した場合低下した。

3.3 X線回折

W-KClO₄-BaCrO₄混合物の燃焼後の試料のX線回折の結果から、系にはKCl, W, タングステン酸バリウム (BaWO₄) およびクロム化合物によると思われる回折線が確認された。この系の反応過程を検討するために、W単独およびWと添加物の熱反応の前後のX線回折を行ない、その結果をFig. 10に示す。

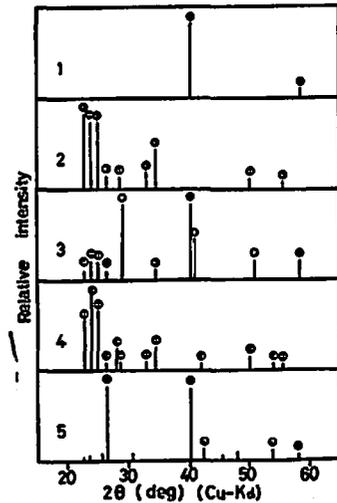


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of tungsten and its reaction products with potassium perchlorate or barium chromate

- (1) W at room temp., (2) W in air at 600°C, (3) W-KClO₄ in N₂ at 600°C, (4) W-BaCrO₄ in air at 900°C, (5) W-BaCrO₄ in N₂ at 900°C
 ●; W, ○; WO₃, ◐; KCl, ◑; BaCrO₄, ◒; BaWO₄

W粉末表面には酸化層が生成していることはESCAによって認められているが、X線回折の精度からW粉末のX線回折図には酸化物に相当する回折線は認められない。空气中でWを600°Cで1時間加熱すると、Wは酸化されてWO₃の回折図が得られる。窒素中で600°Cで1時間加熱しても変化は認められないが、窒素中でKClO₄と加熱した場合には空气中での酸化よりも低温で反応は生じ、WO₃とKClを生成する。

W と BaCrO₄ を 600℃, 1 時間窒素中で加熱しても酸化反応は生じしない。反応温度を上げて 900℃, 1 時間加熱すると, 空気中では W の空気酸化により WO₃ が生成し, 窒素中では BaCrO₄ による酸化反応の結果 BaWO₄ が生成する。

以上の結果からこの三成分系の熱反応過程を類推すると, 初期の主反応は



で示される酸化反応である。BaCrO₄ は酸化反応が進行して系の温度が上昇すると初期反応で生成した WO₃ (または W) と反応して BaWO₄ を生成して酸化反応の急激な進行を抑制すると考えられるが, クロム化合物の同定ができなかったのでその生成過程の詳細は明らかでない。

3.4 発火待試験および燃焼速度の測定

W-KClO₄ 混合系の発火下限温度は空気中で 390℃, 窒素中で 378℃, 1mmHg 減圧下で 360℃ であり, 混合組成によっても変化した。KClO₄ 量が多くなるといずれの雰囲気中でも一度発火反応が終了し, 再び発火反応が生ずる。発火下限温度と雰囲気や混合比との関係は 3.2 での DTA のピーク温度とそれとの関係とはほぼ同様の結果が得られた。発火待試験から得られた活性化エネルギーは空気中および窒素中で共に 11~17kcal/mol で, 1mmHg 減圧下で 12~14 kcal/mol とほぼ一定であり, 燃焼反応機構の類似が示唆される。

W-KClO₄ 混合物に BaCrO₄ を 10wt% 添加した場合の発火下限温度と組成との関係を Fig. 11 に示す。BaCrO₄ の添加は発火下限温度を上昇させ, 添加しない場合のような激しい燃焼は生じしない。同様の結果は窒素中および減圧下でも得られた。しかし発火

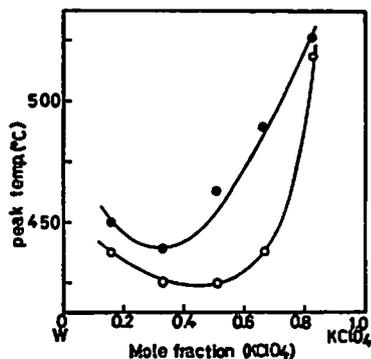


Fig. 11 Plots of ignition temperature of tungsten delay composition in air

○; Mixture of W-KClO₄
●; Mixture of W-KClO₄-BaCrO₄(10 wt %)

待試験から得られた活性化エネルギーは空気中で 12~14kcal/mol, 1mmHg 減圧下で 14~17kcal/mol と無添加の場合とほとんど変化なかった。

Table 1 は W-KClO₄ 混合物に BaCrO₄ を 10~40wt% 添加した場合の燃焼速度の測定結果で, 第 7 列に試料 1mm 燃焼するに要する時間を示している。Fig. 12 には Table 1 の結果から求めた混合組成と燃焼速度との関係を, W : KClO₄ : BaCrO₄ = 6 : 2 : 2 (重

Table 1 Burning time

No.	W	KClO ₄	BaCrO ₄	L(mm)	sec	sec/mm
1	75	5	20	12.2	0.413	0.0338
2	70	10	20	12.7	0.344	0.0270
3	60	20	20	14.1	0.358	0.0254
4	55	5	40	13.0	0.899	0.0692
5	50	10	40	13.0	0.815	0.0629
6	40	20	40	13.9	0.924	0.0665
7	35	5	60	12.5	2.359	0.1887
8	30	10	60	12.1	2.487	0.2055
9	20	20	60	12.2	5.120	0.4196

* average of five measurements

Grain size : W ; 1.38μ, KClO₄ and BaCrO₄ ; 200mesh pass

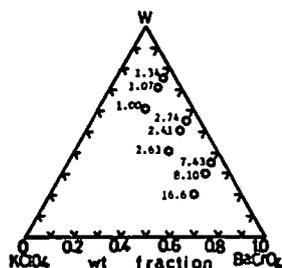


Fig. 12 Triangular diagram of relative burning rate

Standard ; 0.0253 sec/mm = 1.0 (W : KClO₄ : BaCrO₄ = 60 : 20 : 20)

量比) の組成の燃速を基準として, 各組成の相対的な燃速を三角図上に表わした。KClO₄ 含有量と燃焼速度との関係ははっきりしないが, BaCrO₄ 添加によって 2.38~39.4mm/sec まで燃速を変えることができ, 添加量が増加すると系の燃焼速度は小さくなる。

3.5 X 線マイクロアナライザーによる反応界面の検討

KClO₄ と W 粉末とを錠劑成型器で加圧成型してタブレット状にし, 試料を 530℃, 窒素中で加熱した時

の W 側の反応界面での W の濃度分布を XMA により検討した。界面での W 濃度分布は時間とともに減少し、界面から測った拡散層の厚みは30分で約 30 μ 、180分で60 μ となり、以後はほとんど変化せず、W 表面には肉眼で KCl の付着が観測された。W のみをペレット状にして 400 $^{\circ}$ C、30分間空気酸化した場合には空気との接触面には 60 μ 程度の酸化層が認められた。W と BaCrO₄ とを反応させた場合には、界面付近の相互拡散は高温にならなると生ぜず、窒素中、900 $^{\circ}$ C での実験では W 側へのクロムの拡散および BaCrO₄ 側への W の拡散が生じ、反応界面には緑色のクロム化合物の遊離が認められた。

4. 考 察

4.1 タングステンの空気酸化

W の粉末を酸素雰囲気下で加熱すると、低温では WO₃ が生成するが、900 $^{\circ}$ C 以上の高温では生成した酸化物の気化も同時に進行し、この酸化反応は試料として用いた W の量、表面状態、結晶状態、形状、還元条件等の調製方法、雰囲気中の酸素圧、加熱源の種類などによりその温度や速度が大きく影響されることが多くの研究者によって報告されている³⁻⁷⁾。

本実験では WO₃ の生成温度は W 粉末の粒径が小さいほど低く、2.1 μ で 450 $^{\circ}$ C、6.4 μ で 520 $^{\circ}$ C、9.9 μ で 570 $^{\circ}$ C であった。ESCA スペクトルからいづれの粒径の試料も表面は数 10 \AA 程度の WO₃ の酸化皮膜におおわれて、粒径が大きいほどこの皮膜は厚い。これらの結果と DTA のピーク温度および反応開始温度が雰囲気中の酸素圧に依存することを考え併せると、酸化反応は W の表面酸化層を拡散してくる気相酸素と W との反応により生じ、この酸化層が酸素の拡散を防ぎ、反応を抑制すると考えられる。

4.2 過塩素酸カリウムによるタングステンの酸化

不活性ガス雰囲気中で反応させた場合の XMA および光学顕微鏡観察による反応界面の検討から、この酸化反応では W 側に酸素の拡散が認められ、酸素の拡散層の厚みは 60 μ 程度であり、KClO₄ 側には KCl の生成が認められた。DTA や発火待時間の測定から、W の空気酸化の場合と同様に反応速度は試料粒径に依存した。従って W の KClO₄ による酸化反応は W 粒子表面に生成する酸化層を拡散してくる KClO₄ の酸素によって進行すると推測できる。

しかし W の気相酸化とは異なり、窒素雰囲気中の方が空気中よりも反応速度が大きく、空気中で、圧力が 1~760mmHg. では反応速度は圧力が小さくなると大きくなった。さらに反応中に W に捕捉されない少

量の酸素ガスの発生も認められた。

KClO₄ 単独の熱分解については多くの研究があり、その速度は雰囲気中の酸素圧に依存し、また添加する金属酸化物の触媒効果が報告されているが、本実験でも WO₃ は KClO₄ の分解温度を約 100 $^{\circ}$ C 低下させた。以上の結果からこの酸化反応は、(1) WO₃ (W 表面に存在する) と KClO₄ との触媒反応によって、KClO₄ 中の酸素が移動し易くなって、(2) KClO₄ より酸素の遊離が生じ、(3) この酸素が WO₃ 層を通して拡散して、(4) W と反応する過程を進むものと考えられる。

4.3 タングステン—過塩素酸カリウム—クロム酸バリウム混合系の反応

DTA の結果から W の BaCrO₄ による酸化反応は生じせず、KClO₄ での酸化は 400~500 $^{\circ}$ C で生じする。また W—KClO₄ 混合物に BaCrO₄ を添加すると、KClO₄ の割合が少ない場合を除くと、混合系の反応開始温度は若干低下するがピーク温度は上昇し、燃焼速度は著しく小さくなることが分った。従ってこの系では W の KClO₄ による酸化が主反応であり、BaCrO₄ や生成した WO₃ は KClO₄ の分解を促進して反応開始を容易にするが、酸化反応が進行して系の温度が上昇すると BaWO₄ 等の安定な化合物が W 表面上に生成して反応はむしろ抑制される。W と KClO₄ との混合物を延焼薬として用いる場合は BaCrO₄ の添加は系の燃焼の主反応を抑制し、適度な燃速をこの系に付与するものと考えられる。

文 献

- 1) 永石俊幸, 岡本優, 金田武臣, 松本勝, 吉永俊一, 工業火薬協会誌, 38 (No. 2), 65 (1977)
- 2) 稲田秀三, 柴田亮男, 工業火薬協会昭和50年度秋季研究発表会講演要旨集, p19 (1975)
- 3) Comyn, R. H. and R. E. McIntire, Doc. N63-20944, 14pp (1963); Chem. Abstr., 60 (1964), N 8406
- 4) Lykashenya, G. R. and A. L. Podgrebenkov, Zh. Fiz. Khim., 35, 2784 (1962); Chem. Abstr., 58 (1963), 7404h
- 5) Mellor, J. W., "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Longmans, Green and Co. Ltd London, Vol XI, p729 (1966)
- 6) Gulbrausene, E. A. and K. F. Andrew, J. Elektrochem. Soc., 107, 619 (1962)
- 7) Parkins, R. A. and D. D. Crooks, J. Metals, 13, 490 (1961)

The thermal reactivity of tungsten-potassium perchlorate-barium chromate delay composition

by Hidetsugu Nakamura*, Takehiko Yamato*,
Yasutake Hara* and Hideyo Osada*

Tungsten powder is oxidized to form tungsten trioxide at the temperature range 450–650°C by oxygen in the air and at 440–500°C by potassium perchlorate. In the oxidation by potassium perchlorate the composition of the mixture have a significant effect upon the oxidation temperature and contrary to the oxidation by oxygen the lower the pressure of oxygen, the lower the temperature at which the oxidation commences. The oxidation by barium chromate does not occurred at lower than 900°C.

Addition of barium chromate to the tungsten-potassium perchlorate mixture enhances the ignition temperature and varying the amount of barium chromate added to the mixture from 10 wt% to 40 wt%, the burning rate changes from 2.38 to 39.4mm/sec and the smaller the content of barium chromate, the larger the burning rate. The main reaction products for this mixture are potassium chloride and barium tungstate. From the above results the mechanisms of the thermal reaction about this tungsten delay composition were discussed.

(*Department of Environmental Science, Kyushu Institute of Technology ;
Sensui-machi, Tobata-ku, Kitakyusyu-shi, Japan)
